

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

Julio Cesar Camilo Albornoz Diaz

Influência da Adição de $BaTiO_3$ nas Propriedades Estruturais, Elétricas e Anelásticas de Cerâmicas Piezoelétricas de $Bi_{0,5}Na_{0,5}TiO_3 - BaTiO_3$

São Carlos - SP
Agosto/2014

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

Julio Cesar Camilo Albornoz Diaz

Influência da Adição de $BaTiO_3$ nas Propriedades Estruturais, Elétricas e Anelásticas de Cerâmicas Piezoelétricas de $Bi_{0,5}Na_{0,5}TiO_3 - BaTiO_3$

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. Paulo Sergio da Silva Jr.

São Carlos - SP
Agosto/2014

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

A339ia

Albornoz Diaz, Julio Cesar Camilo.

Influência da adição de $BaTiO_3$ nas propriedades estruturais, elétricas e anelásticas de cerâmicas piezoelétricas de $Bi_{0,5}Na_{0,5}TiO_3-BaTiO_3$ / Julio Cesar Camilo Albornoz Diaz. -- São Carlos : UFSCar, 2014.
95 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2014.

1. Física da matéria condensada. 2. Cerâmicas piezoelétricas. 3. CFM. 4. Anelasticidade. 5. Transição de fase. I. Título.

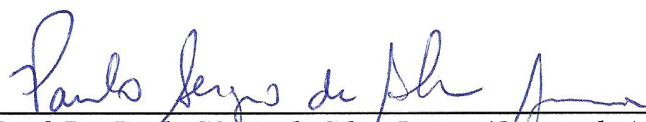
CDD: 530.41 (20ª)

JULIO CESAR CAMILO ALBORNOZ DIAZ

Dissertação de mestrado submetida à Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Física, da Universidade Federal de São Carlos, como requisito parcial para a obtenção do título de mestre em física.

Aprovado em: 07 de agosto de 2014

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Paulo Sérgio da Silva Junior (Orientador)
Universidade Federal de São Carlos - DF



Prof. Dr. Evaristo Alexandre Falcão
Universidade Federal da Grande Dourados – FACET



Prof. Dr. Michel Venet Zambrano
Universidade Federal de São Carlos – DF

*À minha mãe Concepcion
e meus irmãos Carlos, Claudia, Alex e Viviana.*

*...Estudia, y no serás, cuando crecido,
Ni el juguete vulgar de las pasiones,
Ni el esclavo servil de los tiranos...
Elias Calixto Pompa.*

*Hablar de crisis es promoverla,
y callar en la crisis es exaltar el conformismo. En vez de esto, trabajemos duro.
Acabemos de una vez con la única crisis amenazadora:
la tragedia de no querer luchar por superarla.
Albert Einstein.*

Agradecimentos

A todos àqueles que deram a sua contribuição para que esta dissertação fosse realizada, deixo-lhes aqui o meu agradecimento sincero.

À minha mãe, pelas oportunidades dadas, seu apoio e ensinamentos ao longo da minha vida.

Ao Prof. Dr. Paulo Sergio da Silva Jr. pela orientação, confiança e incentivo desde o início deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Michel Venet Zambrano pelas discussões, incentivo e apoio nas medidas elétricas.

Ao Prof. Dr. Ariano De Giovanni Rodrigues pela colaboração com as medidas Raman.

À Profa. Dra. Odila Florêncio por me receber em seu grupo.

Ao Grupo de Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos (GCCMC) do Instituto de Física de São Carlos-USP, em especial ao Prof. Dr. Jean Claude M'Peko, pela disponibilização da sua infraestrutura para realização de parte do processamento das amostras e as medidas por espectroscopia de impedância elétrica.

Aos colegas do Grupo de Metalurgia Física e Espectroscopia Mecânica e “membros honorários”, Paulo Wilmar, Javier, Ricky, Washington, Marco, David, Angelica e estudantes de I.C., pela ajuda oferecida, conversas e momentos de descontração.

Aos técnicos do DF-UFSCar pela ajuda oferecida.

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

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), 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 #2012/08457–7.

E a todos aqueles que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

Resumo

Motivados pelo grande crescimento apresentado na última década nas pesquisas em cerâmicas piezoelétricas livres de chumbo e o fato de alguns sistemas cerâmicos, como os baseados em bismuto, já terem sido identificados como promissores candidatos à substituição do titanato zirconato de chumbo (PZT) em suas atuais aplicações tecnológicas, foi proposto como objetivo deste trabalho, estudar a influência da adição de $BaTiO_3$ (BT) sobre as propriedades estruturais, elétricas e anelásticas exibidas pelo sistema $(1 - x)Bi_{0,5}Na_{0,5}TiO_3 - xBaTiO_3$ (BNT-BT). A caracterização estrutural foi realizada por meio das técnicas de difração de raios-X (DRX) e espectroscopia Raman. Os aspectos morfológico e composicional (qualitativo), tanto dos pós calcinados, quanto das amostras sinterizadas foram estudados mediante microscopia eletrônica de varredura (MEV). O caráter ferroelétrico e dielétrico das composições estudadas foram obtidos por meio da caracterização da histerese ferroelétrica exibida e da técnica de espectroscopia de impedância elétrica, respectivamente. As transições de fase e os possíveis mecanismos de relaxação anelástica foram estudados utilizando a técnica de espectroscopia mecânica. As amostras foram obtidas pelo método de reação de estado sólido, onde foi possível obter composições com $0,00 \leq x \leq 0,08$ com densidades relativas maiores que 95% e sem a presença de fases espúrias ou secundárias. Aos perfis de difração de raios-X para as diferentes composições sinterizadas estudadas foi aplicado o método de refinamento Rietvelt que permitiu a determinação e confirmação das estruturas cristalinas nas amostras em estudo, além da presença de contorno de fase morfotrópico (CFM) para o BNT-BT. Os resultados de DRX foram corroborados por meio dos resultados de espectroscopia Raman. O caráter ferroelétrico das diferentes composições do sistema BNT-BT estudadas foi confirmado. Tanto as transições de fase elétricas, ferroelétrica-antiferroelétrica (F-Af) e antiferroelétrica-paraelétrica (Af-P), quanto as transições estruturais, romboédrica-tetragonal (R-T) e tetragonal-cúbica (T-C), exibidas pelo BNT-BT foram caracterizadas por espectroscopia mecânica (por meio de um analisador dinâmico mecânico(DMA)) e por espectroscopia de impedância elétrica, empregando-se os resultados obtidos na complementação do diagrama de fase elétrico e estrutural deste sistema. Além das transições de fase obtidas, a técnica de espectroscopia mecânica, para composições entre $0,00 \leq x \leq 0,03$, propiciou a observação de um processo de relaxação anelástica complexo que foi associado a interações e mobilidade de diferentes defeitos presentes, que possivelmente contribuem significativamente para um aumento de condutividade nestes materiais, que não haviam sido reportado anteriormente na literatura.

Palavras-chaves: Cerâmicas piezoelétricas livres de chumbo, CFM, anelasticidade, transições de fase.

Abstract

Motivated by the great growth presented in the last decade in research on lead-free piezoelectric ceramics and the fact that some ceramic systems, as those based on bismuth, have been identified as promising candidates to substitute the lead zirconate titanate (PZT) in their present technological applications, was proposed as the objective of this work, study the effect of adding $BaTiO_3$ (BT) on the structural, electrical and anelastic properties exhibit by the system $(1-x)Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3-xBaTiO_3$ (BNT-BT). The structural characterization was performed by the techniques of X-ray diffraction (XRD) and Raman spectroscopy. The morphological and compositional aspects (qualitative), in the calcined powders, and the sintered samples were studied by scanning electron microscopy (SEM). The ferroelectric and dielectric character of the compositions were obtained through characterization of ferroelectric hysteresis exhibit and using the technique of electrical impedance spectroscopy, respectively. Phase transitions and the possible mechanisms of anelastic relaxation were studied by the technique of mechanical spectroscopy. Samples were obtained by the method of solid state reaction, where it was possible to obtain compositions with $0.00 \leq x \leq 0.08$ with relative density greater than 95% and without the presence of spurious or secondary phases. On profiles of X-ray diffraction for the different studied sintered compositions was applied the method of Rietvelt refinement which allow the determination and confirmation of the crystal structures in the samples under study, and the presence of a morphotropic phase boundary (MPB) for the BNT-BT. The XRD results were corroborated by the results of Raman spectroscopy. The ferroelectric nature of the different compositions of BNT-BT system studied was confirmed. Electrical phase transitions (F-Af and Af-P) and structural transitions (R-T and T-C) exhibited by the BNT-BT were characterized by mechanical spectroscopy (using a dynamical mechanical analyzer (DMA)), and by electrical impedance spectroscopy, employing the results in complementing the electrical and structural phase diagram of this system. In addition to the phase transitions obtained, the technique of mechanical spectroscopy for compositions between $0.00 \leq x \leq 0.03$, allowed the observation of a complex process of anelastic relaxation that was associated with interactions and mobility of different defects present, which possibly contribute significantly to an increase of conductivity in these materials, which had not been previously reported in the literature.

Key-words: Lead-free piezoelectric ceramics, MPB, anelasticity, phase transitions.

Lista de Figuras

Figura 1.1 – a) Cella unitária de uma estrutura tipo perovskita. b) Mesma estrutura mas vista a partir dos grupos octaédricos.	19
Figura 1.2 – Curvas de histerese típicas para materiais ferroelétricos e antiferroelétricos.	22
Figura 1.3 – A aplicação de uma tensão oscilatória num sólido real gera uma deformação também oscilatória mas desfasada por um angulo ϕ	23
Figura 1.4 – Relação de fase entre tensão, deformação e módulo de flexibilidade complexo.	24
Figura 1.5 – Polarização espontânea e constante dielétrica em função da temperatura para os diferentes tipos de transição de fase observados em materiais ferroelétricos.	26
Figura 1.6 – Comportamento geral do módulo elástico $C^{(Z)}$ para transições de fase contínuas.	27
Figura 1.7 – Diagrama de fase do BNT-BT.	28
Figura 2.1 – Reflexão especular de um feixe sobre planos paralelos num cristal.	29
Figura 2.2 – Interações mais comuns entre elétrons acelerados com a matéria.	30
Figura 2.3 – Representação esquemática do circuito Sawyer-Tower para a caracterização ferroelétrica.	31
Figura 2.4 – Representação esquemática da técnica de espectroscopia mecânica.	32
Figura 2.5 – Esquema das transições presentes no espalhamento Rayleigh e no espalhamento Raman do tipo Stokes e anti-Stokes.	36
Figura 2.6 – Esquema geral de preparação das amostras.	38
Figura 3.1 – Rampas de calcinação e sinterização utilizadas na preparação das amostras.	40
Figura 3.2 – Formatos das amostras produzidas para cada uma das composições de $(1 - x)BNT - xBT$	40
Figura 3.3 – Padrão de difração da cerâmica de BNT sinterizada junto com o perfil de ajuste pelo método de Rietvelt.	41
Figura 3.4 – Micrografias do BNT calcinado e sinterizado.	42
Figura 3.5 – Espectro Raman obtido para o BNT.	44
Figura 3.6 – Evolução do espectro Raman do BNT como função da temperatura.	45
Figura 3.7 – Comportamento da posição central dos diferentes modos vibracionais no espectro Raman do BNT com o aumento da temperatura.	45
Figura 3.8 – Evolução espectro Raman com o aumento da temperatura, incluindo o <i>soft mode</i> ($SM1$) observado em torno de $37cm^{-1}$ e o modo $A_1(TO_1)$ em torno de $135cm^{-1}$	46

Figura 3.9 – Polarização em função do campo elétrico para o BNT, onde pode-se observar o comportamento ferroelétrico exibido.	47
Figura 3.10–Parte real e imaginária da permissividade dielétrica do BNT como função da temperatura e para diferentes frequências, medida no resfriamento. . . .	49
Figura 3.11–Atrito interno e módulo de armazenamento do BNT como função da temperatura e para diferentes frequências, medida no aquecimento.	50
Figura 3.12–Ajuste tipo Arrhenius para a anomalia T_3 . Se considerado um único processo de relaxação anelástica a energia de ativação seria de $4,143eV$	51
Figura 3.13–Ajuste da anomalia T_3 (frequência $5Hz$) por meio da decomposição em picos elementares de Debye. Efetivamente esta anomalia pode ser ajustada por três picos superpostos.	52
Figura 3.14–Comparação entre a medida dielétrica e mecânica para o BNT no mesmo intervalo de temperatura. As linhas tracejadas encontram-se nas temperaturas onde foram observadas as diferentes anomalias tanto na resposta mecânica quanto na resposta dielétrica.	53
Figura 3.15–decomposição do espectro dielétrico do BNT onde observa-se que ele poderia ser descrito por três diferentes processos (ajuste apenas ilustrativo).	54
Figura 3.16–Padrões de difração das cerâmicas de $BNT - (100x)BT$, com $0,00 \leq x \leq 0,08$, após sinterizadas.	58
Figura 3.17–Micrografias do BNT-BT sinterizado.	59
Figura 3.18–Variação do espectro Raman do sistema BNT-BT com o aumento do teor de BT partindo de $0\%mol$ até $8\%mol$	60
Figura 3.19–Ciclos de histerese das composições estudadas, vemos como o formato da histerese muda com o aumento de BT nas amostras.	62
Figura 3.20–Polarização de saturação (P_s), polarização remanescente (P_r) e Campo elétrico coercitivo (E_c) correspondentes as composições de BNT-BT estudadas.	63
Figura 3.21–Parte real e imaginária da permissividade dielétrica do BNT-1BT como função da temperatura e para diferentes frequências, medida no resfriamento.	64
Figura 3.22–Superior, parte real e imaginaria da permissividade dielétrica do BNT-2BT como função da temperatura e para diferentes frequências, medida no resfriamento. Inferior, atrito interno e módulo de armazenamento do BNT-2BT como função da temperatura e para diferentes frequências, medida no aquecimento.	65
Figura 3.23–Superior, parte real e imaginaria da permissividade dielétrica do BNT-3BT como função da temperatura e para diferentes frequências, medida no resfriamento. Inferior, atrito interno e módulo de armazenamento do BNT-3BT como função da temperatura e para diferentes frequências, medida no aquecimento.	67

Figura 3.24–Superior, parte real e imaginária da permissividade dielétrica do BNT-4BT como função da temperatura e para diferentes frequências, medida no resfriamento. Inferior, atrito interno e módulo de armazenamento do BNT-4BT como função da temperatura e para diferentes frequências, medida no aquecimento.	68
Figura 3.25–Superior, parte real e imaginária da permissividade dielétrica do BNT-5BT como função da temperatura e para diferentes frequências, medida no resfriamento. Inferior, atrito interno e módulo de armazenamento do BNT-5BT como função da temperatura e para diferentes frequências, medida no aquecimento.	69
Figura 3.26–Superior, parte real e imaginária da permissividade dielétrica do BNT-6BT como função da temperatura e para diferentes frequências, medida no resfriamento. Inferior, atrito interno e módulo de armazenamento do BNT-6BT como função da temperatura e para diferentes frequências, medida no aquecimento.	71
Figura 3.27–Superior, parte real e imaginária da permissividade dielétrica do BNT-7BT como função da temperatura e para diferentes frequências, medida no resfriamento. Inferior, atrito interno e módulo de armazenamento do BNT-7BT como função da temperatura e para diferentes frequências, medida no aquecimento.	72
Figura 3.28–Superior, parte real e imaginária da permissividade dielétrica do BNT-8BT como função da temperatura e para diferentes frequências, medida no resfriamento. Inferior, atrito interno e módulo de armazenamento do BNT-8BT como função da temperatura e para diferentes frequências, medida no aquecimento.	73
Figura 3.29–Diagrama de fase construído a partir dos resultados obtidos por espectroscopia mecânica e espectroscopia de impedância elétrica para o sistema BNT-BT.	74
Figura 3.30–Superposição dos resultados obtidos neste trabalho em quanto a transições de fase com o diagrama de fase reportado para o sistema BNT-BT.	75
Figura A.1–Pico de Debye para um único processo de relaxação mecânica.	83
Figura B.1–Padrão de difração da cerâmica de $0,92BNT - 0,08BT$ sinterizada junto com o perfil de ajuste pelo método de Rietvelt.	84
Figura C.1–Micrografias do BNT-BT calcinado.	86
Figura C.2–Micrografias do BNT-BT calcinado.	87
Figura C.3–Micrografias do BNT-BT sinterizado, no modo BEI.	88
Figura D.1–Na esquerda, vista geral do equipamento DMA8000, pertencente ao LM-FEM. Na direita, vista em primeiro plano da configuração de três pontos utilizada na realização das medidas.	90

Lista de tabelas

Tabela 3.1 – Precursores utilizados na preparação das diferentes composições de BNT-BT.	39
Tabela 3.2 – Parâmetros estruturais refinados para o BNT.	42
Tabela 3.3 – Transições de fase observadas no BNT por meio de espectroscopia de impedância dielétrica e espectroscopia mecânica.	55
Tabela 3.4 – Parâmetros de rede refinados, densidades relativas e parâmetros de sinterização das diferentes composições de BNT-BT.	58
Tabela B.1 – Parâmetros estruturais refinados para o $0,92BNT - 0,08BT$	85

Sumário

Introdução	15
1 Fundamentos Teóricos	18
1.1 Materiais Cerâmicos	18
1.1.1 Materiais Tipo Perovskita	18
1.2 Materiais Dielétricos, Piezoelétricos e Ferroelétricos	20
1.2.1 Materiais Ferroelétricos	21
1.3 Anelasticidade	22
1.4 Transições de Fase em Materiais Ferroelétricos	25
1.5 O Sistema BNT-BT	27
2 Materiais e Métodos	29
2.1 Técnicas de Caracterização	29
2.1.1 Difração de Raios-X (DRX)	29
2.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	30
2.1.3 Caracterização Ferroelétrica	30
2.1.4 Espectroscopia mecânica	32
2.1.5 Espectroscopia de Impedância Elétrica	34
2.1.6 Espectroscopia Raman	35
2.2 Preparação de Amostras: Método de Reação de Estado Sólido	37
3 Resultados e Discussões	39
3.1 Preparação das Amostras	39
3.2 Propriedades do Cerâmico $Bi_{0,5}Na_{0,5}TiO_3$ (BNT)	40
3.2.1 Caracterização estrutural	41
3.2.2 Comportamento Ferroelétrico do BNT	47
3.2.3 Transições de Fase no BNT	48
3.2.4 Conclusões Parciais	55
3.3 Propriedades das Cerâmicas de $Bi_{0,5}Na_{0,5}TiO_3-BaTiO_3$ (BNT-BT)	57
3.3.1 Caracterização estrutural	57
3.3.2 Comportamento Ferroelétrico do Sistema BNT-BT	61
3.3.3 Transições de Fase no BNT-BT	63
3.3.4 Conclusões Parciais	76
Conclusão	78
Sugestões para Trabalhos Futuros	80

Anexos	81
ANEXO A Modelo de Debye	82
ANEXO B Refinamento Estrutural do $0,92BNT - 0,08BT$	84
ANEXO C Imagens MEV do Sistema BNT-BT	86
ANEXO D O Equipamento DMA8000	89
Referências	91

Introdução

Há várias décadas, cerâmicas piezoelétricas vêm sendo amplamente utilizadas em aplicações tecnológicas[1,2]. A característica fundamental destes materiais é a sua propriedade de acumular cargas elétricas quando são submetidos a uma força mecânica externa (efeito piezoelétrico direto) ou de se deformarem devido à aplicação de um campo elétrico (efeito piezoelétrico inverso)[1]. As cerâmicas de titanato zirconato de chumbo (PZT) ainda são os materiais dominantes nas aplicações tecnológicas devido, principalmente, às suas excelentes propriedades como: elevada constante dielétrica, altos coeficientes piezoelétricos e de acoplamento eletromecânico[1,2].

Porém, o grande sucesso do PZT em aplicações tecnológicas, juntamente com o de outros materiais tóxicos que são empregados em diversos equipamentos eletroeletrônicos, vem se transformando num grande problema ambiental, pois com o rápido crescimento da quantidade de resíduos destes equipamentos e a sua incorreta eliminação, são liberados mais e mais elementos tóxicos no meio ambiente, que se acumulam por longos períodos de tempo, gerando poluição, e vindo a contaminar os organismos vivos. Como consequência desse problema mundial, desde 2003 a União Européia incluiu o PZT em sua legislação, juntamente com outras substâncias perigosas que devem ser substituídas por materiais seguros[3,4]. Além disso, desde 2006 o parlamento europeu adotou diretrizes para os resíduos de equipamentos eletroeletrônicos (WEEE)[4] e a restrição da utilização de determinadas substâncias perigosas em equipamentos eletroeletrônicos (RoHS)[3], que visam proteger a saúde humana e o meio ambiente por meio da substituição de substâncias perigosas por outras mais seguras ou por materiais seguros. Estas diretrizes preveem exceções para algumas aplicações específicas quando a eliminação da substância perigosa é técnica ou cientificamente impraticável. O uso do PZT em aplicações piezoelétricas faz parte destas exceções, as quais são revisadas cada 04 anos e tende à eliminação assim que seja encontrado um material não tóxico e com propriedades equivalentes para sua substituição.

A adoção destas legislações por diversos países tem alavancado um crescimento exponencial nas pesquisas por cerâmicas piezoelétricas livres de chumbo, tornando-a uma das diretrizes atuais nas pesquisas em cerâmicas[2,5,6]. Com o atual crescimento nas pesquisas por cerâmicas piezoelétricas livres de chumbo, alguns sistemas cerâmicos já foram identificados como promissores candidatos para a substituição do PZT. Estes sistemas cerâmicos em desenvolvimento devem possuir propriedades e características similares às exibidas pelo PZT, em suas diferentes aplicações.

Do ponto de vista da estrutura cristalina, a perovskita têm se mostrado a mais

versátil e promissora, além de ser a estrutura do PZT, ela se caracteriza por apresentar anisotropia nas propriedades piezoelétricas, maior que outros materiais[7], sendo esta estrutura desejável nas cerâmicas piezoelétricas livres de chumbo. Entre as cerâmicas piezoelétricas que apresentam esta estrutura cristalina destacam-se os niobatos alcalinos, titanatos de bismuto e sódio e titanato de bário, como o $KNbO_3$ (KN), $K_{1-x}Na_xNbO_3$ (KNN), $Bi_{0,5}Na_{0,5}TiO_3$ (BNT), $BaTiO_3$ (BT).

Com respeito as fases cristalinas presentes, o $(PbZr_{1-x}Ti_x)O_3$ apresenta em seu diagrama de fase uma região de contorno de fase morfotrópico (CFM) para composições próximas a $x = 0,48$, onde se observa a coexistência das fases tetragonal e ortorrômbica deste material. A existência de uma região de contorno de fase morfotrópico, que é caracterizada pela coexistência de diferentes fases estruturais para uma mesma composição do material, maximiza algumas propriedades de cerâmicas piezoelétricas, tais como: a permissividade dielétrica, constantes piezoelétricas e fatores de acoplamento eletromecânico[1, 2]. Por isso, a presença de CFM nas soluções sólidas livres de chumbo candidatas à substituição do PZT torna-se um fator fundamental. Nos últimos anos tem sido reportada na literatura[5, 6, 8, 9] a presença de CFM em diversas soluções sólidas baseadas em bismuto.

Entre as diversas soluções sólidas a base de bismuto, podem-se destacar as formadas pelo titanato de bismuto e sódio $Bi_{0,5}Na_{0,5}TiO_3$ (BNT). O BNT é, sobretudo, descrito como sendo um ferroelétrico relaxor com transição de fase difusa entre as fases romboédrica e tetragonal em temperaturas entre $200^\circ C$ e $320^\circ C$ e entre as fases tetragonal e cúbica em $540^\circ C$ [5]. Entretanto, as propriedades do BNT puro não possibilitam seu emprego em aplicações tecnológicas, além de necessitar de elevadas temperaturas de sinterização[5, 7]. No caso do PZT, este apresenta uma transição de fase ferroelétrica-paraelétrica do tipo “normal”, mas quando dopado com lantânio (PLZT) apresenta um comportamento relaxor e transição de fase difusa[10].

Contudo, os sistemas binários e ternários a base de BNT estão entre os mais promissores piezoelétricos livres de chumbo, com destaque para o sistema $(1-x)Bi_{0,5}Na_{0,5}TiO_3 - xBaTiO_3$ (BNT-BT), que apresenta um CFM para composições próximas a $x = 0,06$ com a consequente maximização de suas propriedades para composições nesta região.

Assim, com base nas condições gerais desejadas para os candidatos à substituição do PZT, as soluções sólidas à base de bismuto estão entre as mais indicadas atualmente, principalmente o BNT-BT, e outros sistemas binários e ternários que contenham BNT, como BNT-BKT e BNT-BKT-BT. Contudo, nos estudos destas soluções sólidas ainda existem divergências e baixo nível de consenso quanto a algumas das propriedades exibidas por estes materiais[11].

Do ponto de vista científico, a caracterização física dos sistemas cerâmicos livres de chumbo visa uma maior compreensão da fenomenologia e do comportamento de suas pro-

priedades intrínsecas, como as transições de fase exibidas por estes materiais, em função da composição para diferentes variáveis externas (elétricas, mecânicas, etc.).

Levando-se em consideração todos os aspectos mencionados anteriormente, o objetivo geral deste trabalho foi a obtenção e o estudo das propriedades estruturais, elétricas e mecânicas do sistema cerâmico livre de chumbo $(1 - x)BNT - xBT$, em função da variação do teor de BT.

No capítulo 1 desta dissertação contempla-se a descrição de alguns conceitos sobre materiais do tipo perovskita, assim como algumas propriedades gerais dos materiais piezoelétricos, o comportamento ferroelétrico e o conceito da anelasticidade também são tratados. Após disso, no capítulo 2, são descritas as técnicas de caracterização e o processo de preparação das amostras. No capítulo 3 é realizada a apresentação e discussão dos resultados, para finalizar com as conclusões e algumas sugestões para trabalhos futuros associados ao desenvolvimento desta pesquisa.

1 Fundamentos Teóricos

Neste capítulo é apresentada uma rápida descrição dos materiais cerâmicos, especificamente são descritas algumas propriedades dos cerâmicos com estrutura cristalina tipo perovskita, também se faz referência as propriedades gerais dos piezoelétricos e uma descrição do sub-grupo dos ferroelétricos incluindo algumas de suas principais características, por último são resumidas algumas informações disponíveis do sistema BNT-BT.

1.1 Materiais Cerâmicos

A maior parte dos materiais cerâmicos são compostos químicos inorgânicos ou soluções complexas, constituídos por elementos metálicos e não-metálicos ligados principalmente mediante enlaces iônicos e/ou covalentes e que apresentam uma estrutura cristalina determinada. Estes materiais apresentam uma ampla gama de propriedades (mecânicas, térmicas, ópticas, elétricas, magnéticas, químicas) as quais possuem aplicações nas mais variadas tecnologias, como: capacitores, sensores, atuadores, memórias DRAM não-voláteis, janelas ópticas, entre outras aplicações[1, 5, 12].

As cerâmicas podem apresentar diferentes tipos de estrutura cristalina onde podem ser destacados os seguintes grupos: *ferritas hexagonais*, estrutura do tipo *coríndon*, estrutura tipo *espinélio* e estrutura tipo *perovskita*, sendo que esta última corresponde à estrutura dos materiais que se propõe estudar neste trabalho.

1.1.1 Materiais Tipo Perovskita

A perovskita ($CaTiO_3$) é um mineral escasso na crosta terrestre que cristaliza em forma ortorrômbica (pseudocúbica). Foi descoberta nos montes Urais na Rússia pelo mineralogista e químico alemão Gustav Rose em 1839 e foram assim denominadas em homenagem ao mineralogista e oficial militar russo Lev Alexeievitch Perovsky[13]. Perovskita também é o nome de um grupo de cristais que tem a mesma estrutura. Assim, as perovskitas são cerâmicas que tem a disposição atômica do $CaTiO_3$. A fórmula genérica deste tipo de materiais é ABX_3 , onde A e B são cátions metálicos e X corresponde a ânions não-metálicos, usualmente oxigênio. Estes materiais em sua forma ideal possuem uma estrutura cúbica, na qual os vértices são os cátions A , no centro encontra-se o elemento B e no centro de cada face do cubo os ânions X (ver Figura 1.1a). Na posição A podemos encontrar elementos alcalinos, alcalino-terrosos e elementos da família das terras raras. Já a posição B pode estar ocupada por uma grande variedade de elementos, como metais de

transição, de acordo com as características dos elementos ocupantes dos sítios A. O sítio X da estrutura tipo perovskita é geralmente ocupado por oxigênio, mas também aceita-se outros elementos da família dos halogênios.

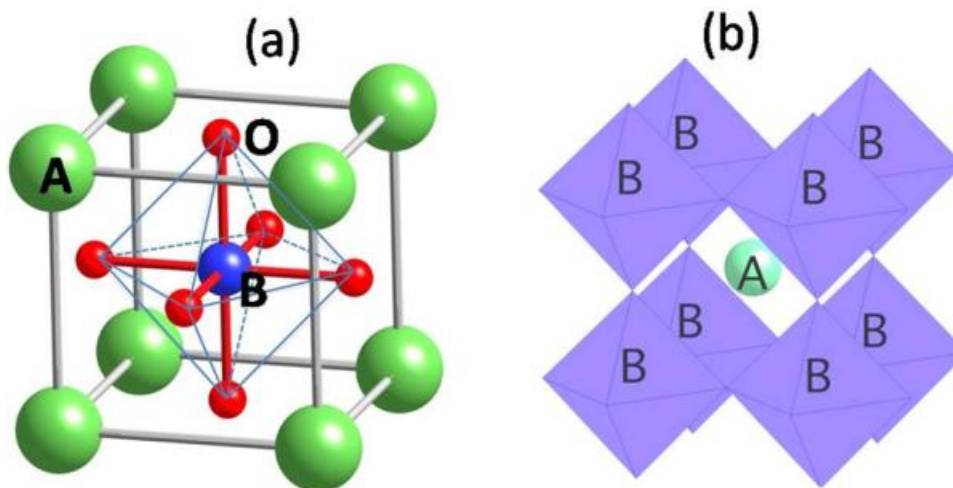


Figura 1.1: a) Cella unitária de uma estrutura tipo perovskita. b) Mesma estrutura mas vista a partir dos grupos octaédricos[14]

Uma outra representação desta estrutura é aquela em que cada cátion B define o vértice dos cubos vizinhos, onde está fortemente ligado aos seis ânions em torno dele, pertencentes a cada uma das seis arestas dos cubos que convergem no vértice. Os ânions definem os vértices de um octaedro. O cátion A , anteriormente visto como o centro de um cubo, é agora considerado rodeado por oito octaedros com vértices compartilhados, cada um dos quais contém um cátion B no centro, assim, a estrutura tipo perovskita é formada por grupos octaédricos muito estáveis BO_6 , o que permite uma descrição poliédrica da rede cristalina como um conjunto de octaedros enlaçados por seus vértices onde os átomos A ocupam o centro dos espaços intermediários, como é mostrado na Figura 1.1b[15]. Em algumas perovskitas os cátions B permanecem no centro dos octaedros no entanto, em outras, os cátions B se deslocam produzindo cristais polarizados eletricamente devido ao deslocamento de carga associada a cada íon.

É comum o estudo das perovskitas com desvios da composição ideal ABX_3 . Mais frequentemente trabalha-se, por exemplo, com perovskitas duplas $AA'BB'X_6$, para as quais as posições A ou B podem ser ocupadas até por dois elementos diferentes e também com sistemas em solução sólida compostos por dois ou mais materiais do tipo perovskita, o que facilita a introdução de diferentes cátions nos sítios A e B permitindo a formação de uma “superestrutura ordenada” com novas ou melhores propriedades físicas e estruturais.

Como dito anteriormente, a estrutura ideal de uma perovskita é cúbica, no entanto esta pode-se distorcer segundo a relação dos raios atômicos e características particulares dos elementos A e B , modificando assim as propriedades físicas do material. Esta distorção estrutural, juntamente com defeitos existentes na rede cristalina, além dos desvios na

composição ideal são basicamente os responsáveis pela ampla faixa de propriedades e características físicas e estruturais dos materiais tipo perovskita[15, 16].

1.2 Materiais Dielétricos, Piezoelétricos e Ferroelétricos

Um material dielétrico ideal é aquele que não possui cargas livres na sua estrutura, no entanto, quando aplicado um campo elétrico externo as partículas que compõem o material (átomos, moléculas, etc.) podem formar dipolos elétricos devido ao deslocamento das cargas tanto na direção do campo como em direção oposta ao campo, contudo, tais deslocamentos estão limitados por intensas forças restauradoras produzidas pela mudança na configuração das cargas do material. Do ponto de vista macroscópico este efeito pode ser visualizado como o deslocamento de uma certa quantidade de carga positiva no material com respeito a outra negativa, permitindo o armazenamento de carga devido à polarização dielétrica. A polarização pode ocorrer em alguns materiais dielétricos quando uma tensão mecânica é aplicada, sendo este grupo de materiais denominados de piezoelétricos.

Das 32 classes cristalinas existentes somente 20 apresentam a característica de ser piezoelétricos. Entre os cristais piezoelétricos, os que apresentam polarização espontânea, em um determinado intervalo de temperatura, são chamados de piroelétricos. Alguns cristais piroelétricos apresentam polarização espontânea e permanente em condições normais, sendo denominados de cristais polares. Uma classe pertencente aos cristais polares pode ter sua polarização espontânea invertida sob a ação de um campo elétrico, onde os estados de polarização são idênticos, diferindo somente no sentido do vetor polarização, tal fenômeno recebe o nome de ferroeletricidade[1].

Para sólidos comuns, no regime elástico, uma tensão mecânica (T_{ij}) produz uma deformação (S_{kl}) proporcional à carga aplicada (lei de Hooke), isto pode ser escrito como:

$$T_{ij} = C_{ijkl}S_{kl} \quad \text{ou} \quad (1.1)$$

$$S_{ij} = s_{ijkl}T_{kl} \quad (1.2)$$

onde C_{ijkl} e s_{ijkl} são tensores recíprocos chamados de módulo elástico de rigidez ("stiffness") e módulo elástico de flexibilidade ("compliance"), respectivamente.

A piezoeletricidade é a geração de polarização pela tensão mecânica aplicada (efeito piezoelétrico direto)[1], ou de forma inversa, a produção de uma deformação devida a um campo elétrico aplicado (efeito piezoelétrico inverso).

Por outro lado, o comportamento dielétrico de um sólido dielétrico linear pode ser descrito pelo seu tensor permissividade elétrica ε_{ij} o qual relaciona o vetor campo elétrico E_j com o vetor deslocamento elétrico D_i , que caracteriza como o sólido se polariza[17]:

$$D_i = \varepsilon_{ij} E_j \quad (1.3)$$

No caso de materiais piezoelétricos existe uma relação de causa e efeito entre os fenômenos elétricos e elásticos, de forma que a polarização que o sólido apresenta é função do campo elétrico aplicado e também das tensões mecânicas. Assim, D_i vem a ser

$$D_i = \varepsilon_{ij}^T E_j + d_{ijk} T_{jk} \quad (1.4)$$

onde d_{ijk} é o tensor das constantes piezoelétricas. Há também o fenômeno inverso: a deformação é função tanto das tensões mecânicas como do campo elétrico aplicado, ou seja,

$$S_{ij} = d_{ijk} E_k + s_{ijkl}^E T_{kl} \quad (1.5)$$

O efeito piezoelétrico está fortemente ligado à característica anisotrópica de um cristal, o que significa dizer que é necessário existir ao menos uma direção de polarização dentro do sólido tensionado. Desse modo, poderia se pensar que em materiais cerâmicos, os quais são essencialmente policristalinos, não deveria ocorrer a piezoelectricidade, já que seus momentos de dipolo elétricos estão todos orientados aleatoriamente. Contudo, um material cerâmico pode se tornar piezoelétrico se este for submetido a um campo elétrico intenso, a fim de orientar os dipolos na direção do campo.

1.2.1 Materiais Ferroelétricos

Como foi mencionado, os ferroelétricos são cristais polares que podem ter sua polarização espontânea invertida sob a ação de um campo elétrico externo[1], geralmente, os materiais ferroelétricos, em temperaturas inferiores a uma certa temperatura denominada temperatura de Curie, possuem uma estrutura distorcida devido a pequenos deslocamentos dos íons no interior da cela unitária, os quais são responsáveis pela geração de momentos de dipolos elétricos permanentes e reversíveis no interior do material. Na temperatura de Curie, os materiais ferroelétricos apresentam transição de fase ferroelétrica-paraelétrica, onde a fase polar transforma-se numa fase não-polar com maior simetria (centrossimétrica).

Na Figura 1.2a) é apresentada uma curva de histerese típica de um material ferroelétrico. Os momentos de dipolo elétrico em ferroelétricos orientam-se na mesma direção

em regiões denominadas de domínios ferroelétricos para minimização da energia livre do sistema, a configuração desses domínios pode exercer forte influência sobre as propriedades físicas do ferroelétrico[18]. Paredes de domínios são as regiões delimitadoras desses. As regiões polares encontram-se, a priori, com orientação aleatória, a aplicação de campo elétrico externo induz a orientação dos domínios ferroelétricos até a saturação (P_s), quando o campo elétrico é removido os domínios ferroelétricos permanecem orientados permitindo ao material uma polarização macroscópica remanescente (P_r), para desordenar a orientação dos domínios ferroelétricos é necessário a aplicação de um campo elétrico, denominado campo coercitivo (E_c), com sentido contrário da polarização, tornando-a nula[18]. Também pode ocorrer que a orientação dos momentos de dipolo elétrico no material, com campo elétrico nulo, seja antiparalela, produzindo polarização remanescente também nula (ver Figura 1.2b)), os materiais que apresentam este comportamento são chamados de antiferroelétricos.

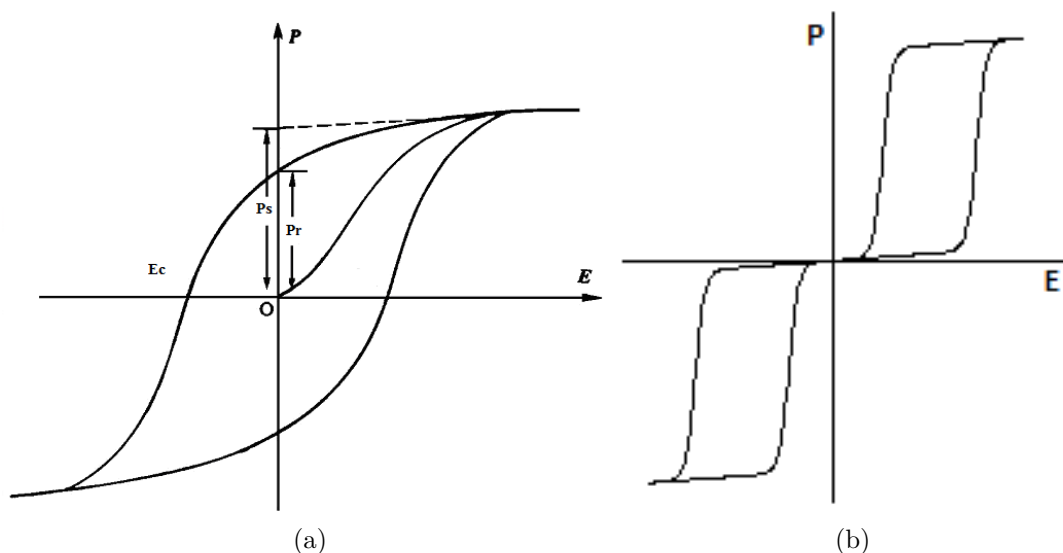


Figura 1.2: O comportamento da polarização em função do campo elétrico (P Vs E) descreve a curva de histerese típica para materiais ferroelétricos e antiferroelétricos. E_c é o campo coercitivo, P_s a polarização de saturação e P_r a polarização remanescente. (a) Comportamento típico ferroelétrico Adaptada de[18]; (b) Comportamento típico antiferroelétrico. Adaptada de [19].

1.3 Anelasticidade

Quando um sólido ideal é submetido a uma tensão mecânica, dentro do regime elástico, a deformação exibida será proporcional a tensão aplicada, podendo este comportamento ser descrito satisfatoriamente pela lei de Hooke (equação 1.1). Entretanto, em sólidos reais, a resposta elástica ainda continua sendo descrita pela lei de Hooke, mas

estes materiais reais apresentarão uma dependência temporal entre a tensão mecânica aplicada e a deformação exibida. A este comportamento elástico exibido por sólidos reais, denomina-se de comportamento anelástico ou anelasticidade[20, 21].

Em sólidos reais, se a tensão mecânica aplicada for alternada, a resposta do material também será uma deformação alternada que estará defasada da tensão por um ângulo ϕ (como mostrado na Figura 1.3), que ocorre devido ao fato da não instantaneidade entre a tensão aplicada e a deformação exibida. Esta diferença de fase observada entre a tensão e a deformação está relacionada com a transformação de energia mecânica em energia térmica através de processos internos, podendo ser caracterizada macroscopicamente por meio do atrito interno exibido pelo sólido[10, 20, 21].

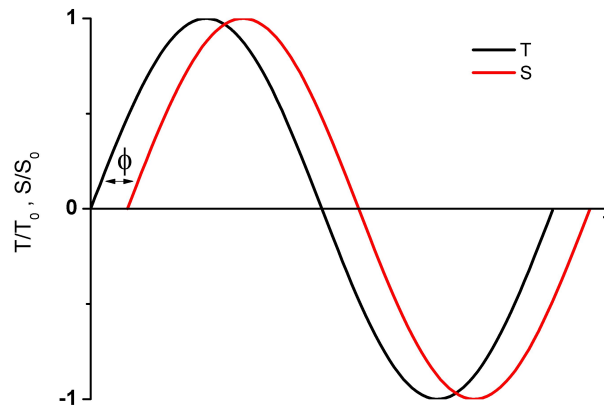


Figura 1.3: A aplicação de uma tensão oscilatória num sólido real gera uma deformação também oscilatória mas defasada por um ângulo ϕ , adaptada de[20].

Explicitamente podemos representar a tensão mecânica e a deformação como:

$$T = T_0 \exp(i\omega t) \quad (1.6)$$

$$S = S_0 \exp i(\omega t - \phi) \quad (1.7)$$

onde T_0 é a amplitude da tensão, S_0 é a amplitude da deformação e ω é a frequência angular da oscilação.

A relação S/T é uma quantidade complexa, chamada de módulo de flexibilidade complexo $s^*(\omega)$, que é função de ω .

$$s^*(\omega) = \frac{S_0}{T_0} \exp[-i\phi(\omega)] = s'(\omega) - is''(\omega) \quad (1.8)$$

onde $s'(\omega)$ e $s''(\omega)$ são as partes real e imaginária de $s^*(\omega)$, sendo conhecidos como módulo de flexibilidade de armazenamento e módulo de flexibilidade de perda, respectivamente[21].

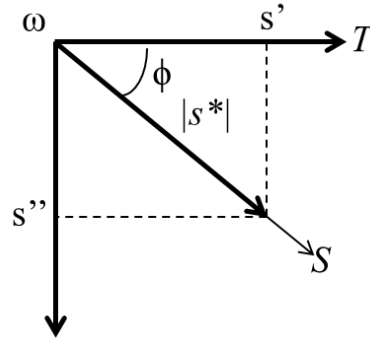


Figura 1.4: Relação de fase entre tensão, deformação e módulo de flexibilidade complexo.

A tangente da diferença de fase entre a tensão e a deformação pode ser escrito em termos do módulo de flexibilidade de armazenamento e o módulo de flexibilidade de perda (ver Figura 1.4) como:

$$\operatorname{tg}(\phi(\omega)) = \frac{s''(\omega)}{s'(\omega)} \quad (1.9)$$

O significado das quantidades $s'(\omega)$ e $s''(\omega)$ é entendido pelo cálculo das energias armazenada e dissipada por ciclo de vibração. A energia dissipada (ΔW) por unidade de volume em un ciclo completo é:

$$\Delta W = \oint T dS = \int_0^{2\pi} T \frac{dS}{dt} dt = \pi s'' S_0^2 \quad (1.10)$$

Por outro lado a máxima energia armazenada (W) por unidade de volume é dada por

$$W = \int_{\omega t=0}^{\omega t=\frac{\pi}{2}} T dS = \frac{1}{2} s' S_0^2 \quad (1.11)$$

A fração de energia perdida por ciclo é obtida pela divisão das duas últimas equações, obtendo-se como resultado que:

$$\frac{\Delta W}{W} = 2\pi \frac{s''}{s'} = 2\pi \operatorname{tg}(\phi) \quad (1.12)$$

O atrito interno (Q^{-1}), exibido pelo material, é definido como a medida da fração de perda de energia por ciclo (gerado pelo comportamento anelástico do material), assim,

da relação entre as partes real e imaginária do módulo de flexibilidade complexo temos que:

$$\frac{s''(\omega)}{s'(\omega)} = \operatorname{tg}(\phi(\omega)) = Q^{-1} \quad (1.13)$$

A energia absorvida(ou dissipada) denominada de atrito interno é considerada uma resposta mecânica macroscópica, induzida pelo campo de interação externo aplicado, originado a nível microscópico devido a interação com defeitos, fônons, elétrons, átomos, moléculas e demais processos microscópicos.

1.4 Transições de Fase em Materiais Ferroelétricos

De modo geral, para materiais ferroelétricos, duas formas comuns de transições de fase podem ser identificadas, estas são nomeadas dependendo de como muda o parâmetro de ordem durante a transição, em ferroelétricos o chamado “parâmetro de ordem” é a polarização. A transição de primeira ordem é uma na qual existe descontinuidade no parâmetro de ordem em si mesmo, enquanto na transição de segunda ordem é a primeira derivada do parâmetro de ordem que apresenta descontinuidade.

Os ferroelétricos “normais” apresentam transição de fase de primeira ou segunda ordem entre as fases ferroelétrica e paraelétrica a qual ocorre numa temperatura bem definida chamada de temperatura de Curie (T_c). Além disso, com o aumento da temperatura a constante dielétrica apresenta seu valor máximo em T_c , enquanto a polarização espontânea decai a zero abruptamente, ou lentamente, em transições de fase de primeira ou segunda ordem, respectivamente, nessa mesma temperatura (ver Figura 1.5 a) e b)). Para este tipo de materiais a constante dielétrica em função da temperatura segue um comportamento tipo Curie- Weiss[1] (onde o inverso da constante dielétrica é linear com a temperatura) a temperaturas superiores a T_c , além disso a temperatura de máximo das partes real e imaginária da constante dielétrica é T_c .

Por outro lado, existem substâncias para as quais a temperatura de transição de uma fase para a outra não está bem determinada, e depende da frequência do sinal aplicado na amostra, estes materiais são denominados de ferroelétricos relaxores e o tipo de transição exibida por estes é chamada de transição de fase difusa(TDF). A característica mais marcante dos ferroelétricos relaxores é a forte dependência das temperaturas de máxima constante dielétrica (T_m) com a frequência de medida, sendo que nestes casos o comportamento tipo Curie-Weiss só é observado a temperaturas muito superiores à temperatura de máxima constante dielétrica (T_m) e as temperaturas de máximo, das partes real e imaginária da constante dielétrica, não são coincidentes[22] (ver Figura 1.5c)).

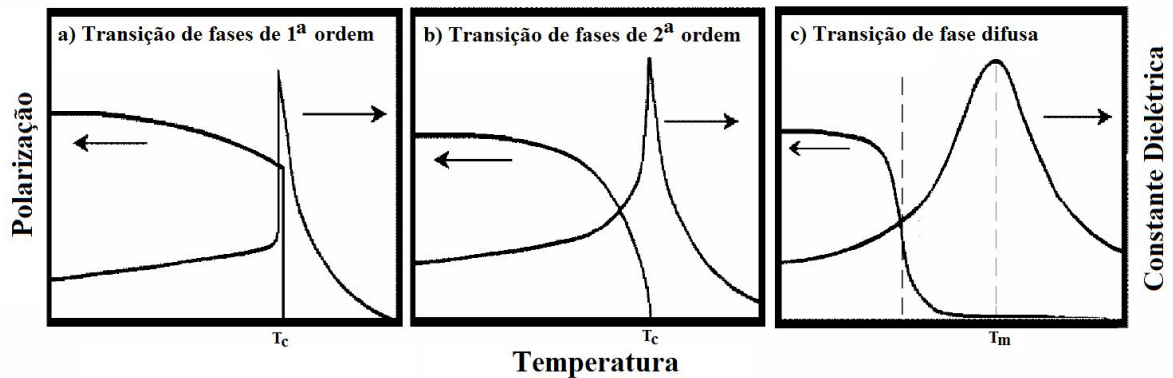


Figura 1.5: Gráfico da polarização espontânea e da constante dielétrica em função da temperatura para os diferentes tipos de transição de fase observados em materiais ferroelétricos, adaptada de[22].

Por outro lado, do ponto de vista das transições de fase observáveis por meio de técnicas mecânicas, podem ser descritos três casos simples sobre o comportamento do módulo elástico nas proximidades de uma transição de fase, que são: onde o acoplamento é linear entre parâmetro de ordem e a deformação, sendo que neste caso não é possível distinguir entre eles pois, ambas as quantidades possuem o mesmo tipo de simetria e sua dependência com a temperatura é igual, este fato também manifesta-se na instabilidade elástica, uma intensa diminuição da constante elástica ($C^{(Z)}$) para o valor zero na transição de fase é observada (Figura 1.6a); outro caso é onde se tem acoplamento com parâmetro de ordem quadrático e linear na deformação, aqui a deformação espontânea e sua “susceptibilidade”, os coeficiente elásticos, apresentam uma dependência com a temperatura mais fraca indicando que a deformação espontânea é somente um efeito secundário (Figura 1.6b); por último, ainda pode existir o acoplamento que seja linear no parâmetro de ordem e quadrático na deformação, para este tipo de acoplamento, as constantes elásticas podem ser derivadas diretamente da densidade de energia livre, pois são quantidades isotérmicas, e o comportamento exibido por este tipo de acoplamento pode ser observado na Figura 1.6c.

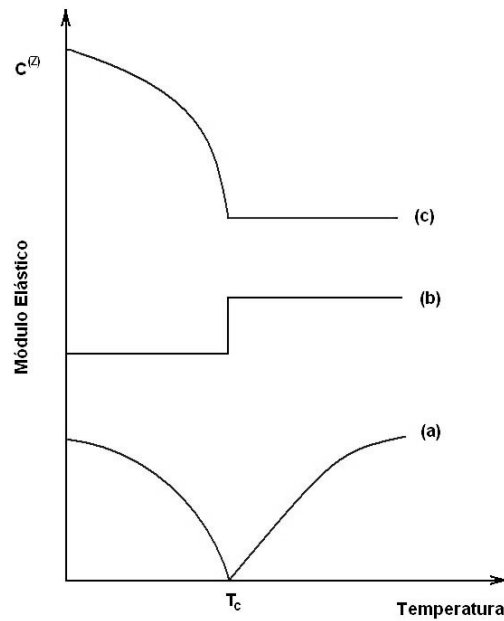


Figura 1.6: Comportamento geral do módulo elástico $C^{(Z)}$ para transições de fase contínuas, mostrando: a) acoplamento linear entre deformação e parâmetro de ordem; b) acoplamento quadrático no parâmetro de ordem e linear na deformação e c) acoplamento linear no parâmetro de ordem e quadrático na deformação, adaptado de[23].

1.5 O Sistema BNT-BT

Nos últimos anos têm sido estudadas as propriedades do sistema livre de chumbo $(1-x)Bi_{0,5}Na_{0,5}TiO_3 - xBaTiO_3$, sendo que os resultados obtidos o colocam como um dos mais promissores sistemas na busca por um substituto do PZT[5]. Inicialmente, Takenaka e colaboradores estudaram o efeito de diferentes quantidades de $BaTiO_3$ nas propriedades dielétricas e piezoelétricas do sistema BNT-BT, onde observaram a existência de um CFM para composições em torno de $x = 0,06$ onde coexistem duas fases estruturais diferentes, romboédrica e tetragonal[24] (ver figura 1.7a)). Mais recentemente, estudos feitos por diferentes técnicas empregadas[11, 25, 26] reforçam o fato da existência de CFM em torno de $x = 0,06$. A formação de estrutura perovskita para o sistema BNT-BT é confirmada por DRX e espectroscopia Raman[25, 27, 28]. De modo geral os diferentes estudos tem coincidido em que a temperatura ambiente o sistema BNT-BT, para composições anteriores a o CFM, apresenta estrutura romboédrica correspondente com a estrutura do BNT, e para composições posteriores ao CFM a estrutura é tetragonal (correspondente com a estrutura do BT). Já no caso de temperaturas acima da temperatura ambiente ainda não se tem unanimidade em quanto às diferentes fases estruturais e elétricas presentes no sistema. Na Figura 1.7b) é apresentado o diagrama de fase para o sistema BNT-BT reportado por Cordero e colaboradores[11], onde superpõem resultados de trabalhos anteriores com os

próprios.

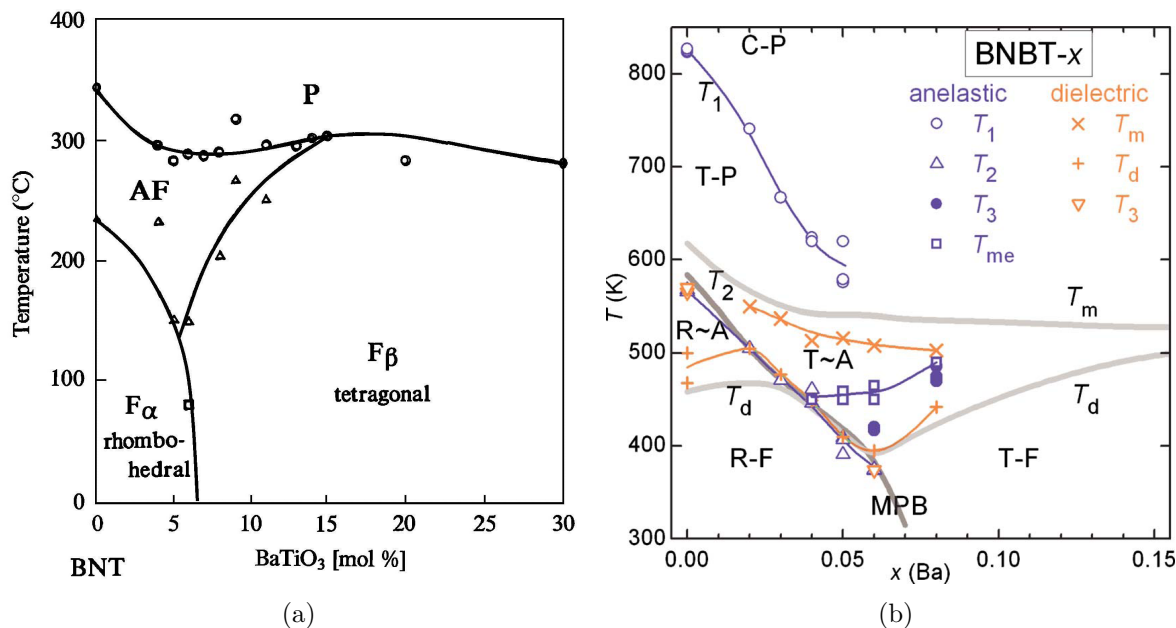


Figura 1.7: Diagrama de fase do BNT-BT. (a) Diagrama de fase proposto inicialmente por Takenaka. F_{α} , fase ferroelétrica romboédrica; F_{β} , fase ferroelétrica tetragonal; AF, fase antiferroelétrica; P, fase paraelétrica[24]. (b) Linhas cinzas: T_m , T_2 , T_d reportadas em [29]. C=Cúbica, T=Tetragonal, R=Romboédrica, F=ferroelétrica, $\sim A$ =Quase Antiferroelétrica, P=Paraelétrica[11].

Para composições no CFM tem-se apresentado incrementos nas propriedades dielétricas e piezoelétricas, com valores máximos de $125pC/N$ para a constante piezoelétrica (d_{33}) e 0,29 para o fator de acoplamento eletromecânico(k_p)[25]. No caso da resposta dielétrica, as curvas de permissividade dielétrica em função da temperatura e frequência são caracterizadas por apresentar uma transição de fase entre as regiões antiferroelétrica e paraelétrica de comportamento difuso e relaxor, segundo[27, 30–32].

Outros autores sugerem a importância da utilização de outras técnicas sensíveis as transições de fase que ocorrem no BNT-BT [11], devido à não unanimidade em quanto à característica de tais transições. Uma das técnicas que apresentam grande potencial para a caracterização dos materiais piezoelétricos é a espectroscopia mecânica já que ela fornece informação independente e complementar à obtida por meio das técnicas baseadas na resposta elétrica destes materiais.

2 Materiais e Métodos

Apresenta-se neste capítulo uma breve descrição das técnicas básicas de caracterização utilizadas no desenvolvimento deste trabalho: Difração de raios-X (DRX), Microscopia eletrônica de varredura (MEV), Espectroscopia Mecânica, Espectroscopia de Impedância Elétrica e Espectroscopia Raman. Adicionalmente é descrito o método de preparação das amostras, ou seja, o método de reação de estado sólido.

2.1 Técnicas de Caracterização

2.1.1 Difração de Raios-X (DRX)

Esta técnica foi empregada para a análise de fases e para a determinação da estrutura cristalina. É uma técnica não destrutiva e permite medidas sobre amostras em pó ou volumétricas, o que a torna adequada para o estudo de propriedades estruturais.

A condição de difração é caracterizada pela existência de interferência construtiva entre o feixe raios-X incidente e o feixe refletido por planos cristalográficos com espaçamento d . Formalmente, a condição de difração pode ser descrita pela lei de Bragg, onde a diferença de caminhos ópticos ($2d\sin(\theta)$) deve ser igual a um número inteiro de comprimentos de onda (λ)[33], conforme apresentado na Figura 2.1.

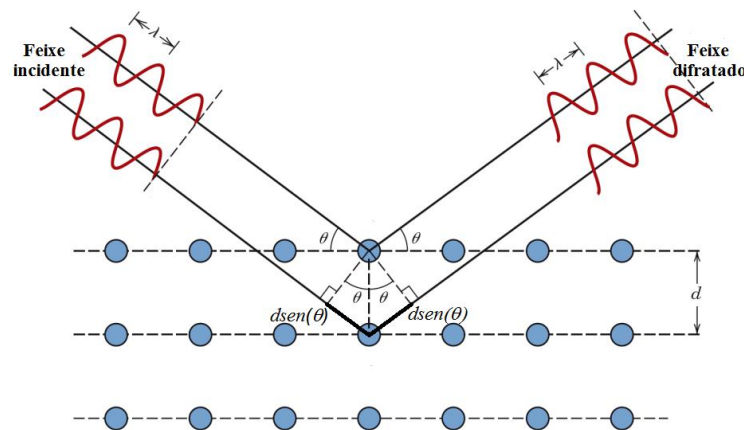


Figura 2.1: Reflexão especular de um feixe sobre planos paralelos num cristal[34].

$$2d\sin(\theta) = n\lambda \quad (2.1)$$

Para uma amostra policristalina a difração ocorre quando qualquer plano cristalográfico satisfizer a condição de difração, sendo assim, observados vários picos no padrão de

difração de raios-X. A intensidade dos raios-X difratados depende da absorção de raios-X e do próprio material.

As análises de difratometria de raios-X deste projeto foram realizadas num difratômetro da marca Shimadzu, modelo XRD-6000, pertencente ao Departamento de Física da UFSCar. Os difratogramas foram obtidos para cada uma das composições, utilizando a radiação K_α do cobre, com 2θ entre 10° e 90° .

2.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A base da técnica está na utilização de um feixe de elétrons focalizado, de dimensões muito pequenas, que rastreia a superfície do material. Quando estes elétrons penetram na superfície do material ocorrem múltiplas interações que resultam na emissão de elétrons e/ou fótons da superfície, como se ilustra na Figura 2.2. O sinal de elétrons secundários proporciona uma imagem da morfologia superficial da amostra (modo SEI), o sinal de elétrons retroespalhados (modo BEI) proporciona uma imagem qualitativa de zonas com diferente número atômico médio, e o sinal de raios-X fornece espectros e imagens sobre a composição química da amostra, a detecção e análise do último sinal corresponde à técnica EDS (espectroscopia de dispersão de raios-X por elétrons).

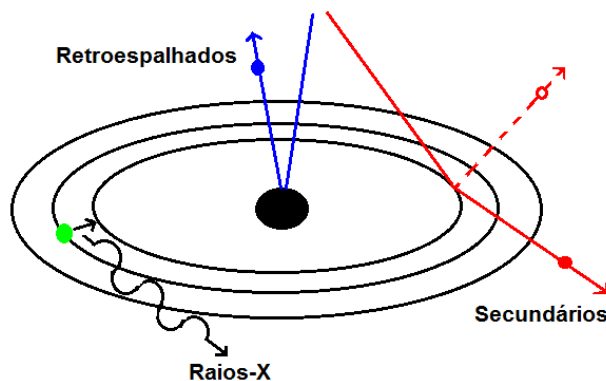


Figura 2.2: Interações mais comuns entre elétrons acelerados com a matéria.

A caracterização microestrutural das amostras produzidas foi realizada no microscópio eletrônico de varredura JEOL, modelo JSM 5800 LV, pertencente ao Departamento de Física da UFSCar.

2.1.3 Caracterização Ferroelétrica

Conforme ao mencionado em 1.2.1, uma das principais assinaturas de um material ferroelétrico é o ciclo descrito quando medidas de polarização elétrica em função do campo elétrico aplicado são feitas no material. O sistema utilizado para estudar esta carac-

terística dos materiais ferroelétrico é baseado na utilização de um circuito Sawyer-Tower, esquematizado na Figura 2.3.

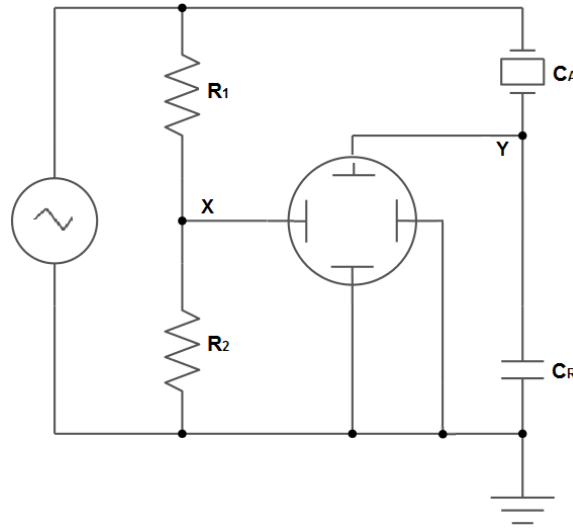


Figura 2.3: Representação esquemática do circuito Sawyer-Tower para a caracterização ferroelétrica, adaptada de[1].

O circuito consiste basicamente de componentes capacitivos e resistivos ligados em paralelo a uma fonte de alta tensão. Neste circuito a amostra faz o papel de um capacitor ligado em série com outro de referência sobre o qual é realizada a medida de tensão. O resistor R_1 deve ter alta resistência e serve como divisor de tensão, de modo que a tensão real aplicada na amostra possa ser determinada sabendo-se o valor de R_1 . Já o resistor R_2 deve possuir uma resistência baixa, pois nela é realizada a leitura de tensão de saída.

Podemos considerar que a polarização de um material ferroelétrico qualquer possui a seguinte forma:

$$\vec{P} = \vec{D} - \varepsilon_0 \vec{E} \quad (2.2)$$

Considerando que para um capacitor de placas paralelas contendo um material dielétrico seja valido que $|\vec{D}| \gg |\varepsilon_0 \vec{E}|$ e que a polarização pode ser calculada como a carga livre nas placas do capacitor (Q) dividida pela área das placas do capacitor (A), ou seja

$$P = Q/A \quad (2.3)$$

Neste circuito, o capacitor de referencia (C_R) e a amostra (C_A) estão em série, portanto, armazenam a mesma carga em suas placas, assim, $Q = C_A V_A = C_R V_y$, com

V_A e V_y a voltagem na amostra e no capacitor de referência, respectivamente. Com isto a equação 2.3 aplicada para a amostra que se pretende estudar pode ser escrita como:

$$P = \frac{C_R V_y}{A} \quad (2.4)$$

onde A é a área da superfície com electrodo na amostra.

Por outro lado, o campo elétrico aplicado na amostra (E_A) pode ser expresso como:

$$E_A = \frac{R_1 V_x}{R_2 d} \quad (2.5)$$

sendo d a espessura da amostra e V_x a voltagem no resistor R_2 . Com isto os sinais de campo elétrico e polarização podem ser digitalizados com um osciloscópio no modo XY obtendo-se o ciclo de histerese.

A caracterização ferroelétrica foi feita usando um gerador de alta tensão marca TREK, modelo 615-10-H-CE junto com um osciloscópio Tektronix de dois canais, modelo DPO2012B, pertencente ao Laboratório de Materiais Funcionais Avançados (MAFA) do DF-UFSCar.

2.1.4 Espectroscopia mecânica

Esta técnica é baseada na interação de ondas de tensão mecânica com sólidos, dentro do regime elástico, que resultam na absorção de energia mecânica (conhecida como atrito interno[20]). A espectroscopia mecânica vem sendo amplamente utilizada por várias áreas de investigação científica para a caracterização das propriedades elásticas e anelásticas de materiais, por ser uma técnica muito sensível a transições de fase ou processos dinâmicos, devido ao fato da obtenção simultânea do espectro anelástico (atrito interno e módulo elástico) em função da frequência e da temperatura, ao invés de uma única como a maior parte de outras técnicas[35]. Na figura 2.4 é apresentada uma representação esquemática da técnica de espectroscopia mecânica.

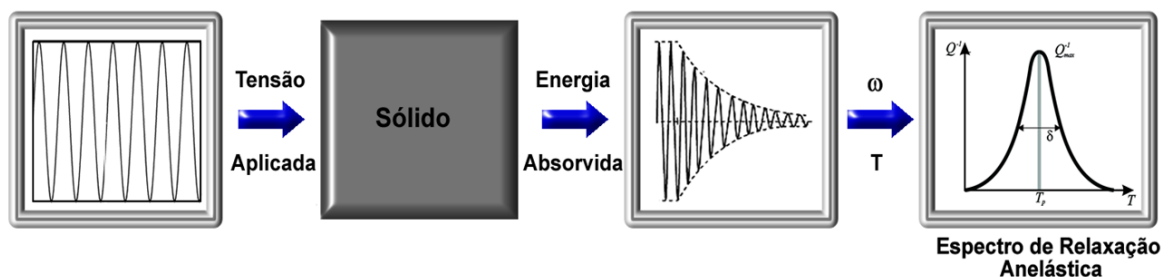


Figura 2.4: Representação esquemática da técnica de espectroscopia mecânica, adaptado de [20].

Em experimentos dinâmicos, uma tensão (ou deformação) periódica é imposta ao sistema e a diferença de fase entre a tensão e a deformação é medida. No caso dos experimentos por espectroscopia mecânica realizados neste trabalho, foi imposta uma tensão dinâmica (oscilação forçada) de tal forma que a amplitude da deformação fosse constante e mediante a medida direta da diferença de fase entre a tensão externa aplicada e a deformação exibida é determinado o espectro anelástico (atrito interno e módulo elástico de rigidez) em função da temperatura e para diferentes frequências.

Analogamente ao descrito para o módulo de flexibilidade complexo na seção 1.3 podemos definir o módulo elástico de rigidez complexo como a razão T/S , obtendo-se que:

$$C^*(\omega) = \frac{T_0}{S_0} \exp[i\phi(\omega)] = C'(\omega) + iC''(\omega) \quad (2.6)$$

onde $C'(\omega)$ e $C''(\omega)$ são as partes real e imaginária de $C^*(\omega)$, sendo associados ao armazenamento de energia e a dissipação de energia, respectivamente[21].

Além disso, o atrito interno (Q^{-1}) definido anteriormente, pode ser obtido da relação entre as partes imaginária e real do módulo elástico de rigidez complexo, tendo-se que:

$$\frac{C''(\omega)}{C'(\omega)} = \operatorname{tg}(\phi(\omega)) = Q^{-1} \quad (2.7)$$

Neste contexto o atrito interno apresenta uma analogia direta com o fator de perdas ($\operatorname{tg}(\delta)$) que se mede com a impedância elétrica.

A espectroscopia mecânica aplicada ao estudo de cerâmicas piezoelétricas tem se mostrado uma das poucas técnicas capaz de identificar transições de fase entre duas fases ferroelétricas diferentes, sendo que em muito dos casos a espectroscopia de impedância elétrica não se mostra sensível a este tipo de transição[10, 11]. Além disso, a espectroscopia mecânica também possibilita a resolução de processos de relaxação que ocorrem em temperaturas muito próximas as de transições de fase em cerâmicas ferroelétricas, que não são possíveis de identificação por meio de outras técnicas comumente empregadas no estudo destes materiais[36].

As medidas do atrito interno e o módulo de armazenamento para as cerâmicas de $(1-x)Bi_{0,5}Na_{0,5}TiO_3 - xBaTiO_3$ sinterizadas, com $0,00 \leq x \leq 0,08$, foram feitas numa faixa de temperatura entre $-190^\circ C$ e $600^\circ C$, no aquecimento e para diferentes frequências, a geometria utilizada para a realização das medidas num equipamento DMA foi a flexão de três pontos, onde a amostra é suportada nos extremos e no centro é aplicada uma deformação de amplitude determinada, para todas as composições estudadas tal

amplitude foi de $20\mu m$, as amostras para estas medidas foram preparadas em formato de barra com espessura aproximada de $1mm$, largura em torno de $4mm$ e comprimento em torno de $25mm$ sendo que na configuração utilizada o comprimento útil é $20mm$.

A caracterização por espectroscopia mecânica foi feita utilizando a configuração de flexão em três pontos mediante oscilações forçadas num analisador dinâmico mecânico (DMA) (vide anexo D) da marca PerkinElmer, modelo DMA8000, que opera no intervalo de temperatura entre $-190^{\circ}C$ e $600^{\circ}C$ e na faixa de frequência de $0,001Hz$ a $300Hz$, pertencente ao Laboratório de Metalurgia Física e Espectroscopia Mecânica (LMFEM) do DF-UFSCar.

2.1.5 Espectroscopia de Impedância Elétrica

Uma característica importante de materiais ferroelétricos é o comportamento da permissividade dielétrica (parte real e imaginária) em função da temperatura e da frequência. A caracterização dielétrica baseia-se na medida da capacitância de um capacitor de placas paralelas tendo entre as placas o material que se quer medir, desta forma, as amostras submetidas a análise dielétrica geralmente são preparadas na forma de discos (de área A e espessura h) e sobre suas superfícies são depositados eletrodos, cujos contatos possam ser considerados ôhmicos. Assim, calcula-se a permissividade dielétrica (ϵ') e a permissividade dielétrica relativa (ϵ_r), a partir da capacitância (C) medida experimentalmente.

$$C = \epsilon' \frac{A}{h} \quad (2.8)$$

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon'}{\epsilon_0} \quad (2.9)$$

onde ϵ' é a permissividade dielétrica do material e ϵ_0 é a permissividade dielétrica do vácuo.

Assim, a forma mais geral para a permissividade dielétrica complexa (ϵ^*) é dada por [12],

$$\epsilon_r^* = \epsilon_r' - i\epsilon_r'' \quad (2.10)$$

O fator de perdas $\tan(\delta)$, que indica o quanto o material está dissipando energia[10], é definido como a razão $\frac{\epsilon_r''}{\epsilon_r'}$. Contudo, a parte real, ϵ_r' , e imaginária, ϵ_r'' , da permissividade dielétrica relativa podem ser obtidas medindo-se a admitância complexa, $Y = G + iB$, sendo $B = \omega C$ a susceptância, ω a frequência angular e G a condutância. Deste modo, temos que:

$$\varepsilon_r' = \frac{Bh}{\omega A \varepsilon_0} \quad (2.11)$$

$$\varepsilon_r'' = \frac{Gh}{\omega A \varepsilon_0} \quad (2.12)$$

As medidas da parte real e imaginária da permissividade dielétrica, em função da temperatura (no resfriamento) e para diferentes frequências, foram feitas em amostras sinterizadas não polarizadas, as amostras foram preparadas em formato de disco com diâmetro em torno de $5mm$ e espessura em torno de $1mm$. Para possibilitar a medida da permissividade dielétrica por meio da espectroscopia de impedância elétrica a amostra foi recoberta com tinta de platina nas superfícies circulares paralelas.

A caracterização dielétrica das amostras produzidas foi realizada no Grupo de Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos (GCCMC) do Instituto de Física de São Carlos-USP, num analisador de impedância da marca Solartron SI 1260, que opera no intervalo de temperatura entre temperatura ambiente e $500^\circ C$ e na faixa de frequência de $10\mu Hz$ a $32MHz$.

2.1.6 Espectroscopia Raman

Ao incidir radiação sobre um material ela pode ser absorvida, transmitida, refletida ou espalhada. Na Espectroscopia Raman o que estuda-se é o espalhamento inelástico da radiação.

Até o final da década de vinte acreditava-se que a radiação, ao incidir sobre um material, sofria apenas espalhamento elástico, ou seja, a luz absorvida pelo material é reemitida com a mesma frequência de incidência, este fenômeno é chamado de *espalhamento Rayleigh* e pode-se pensar como sendo provocado por colisões elásticas entre moléculas e fótons. Em 1928 Sir Chandrasekhara Raman percebeu que uma pequena quantidade de fótons (cerca de 0,1% dos fótons espalhados[37]) era reemitida pela amostra com frequência diferente da radiação incidente. O fenômeno ficou conhecido por *espalhamento Raman* e esta variação de energia dos fótons emitidos correspondem às variações nos níveis de energia quantizada das moléculas na amostra [38].

O espalhamento inelástico da radiação pode ocorrer de duas maneiras: o fóton incidente perde energia para o material, ou seja, quando a radiação espalhada possui uma frequência ν' menor que a frequência incidente ν_0 ($\nu' = \nu_0 - \nu_v$), originando o espalhamento Stokes; ou ganha energia do material, ou seja, a frequência espalhada é maior que a incidente ($\nu' = \nu_0 + \nu_v$), originando o espalhamento anti-Stokes[37].

As diferenças de energia das radiações incidentes e espalhadas nos dois processos descritos acima surgem de transições que ocorrem de um nível fundamental de vibração da

rede para um nível superior chamado nível virtual (Figura 2.5). No processo Stokes o fóton incidente excita o material que passa de um nível fundamental $\nu = 0$ para um nível virtual de vibração, em seguida há o decaimento para um nível vibracional $\nu = 1$ com a energia superior ao nível original. O fóton emitido neste decaimento tem frequência menor que a incidente e diz-se que foi criado um fônon em um nível de energia $\nu = 1$. No espalhamento anti-Stokes considera-se que a rede possui um excesso de energia vibracional, o que pode ser representado pela presença de um fônon em um nível vibracional $\nu = 1$, novamente o fóton incidente excita o material para um nível virtual e em seguida decai para o nível fundamental $\nu = 0$. O fóton emitido possui energia maior que o fóton incidente e esta diferença de energia foi fornecida pela rede e diz-se que neste processo há a aniquilação de um fônon, ou seja, sua energia foi transferida à radiação anti-Stokes[37].

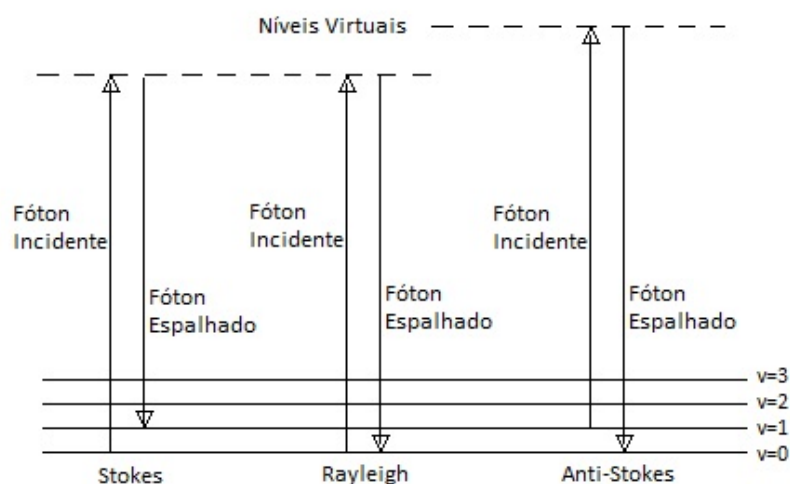


Figura 2.5: Esquema das transições presentes no espalhamento Rayleigh e no espalhamento Raman do tipo Stokes e anti-Stokes [39].

Pode-se observar o espalhamento Raman utilizando-se fontes de radiação monocromática de frequência adequada, pois o que se mede com a técnica é a diferença de energia entre o nível fundamental da rede e o primeiro nível excitado, e isto não depende da radiação incidente.

A Espectroscopia Raman é, portanto, a interação com os modos de vibração das moléculas constituintes (dispersão por fônons ópticos). Esta é uma técnica fotônica de alta resolução capaz de fornecer informações químicas e estruturais de quase qualquer material.

As medidas Raman foram realizadas utilizando um espectrômetro triplo da marca Jobin Yvon, modelo T64000, equipado com acessórios micro-Raman. O espectro foi armazenado por um detector do tipo CCD refrigerado por nitrogênio líquido. Como fonte de excitação utilizou-se a linha 514,5nm de um laser de argônio. Os parâmetros experimentais foram ajustados de forma a fornecerem uma resolução de $1,5\text{cm}^{-1}$. Para as

medidas em função da temperatura, as amostras foram posicionadas em um forno para microscópio (*hot stage*) da marca Linkam, que possibilita medir com temperaturas até 800°C. Estes equipamentos pertencem ao grupo de Espectroscopia Raman em materiais nanoestruturados do DF-UFSCar.

2.2 Preparação de Amostras: Método de Reação de Estado Sólido

O método de reação de estado sólido é um dos mais empregados para síntese de materiais cerâmicos, permitindo obter o material desejado mantendo sempre os precursores na fase sólida. Além disso, este método de síntese é de baixo custo, quando comparado com outras técnicas de obtenção de amostras cerâmicas.

As principais etapas envolvidas na produção das amostras pelo método de reação de estado sólido são representadas esquematicamente na Figura 2.6 e são descritas a continuação.

- **Secagem e Pesagem:** Após os cálculos das quantidades necessárias de cada reagente para produzir uma amostra com alguma estequiometria definida e de certa massa, os reagentes são colocados numa estufa de secagem para eliminar a umidade, uma vez secos, são pesadas as quantidades calculadas numa balança de precisão.
- **Mistura:** Estando secos e pesados, os precursores são misturados em moinho de bolas por algumas horas, usando-se potes de polipropileno com peças de moagem de zircônio reforçado com ítria, com o objetivo de se obter uma mistura homogênea entre eles, necessária para continuar com a etapa seguinte.
- **Calcinação:** Nesta etapa, os reagentes misturados são colocados num forno e aquecidos até temperaturas que favoreçam a reação química e a formação da fase procurada. Dependendo o caso, é provável que seja necessário repetir o processo de calcinação para se obter a formação de uma fase majoritária na amostra.
- **Moagem e Compactação:** O material obtido até aqui é uma amostra policristalina em pó com a estequiometria desejada mas sem condições para ser estudada adequadamente. O processo de moagem e compactação visa a produzir as condições necessárias para que a sinterização seja efetiva, isto é, tamanho de partícula adequado (diminuição dele) e boa compactação do material em pó.

Em essência, após da moagem, uma massa de pó é compactado adotando a forma determinada através da aplicação de pressão. Quando o grau de compactação aumenta a fração de volume vazio entre as partículas do pó diminui. Geralmente são utilizados dois tipos básicos de procedimentos de prensado de pó: uniaxial e isostático.

- **Sinterização:** Esta reação presente na implementação do método de reação de estado sólido, também chamada de sinterização em fase sólida, faz referência ao caso onde não são envolvidas fases líquidas no processo de síntese. Aqui, quando aplicada energia térmica a um pó ou mistura de pós compactados ocorrem basicamente dois fenômenos associados, os quais são, densificação e crescimento de grão. Assim, podemos dizer que a sinterização é o processo pelo qual se consegue que pequenas partículas de um material mantenham-se unidas por difusão em estado sólido, este tratamento térmico baseia-se na transformação de um produto poroso e compacto em outro denso e coerente, com o qual se conseguem grãos de até vários micrômetros de tamanho.

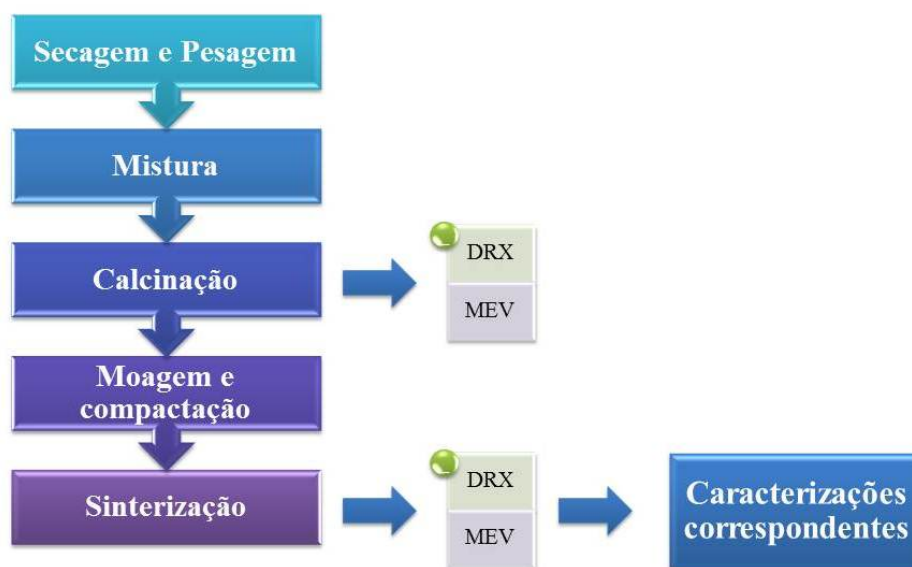


Figura 2.6: Esquema geral de preparação das amostras.

Detalhes dos parâmetros específicos de cada uma das etapas de preparação das amostras, como tempos e temperaturas utilizadas, serão apresentados junto com os resultados na seção 3.1 do capítulo “Resultados e Discussões”.

Neste projeto, a obtenção de amostras pelo método de reação de estado sólido foi realizada conjuntamente nas instalações do Grupo de Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos (GCCMC) do Instituto de Física de São Carlos-USP, o Laboratório de Materiais Funcionais Avançados (MAFA) do DF-UFSCar e o Laboratório de Metalurgia Física e Espectroscopia Mecânica (LMFEM) do DF-UFSCar.

3 Resultados e Discussões

3.1 Preparação das Amostras

A partir dos precursores (materiais de partida da síntese) de alta pureza, apresentados na Tabela 3.1, foram produzidas, pelo método de reação de estado sólido, as amostras de $(1 - x)Bi_{0,5}Na_{0,5}TiO_3 - xBaTiO_3$ com $0,00 \leq x \leq 0,08$. Para as diferentes composições a quantidade necessária de cada precursor foi calculada segundo suas proporções estequiométricas. A nomenclatura utilizada a partir deste ponto será: $(1 - x)Bi_{0,5}Na_{0,5}TiO_3 - xBaTiO_3 = BNT - (100x)BT$.

Tabela 3.1: Precursores utilizados na preparação das diferentes composições de BNT-BT.

Precursor	Fabricante	Pureza
Bi_2O_3	Acros Organics	99,9%
Na_2CO_3	Acros Organics	99,8%
TiO_2 (Anatase)	Aldrich	99,8%
$BaCO_3$	Alfa Aesar	99,8%

A fase Anatase é uma das fases estruturais do TiO_2 , tendendo a se transformar com o aumento da temperatura em Rutilo (uma outra fase estrutural do TiO_2 que é mais estável). Tal transformação é irreversível, assim, pelo fato da transição ocorrer numa temperatura próxima das temperaturas de trabalho (em torno de $1000^\circ C$), resolveu-se para este trabalho utilizar a fase Rutilo como um dos precursores, para evitar qualquer possível efeito da transformação de Anatase para Rutilo na preparação das amostras. O TiO_2 disponível em fase Anatase, foi transformado em Rutilo mediante um tratamento térmico a $1100^\circ C$ por doze horas.

Os precursores foram secos a $120^\circ C$ numa estufa de secagem e posteriormente pesados, depois foram misturados em um frasco de polipropileno, contendo álcool isopropílico e cilindros de zircônia reforçada com ítria, durante 24h. Após a mistura, os pós foram secos e consecutivamente calcinados a $900^\circ C$ durante 3h, e então, moídos durante 24h. A seguir, o material calcinado foi compactado uniaxialmente utilizando 3%p de PVB como aglutinante para conformação das amostras nos diferentes formatos e depois prensados isostaticamente a $250MPa$ para diminuir a fração de volume vazio entre as partículas do pó calcinado. Finalmente as amostras foram sinterizadas entre $1120^\circ C$ e $1150^\circ C$ durante

3h. As rampas de temperatura correspondentes com os tratamentos térmicos de calcinação e sinterização são representadas na Figura 3.1. Já na Figura 3.2 é apresentado um exemplo dos diferentes formatos de amostras produzidas para cada uma das composições.

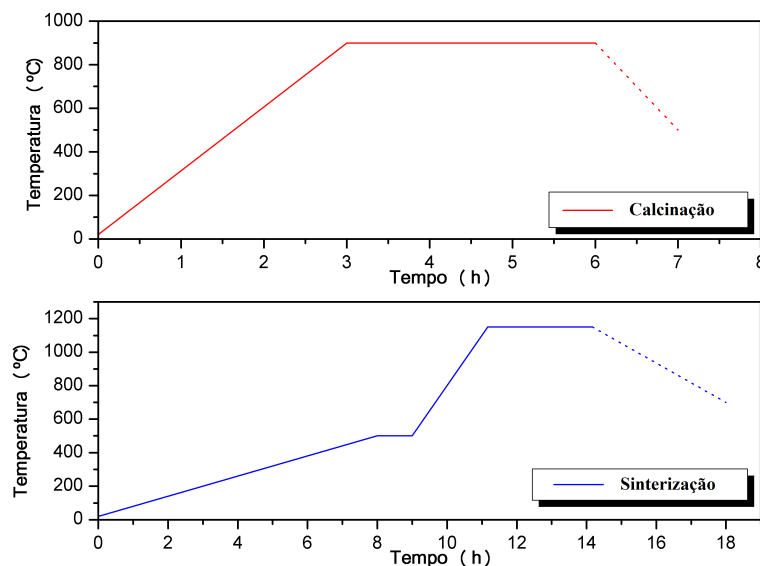


Figura 3.1: Rampas de calcinação e sinterização utilizadas na preparação das amostras, a linha pontuada representa resfriamento por inércia térmica. A primeira etapa do processo de sinterização (até 500°C) é implementada para a eliminação do aglutinante das amostras.

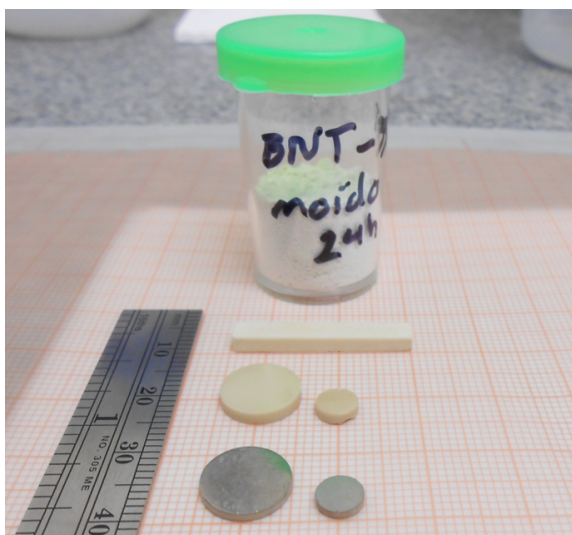


Figura 3.2: Formatos das amostras produzidas para cada uma das composições de $(1-x)\text{BNT}-x\text{BT}$.

3.2 Propriedades do Cerâmico $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$ (BNT)

O estudo das propriedades físicas do BNT, como base do sistema BNT-BT, se faz indispensável para a compreensão dos fenômenos envolvidos na adição do BT ao sistema,

desta maneira foi realizado um estudo detalhado de algumas propriedades envolvendo caracterização estrutural, ferroelétrica, dielétrica e mecânica do BNT. Na sequência são apresentados os resultados obtidos por DRX, MEV, espectroscopia Raman, caracterização ferroelétrica, espectroscopia de impedância elétrica e espectroscopia mecânica para o BNT.

3.2.1 Caracterização estrutural

As medidas de difração de raios-X para o BNT foram feitas em amostras calcinadas e sinterizadas, os difratogramas foram coletados num intervalo 2θ entre 10° e 90° com passo de um grau por minuto. O refinamento por meio do método de Rietvelt dos resultados, da amostra sinterizada a 1120°C por três horas, mostrou que uma fase pura do tipo perovskita foi formada sem presença de fases secundárias, foi possível determinar que o BNT cristaliza numa estrutura romboédrica (grupo cristalino R3c), o qual corresponde com o esperado para este material, ver Figura 3.3. A estrutura cristalina foi estudada analisando o padrão de difração de raios-X utilizando o código GSAS[40], onde na Tabela 3.2 são apresentados os valores obtidos para os parâmetros de rede e as posições atômicas.

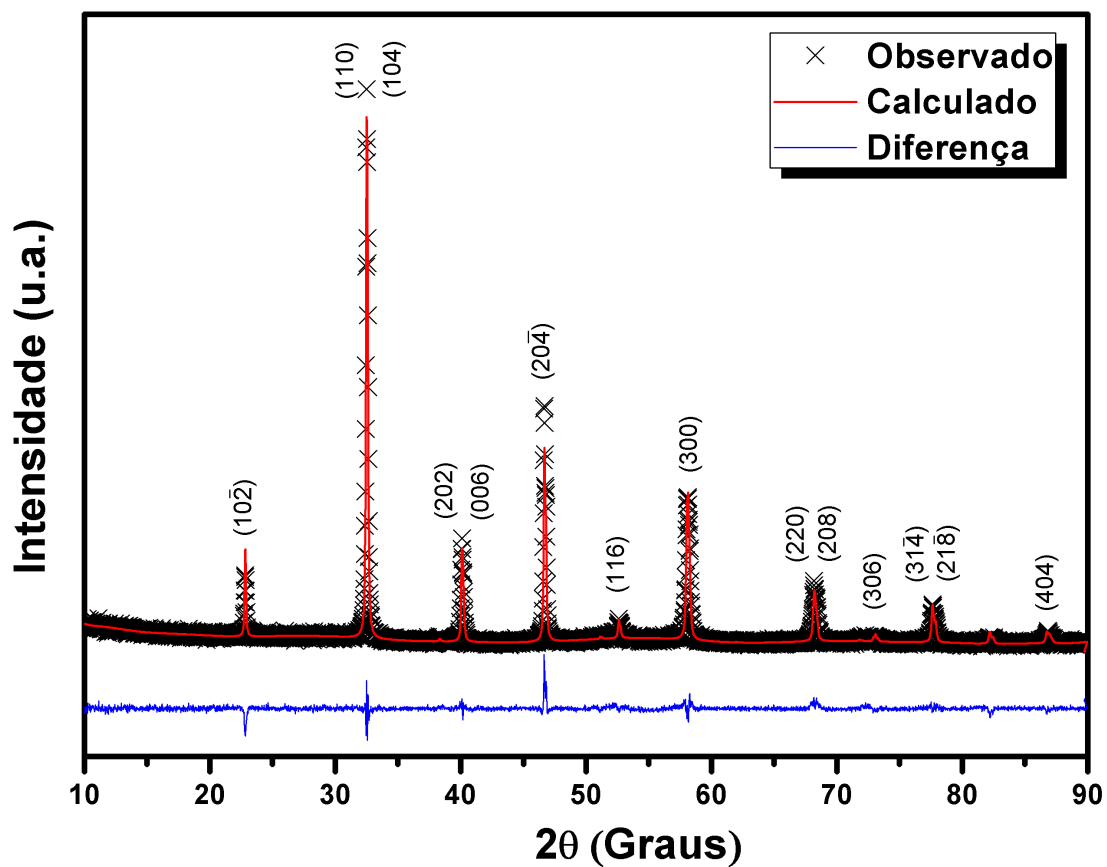


Figura 3.3: Padrão de difração da cerâmica de BNT sinterizada junto com o perfil de ajuste pelo método de Rietvelt.

Tabela 3.2: Parâmetros estruturais refinados para o BNT, posições atômicas e parâmetros de rede. O grupo cristalino correspondente é o R3c.

Átomo	Posições atômicas			Ocupação
	X	Y	Z	
Na	0,0000	0,0000	0,2611	0,5
Bi	0,0000	0,0000	0,2611	0,5
Ti	0,0000	0,0000	0,0163	1
O	0,1390	0,3540	0,0833	1
Parâmetros de rede (Å) $a = 5,4946(2)$ $b = 5,4946(2)$ $c = 13,4551(9)$				

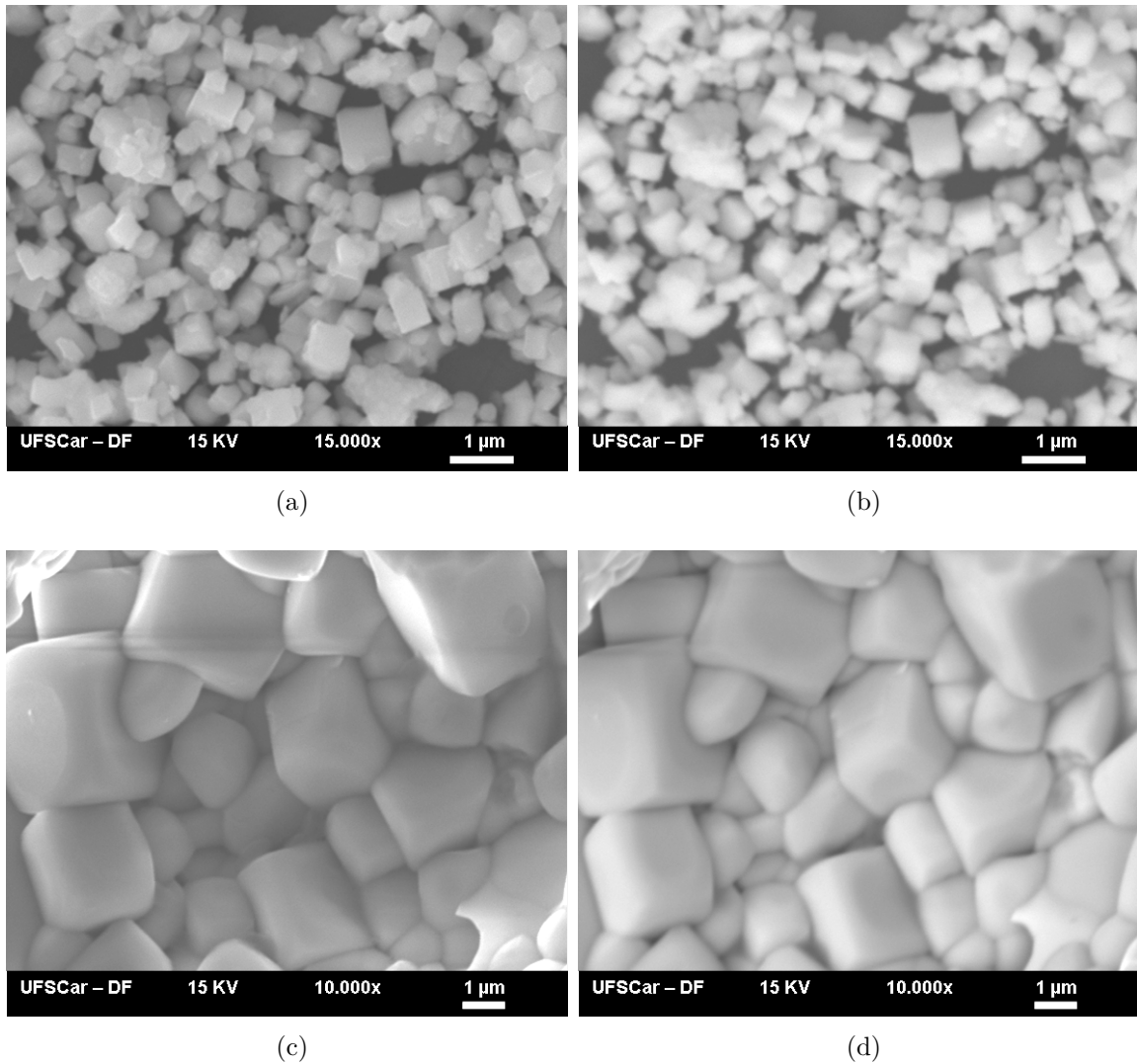


Figura 3.4: Micrografias do BNT calcinado e sinterizado. (a) e (b) são as micrografias do BNT calcinado nos modos SEI e BEI, respectivamente; (c) e (d) são as micrografias do BNT sinterizado nos modos SEI e BEI, respectivamente.

A densidade do BNT após sinterizado foi medida por meio do método de Arquimedes, obtendo-se que as amostras produzidas tem 97% de densificação com respeito à densidade teórica calculada a partir do refinamento. As fotomicrografias de MEV permitiram estudar as características microestruturais do BNT, nota-se que os pós calcinados tem uma distribuição granular homogênea, mas com tendência a formar aglomerados, já no caso das amostras sinterizadas pode-se apreciar um crescimento significativo dos grãos (até vários microns), estes apresentam uma geometria regular com estrutura compacta e inhomogeneidade no tamanho. Adicionalmente, por meio da análise de elétrons retroespalhados (modo BEI) observou-se que composicionalmente o BNT (calcinado e sinterizado) contem fase única sem maior diferença nos setores analisados, vide Figura 3.4.

Como complementação aos resultados anteriores foram feitas medidas por espectroscopia Raman para o BNT sinterizado, tanto a temperatura ambiente como para temperaturas superiores (até $600^{\circ}C$); o estudo dos *soft modes* em função da temperatura também foi realizado para o BNT utilizando-se de uma configuração experimental específica que permite maior resolução em baixos valores de deslocamentos Raman.

Os resultados obtidos por espectroscopia Raman a temperatura ambiente para o BNT são apresentados na Figura 3.5 junto com sua decomposição espectral com modos de forma Lorentziana, onde foi possível observar seis modos Raman diferentes no intervalo entre $100cm^{-1}$ e $1000cm^{-1}$; o espectro é consistente com trabalhos anteriores[27,30,32,41] onde é atribuído à fase romboédrica R3c (em concordância com o resultado de DRX), para a qual, de acordo com a literatura, são esperados um total de 13 modos Raman ($\Gamma_{R3c} = 4A_1 + 9E$ [32]).

Foram determinadas três regiões principais no espectro Raman do BNT, a primeira em torno de $135cm^{-1}$ correspondente com o modo $A_1(TO_1)$ (modo transversal óptico A_1) associado com vibrações envolvendo a posição A da estrutura[30,42]; a segunda região em torno de $277cm^{-1}$ correspondente com o modo $E(TO_2)$ (modo transversal óptico E) associado com o alongamento das ligações dos grupos octaédricos TiO_6 [30]; A terceira região, entre $400cm^{-1}$ e $700cm^{-1}$ inclui modos associados com vibrações de octaedros TiO_6 , provavelmente como uma superposição das bandas transversal óptica (TO) e longitudinal óptica (LO) de caráter A_1 [43].

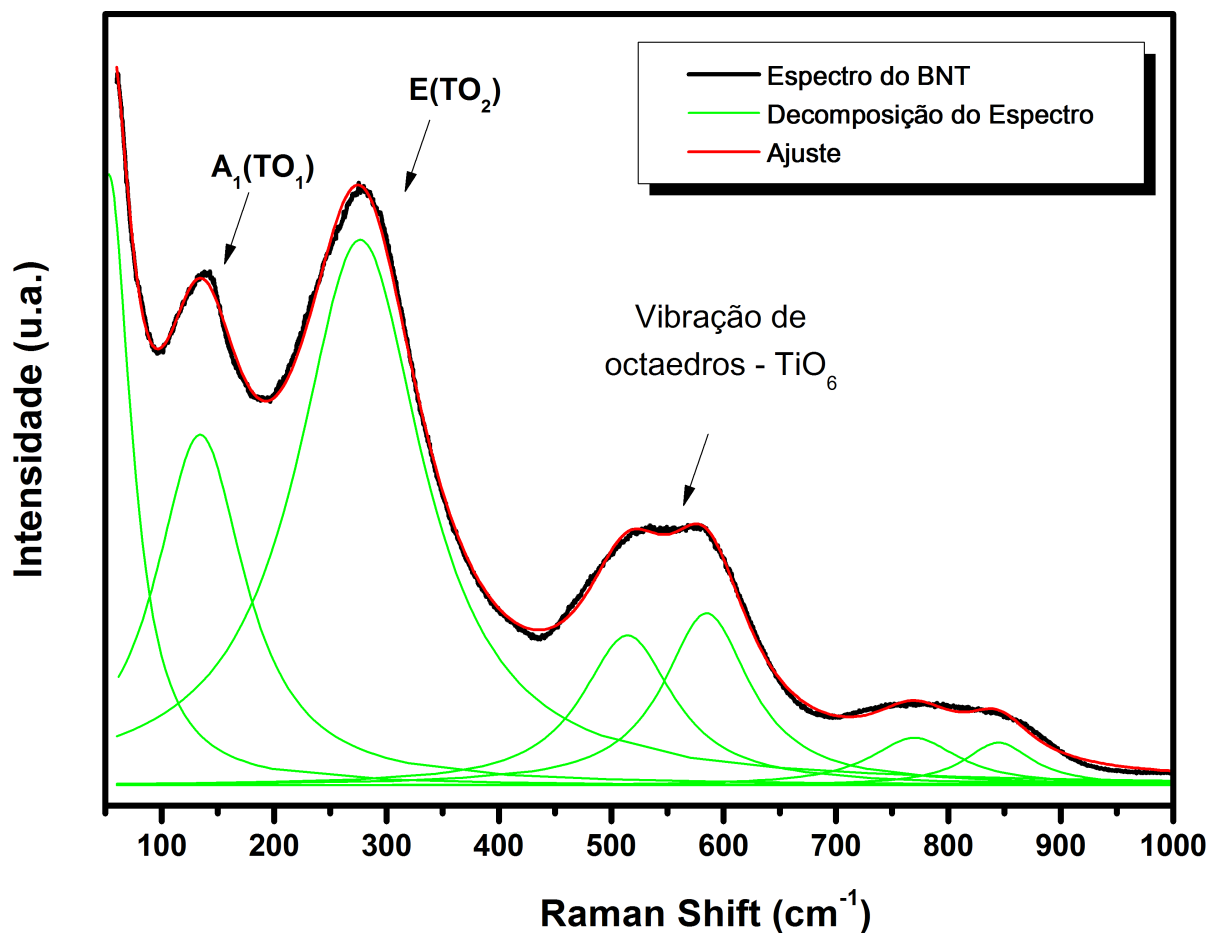


Figura 3.5: Espectro Raman obtido para o BNT. A decomposição espectral foi feita por meio de 6 modos de forma Lorentziana, apresentados na figura. A designação dos diferentes modos é indicada.

Os espectros Raman do BNT foram obtidos para diferentes temperaturas desde temperatura ambiente até 600°C . A Figura 3.6 mostra a variação do espectro Raman do BNT como função da temperatura, a dispersão natural dos modos vibracionais como consequência do aumento da temperatura é observada.

Na Figura 3.7 é apresentado o comportamento da posição central dos diferentes modos vibracionais com o aumento da temperatura, a identificação de tal posição dificulta-se para temperaturas maiores sendo praticamente imperceptível a partir de 300°C (ver Figura 3.6). Segundo estes resultados não é possível concluir ocorrência de transformações de fases estruturais no intervalo de temperatura estudado (contrário ao que se esperava, ver seção 3.2.3) devido à dispersão dos modos vibracionais com o aumento da temperatura além da baixa resolução na temperatura.

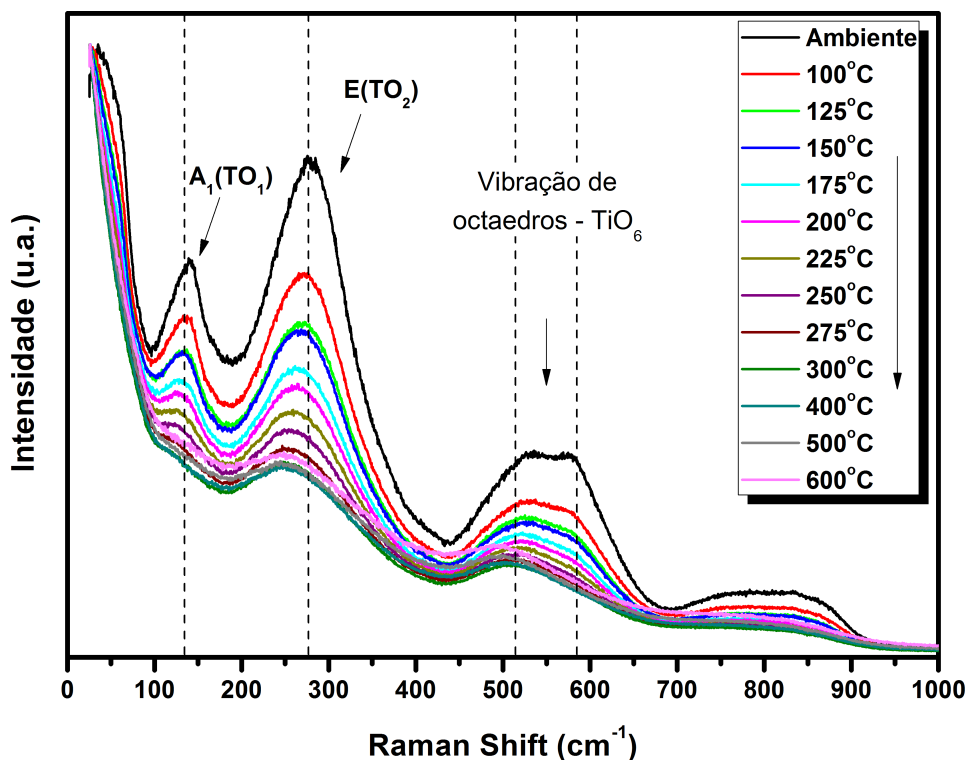


Figura 3.6: Evolução do espectro Raman do BNT como função da temperatura, a dispersão natural dos modos vibracionais como consequência do aumento da temperatura é observada. A designação dos diferentes modos é indicada.

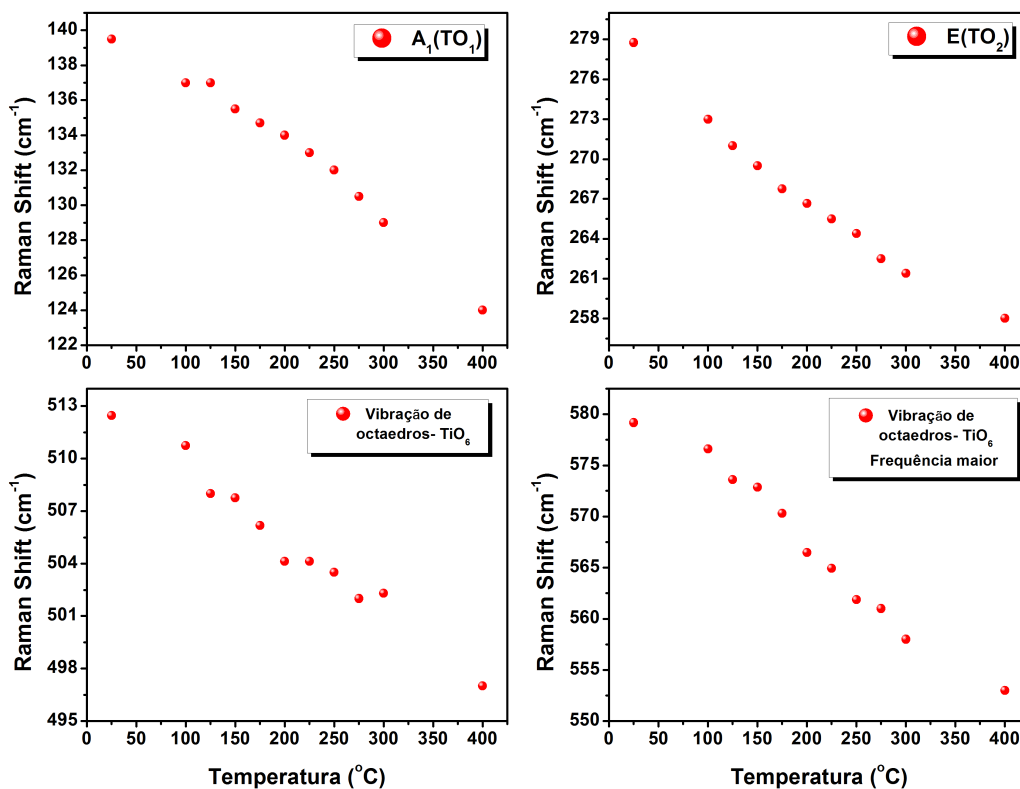


Figura 3.7: Comportamento da posição central dos diferentes modos vibracionais no espectro Raman do BNT com o aumento da temperatura.

A evolução dos *soft modes* com a temperatura permite determinar (aproximadamente) a temperatura onde começa efetivamente a transição de fase, pois tais modos são característicos de cada fase estrutural e desaparecem quando esta deixa de existir; tendo em conta que no espalhamento Raman só é possível observar os *soft modes* na fase não centrossimétrica, a dinâmica deles é em princípio estudada na fase ferroelétrica em temperaturas anteriores a T_c .

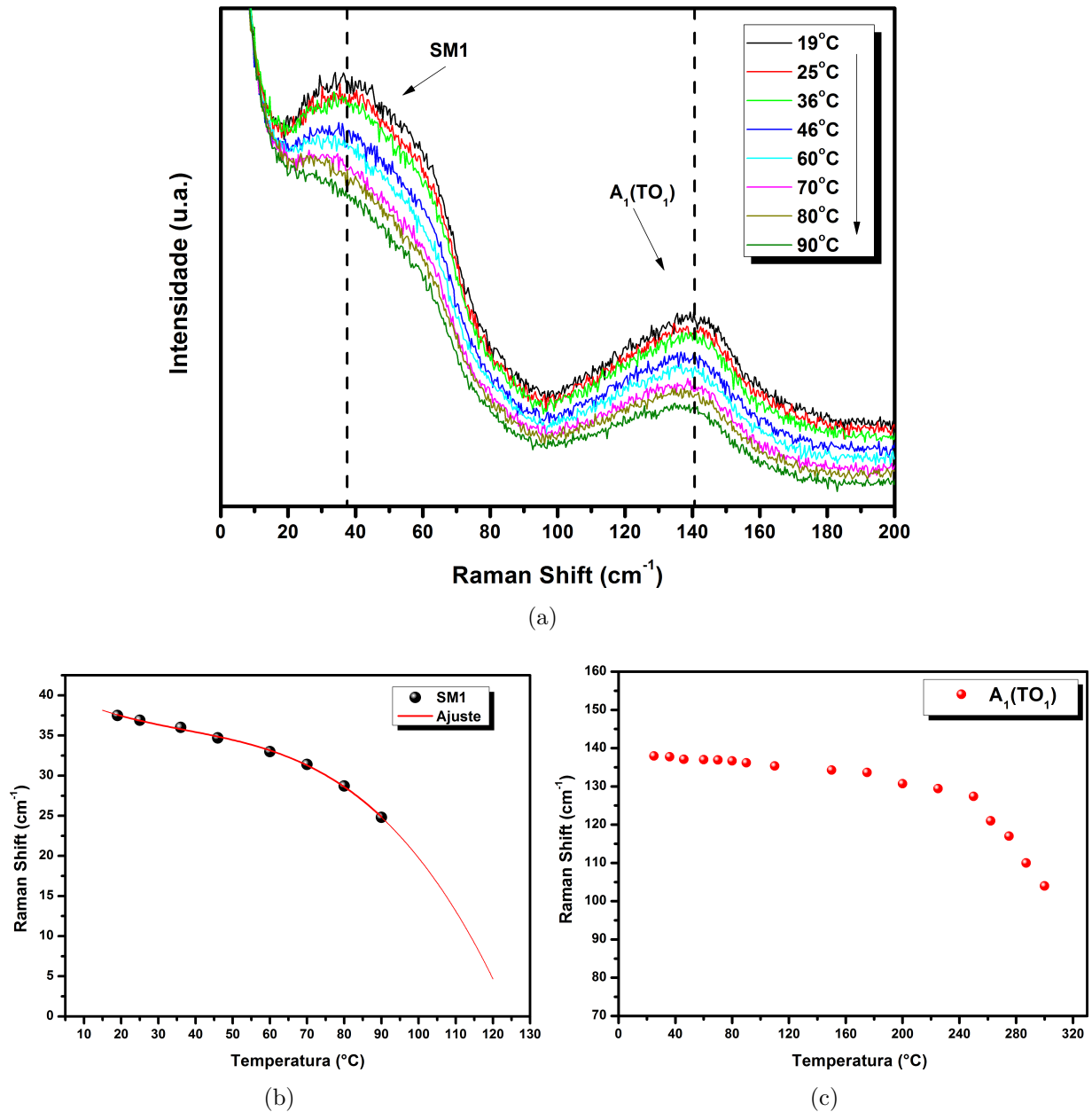


Figura 3.8: (a) Evolução espectro Raman com o aumento da temperatura, incluindo o *soft mode* ($SM1$) observado em torno de 37cm^{-1} e o modo $A_1(TO_1)$ em torno de 135cm^{-1} ; (b) Extrapolação do comportamento do $SM1$ para baixos valores de deslocamento Raman; (c) Comportamento do modo $A_1(TO_1)$ com maior resolução na temperatura, é observada uma mudança na inclinação ao redor de 250°C .

Na Figura 3.8(a) é apresentada a evolução do espectro Raman com o aumento da temperatura, incluindo o *soft mode* ($SM1$) observado em torno de 37cm^{-1} e o modo $A_1(TO_1)$ em torno de 135cm^{-1} . A extrapolação do comportamento do $SM1$ para baixos valores de deslocamento Raman (vide Figura 3.8(b)) sugere que em torno de 125°C ocorre um processo que pode estar associado com a modificação do caráter ferroelétrico do material (ver seção 3.2.3).

Já na Figura 3.8(c), é apresentado com maior resolução na temperatura o comportamento do modo $A_1(TO_1)$, onde pode ser observada uma mudança na inclinação ao redor de 250°C . Esta inflexão no comportamento do modo $A_1(TO_1)$ pode-se relacionar com uma transição de fase estrutural no BNT, em concordância com o resultado por espectroscopia mecânica obtido (ver seção 3.2.3).

3.2.2 Comportamento Ferroelétrico do BNT

As medidas de polarização em função do campo elétrico foram feitas numa amostra de BNT sinterizada, com formato de disco ($5,4\text{mm}$ de diâmetro e $1,8\text{mm}$ de espessura) e com contato de platina sobre as superfícies circulares da amostra, a medida foi feita a temperatura ambiente com a amostra imersa em óleo de silicone para evitar quebra dielétrica do ar, o campo elétrico aplicado foi alternado com frequência de 100Hz .

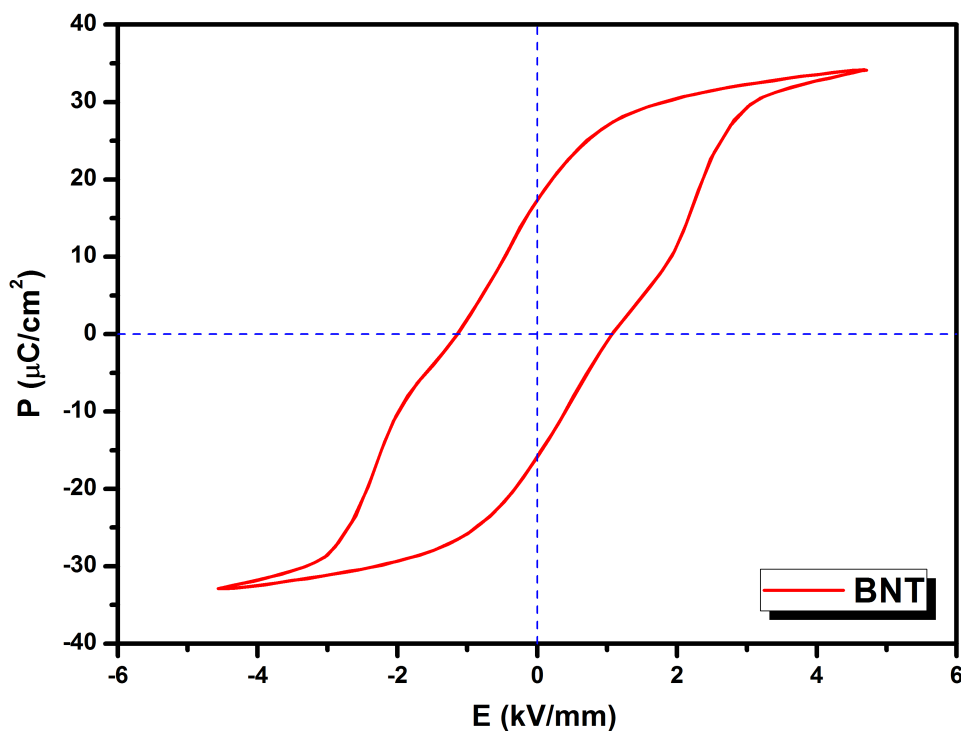


Figura 3.9: Polarização em função do campo elétrico para o BNT, onde pode-se observar o comportamento ferroelétrico exibido.

Na Figura 3.9 é apresentado o ciclo de histerese do BNT, neste podemos apreciar um comportamento ferroelétrico com tendência a se tornar antiferroelétrico (o que efetivamente acontece a maiores temperaturas, ver seção 3.2.3). Do ciclo de histerese obtido foram determinados os valores de polarização de saturação, polarização remanescente e campo elétrico coercitivo correspondentes ao BNT, estes valores são: $33,5\mu C/cm^2$, $16,68\mu C/cm^2$ e $1,11kV/mm$, respectivamente.

3.2.3 Transições de Fase no BNT

O estudo das transições de fase no material cerâmico BNT tem sido feito por diferentes autores[11, 24, 31, 32, 44, 45] por meio de diferentes técnicas sensíveis aos tipos de transições de fases que ele apresenta, onde têm-se dado especial ênfase ao estudo das transições estruturais e dielétricas neste material, mas, são poucos os trabalhos que apresentam estudos das propriedades anelásticas e sua relação com a resposta dielétrica do BNT[11, 46, 47]. Nessa seção pretende-se mostrar a relação entre os espectros anelásticos e dielétricos do BNT obtidos com o fim de ampliar a nossa compreensão em quanto à natureza dos processos observados.

A Figura 3.10 ilustra o comportamento das partes real e imaginária da permissividade dielétrica em função da temperatura e para varias frequências da cerâmica de BNT sinterizada. Do ponto de vista da medida dielétrica, podem-se distinguir duas regiões de temperatura onde ocorrem diferentes processos, a primeira região (entre temperatura ambiente e $\sim 210^\circ C$) apresenta um máximo em torno de $150^\circ C$ para $10kHz$ ($T_{\epsilon 1}$) o qual mostra um pico caracterizado pelo deslocamento para temperaturas maiores com o aumento da frequência e pode-se relacionar com a transição de fase ferroelétrica- anti-ferroelétrica (F-Af) no material, a segunda região, em torno da temperatura de máxima permissividade dielétrica, $T_{\epsilon m} \sim 315^\circ C$, não apresenta relaxação apreciável, este processo é caracterizado por ocorrer numa faixa muito ampla de temperatura, alguns autores o descrevem como sendo uma transição de fase do tipo difusa (TDF), relacionada tanto com a transição de fase estrutural de romboédrica para tetragonal (R-T) quanto com a transição do estado antiferroelétrico ao paraelétrico (Af-P) [30, 31, 47, 48].

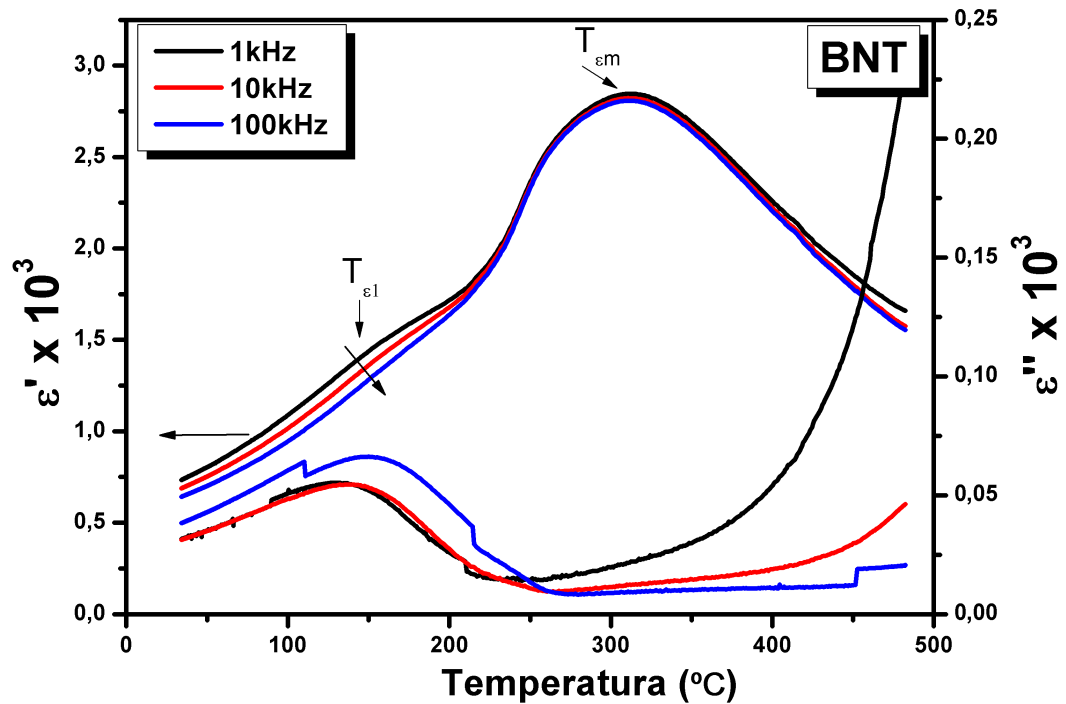


Figura 3.10: Parte real e imaginária da permissividade dielétrica do BNT como função da temperatura e para diferentes frequências, medida no resfriamento.

O atrito interno e o módulo de armazenamento em função da temperatura e para várias frequências são apresentados na Figura 3.11, podem-se apreciar varias anomalias em diferentes regiões de temperatura, a primeira anomalia (T_1) ocorre entre $\sim 120^\circ\text{C}$ e $\sim 279^\circ\text{C}$, este processo pode-se relacionar com mudanças nos parâmetros de rede mas sem transição de fase estrutural associada, a anomalia T_1 envolve então unicamente a transição de fase F-Af no material sem mudança da estrutura mas com variação no tamanho e comprimento de correlação dos domínios[11]; a segunda anomalia (T_2) localizada em $\sim 279^\circ\text{C}$, é independente da frequência tanto no atrito interno quanto no módulo de armazenamento, tal resultado difere do esperado para mecanismos de relaxação termicamente ativados, sendo este característico de transição de fase estrutural, neste caso correspondente com a transição de fase estrutural R-T e além disso com a transição de fase Af-P[11, 44]; a terceira anomalia (T_3) ocorre entre $\sim 300^\circ\text{C}$ e $\sim 540^\circ\text{C}$ e apresenta o comportamento típico dos processos de relaxação anelásticos, esta anomalia no espectro anelástico do BNT não tem sido reportada na literatura recente (ver por exemplo [11, 46, 47]) e mais provas serão necessárias para a determinação dos processo físicos envolvidos; a quarta anomalia (T_4), da mesma forma do que a segunda, é independente da frequência tanto no atrito interno quanto no módulo de armazenamento sendo associada com a transição de fase estrutural de tetragonal para cúbica (T-C)[11, 44] e esta localizada em $\sim 543^\circ\text{C}$. A ocorrência das anomalia T_1 e T_2 no espectro anelástico estão em concordância com os resultados obtidos no estudo dos *soft modes* por espectroscopia Raman,

podendo relacionar o início da transição F-Af em T_1 com a extrapolação do $SM1$, e a transição de fase estrutural R-T em T_2 com a mudança de inflexão do comportamento do modo A_1 para temperaturas em torno de 250°C .

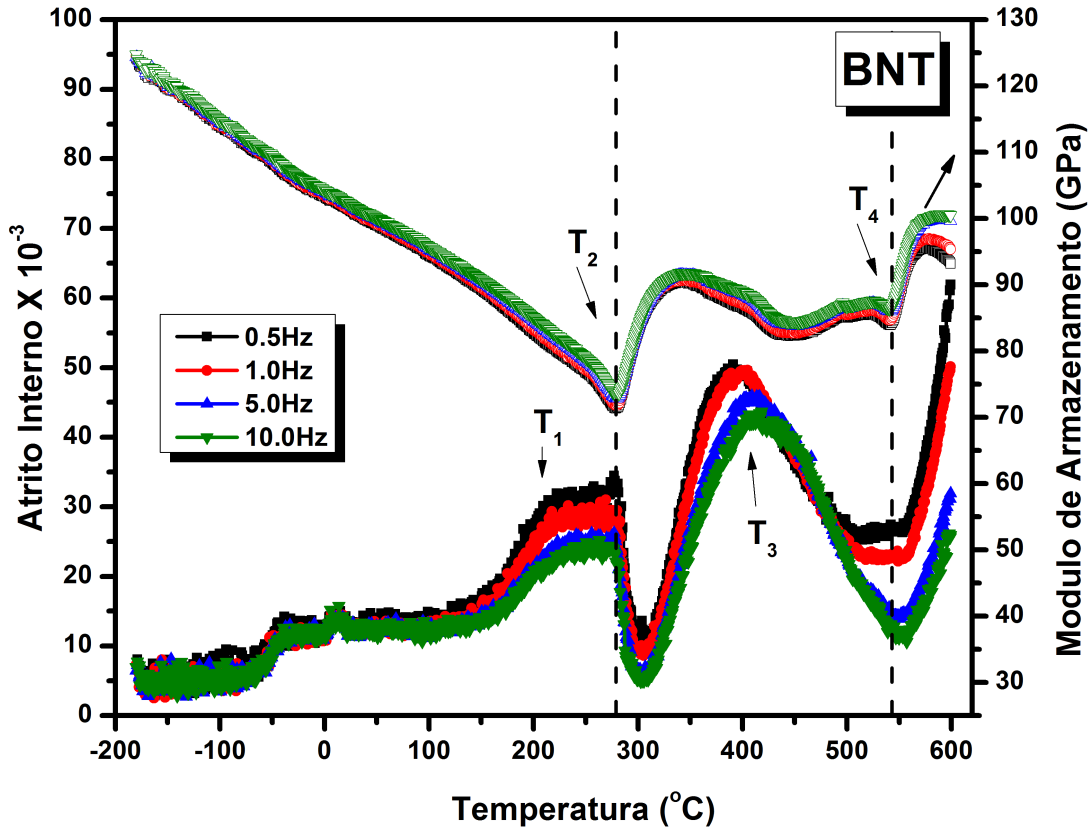


Figura 3.11: Atrito interno e módulo de armazenamento do BNT como função da temperatura e para diferentes frequências, medida no aquecimento.

Com a intenção de analisar o que acontece na anomalia T_3 tentou-se descrevê-la como sendo um único mecanismo de relaxação termicamente ativado, para o qual deve ser válida a lei de Arrhenius[21]:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E}{k_\beta T}\right) \quad (3.1)$$

onde τ é o tempo de relaxação, τ_0 é a taxa de saltos dos defeitos entre sítios equivalentes, E é a energia de ativação do processo de relaxação e k_β é a constante de Boltzmann. Na condição de ressonância do sistema (onde o atrito interno é máximo) é válido que $\omega\tau_p = 1$, com $\omega = 2\pi f$ sendo a frequência angular e τ_p o tempo de relaxação na temperatura do pico (T_p), com isso podemos escrever a lei de Arrhenius na ressonância como

$$f_p = f_0 \exp\left(\frac{-E}{k_\beta T_p}\right) \quad \text{ou} \quad (3.2)$$

$$\ln(f_p) = -\frac{E}{k_\beta T_p} + \ln(f_0) \quad (3.3)$$

No nosso caso f_p são as diferentes frequência de oscilação forçada que são impostas na amostra pelo equipamento, para cada uma das f_p obtêm-se um valor de T_p correspondente.

Na Figura 3.12 é apresentado o ajuste tipo Arrhenius para a anomalia T_3 obtendo-se como resultado uma energia de ativação de $4,143eV$ (considerando um único mecanismo de relaxação anelástica) o qual é incompatível com as energias típicas destes processos (da ordem de $1eV$ [10, 49]). Além disso, a ampla faixa de temperatura em que tal anomalia ocorre e a não simetria do pico observado nos leva a concluir que não se trata de um único processo de relaxação anelástica acontecendo na anomalia T_3 .

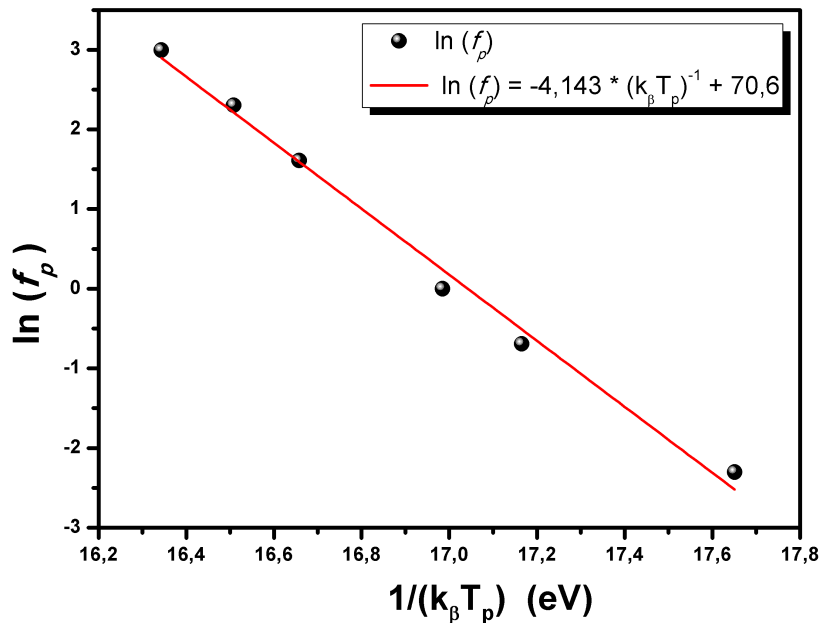


Figura 3.12: Ajuste tipo Arrhenius para a anomalia T_3 . Se considerado um único processo de relaxação anelástica a energia de ativação seria de $4,143eV$.

De maneira somente ilustrativa, o perfil da anomalia T_3 para a frequência de $5,0Hz$ foi decomposto em picos de Debye (que correspondem com o perfil típico no atrito interno de um único processo de relaxação mecânica, conforme anexo A), obteve-se que efetivamente esta anomalia pode ser decomposta em mais de um pico, ou seja, pode-se dizer que corresponde a vários processos de relaxação superpostos, ver Figura 3.13. As energias de ativação dos três processos supostos para o ajuste são: $0,516eV$, $0,455eV$ e $0,489eV$ com centros em $359,78^\circ C$, $404,63^\circ C$ e $457,42^\circ C$, respectivamente. Os valores de energia de ativação do ajuste são mais razoáveis do que o obtido se considerado um único processo de relaxação, mas, ainda não é claro fisicamente o que acontece na anomalia T_3 para o BNT.

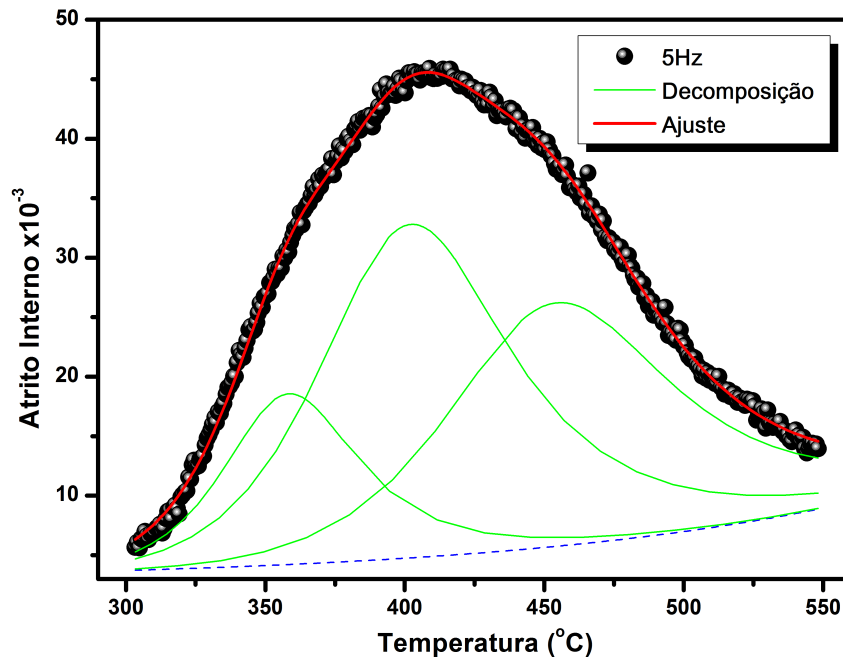


Figura 3.13: Ajuste da anomalia T_3 (frequência $5Hz$) por meio da decomposição em picos elementares de Debye. Efetivamente esta anomalia pode ser ajustada por três picos superpostos.

Em analogia ao mecanismos de relaxação anelástica já observados para outros materiais piezoelétricos, como o PZT, pode-se associar este processo de relaxação anelástica (T_3) a interação e mobilidade de defeitos presentes no material. Porém, estudos complementares se fazem necessários para que se possa entender melhor a natureza física destes diversos mecanismos.

Um fato relevante observado é que não havia sido reportado na literatura mecanismos de relaxação anelástica em materiais eletrocerâmicos na fase paraelétrica destes, tendo sido somente reportado na região de fase ferroelétrica. Isso deve ocorrer para o caso do BNT possivelmente devido à simetria cristalina da fase paraelétrica ser tetragonal até temperaturas da ordem de $540^\circ C$, que deve contribuir efetivamente para que os defeitos existentes deem origem a dipolos elásticos com simetrias necessárias para que os mecanismos de relaxação anelástica possam ocorrer[21].

O fato de que o BNT seja um material piezoelétrico, ou seja, que tem resposta mecânica e elétrica acoplada, permite-nos relacionar os resultados obtidos por meio da espectroscopia de impedância elétrica e da espectroscopia mecânica como resultados complementares associados aos mesmos processos físicos acontecendo em certas temperaturas. Comparativamente cabe destacar que as frequências de medida das duas técnicas tem varias ordens de grandeza de diferença o que pode interferir no poder de resolução de uma ou outra técnica quando observado um mesmo processo. Na Figura 3.14 é apresentada a resposta mecânica e dielétrica do BNT na mesma escala de temperatura, no gráfico são marcados com linhas tracejadas os processos mecânicos e dielétricos observados, isto com

o intuito de poder associar os efeitos dielétricos com os mecânicos e vice-versa.

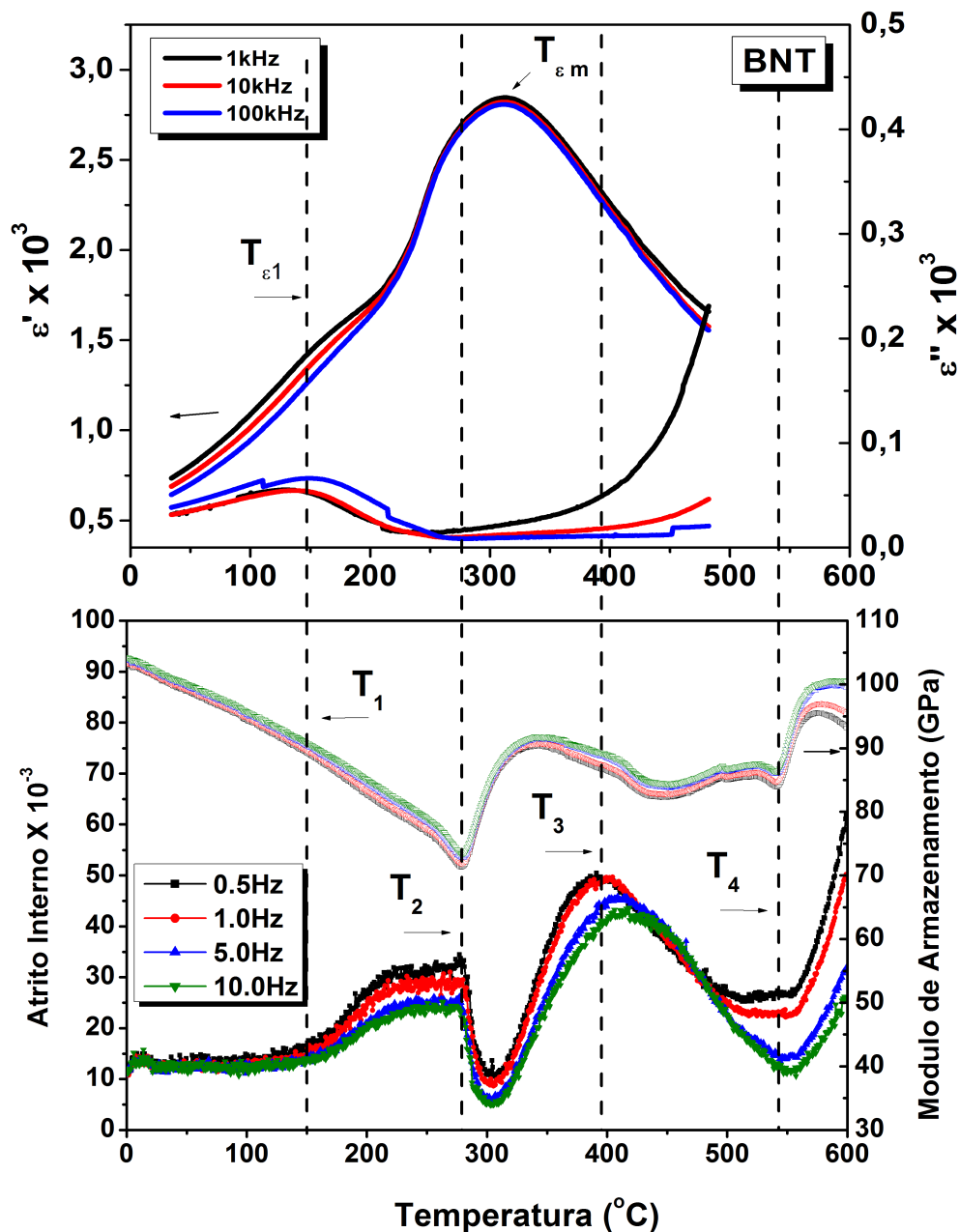


Figura 3.14: Comparação entre a medida dielétrica e mecânica para o BNT no mesmo intervalo de temperatura. As linhas tracejadas encontram-se nas temperaturas onde foram observadas as diferentes anomalias tanto na resposta mecânica quanto na resposta dielétrica.

A comparação apresentada, na Figura 3.14, entre o espectro dielétrico e anelástico do BNT permite estabelecer então os processos em $T_{\epsilon 1}$, T_2 e T_4 , como sendo as temperaturas de transição de fase dielétrica F-Af, a transição estrutural R-T e a transição estrutural T-C (que não foi observada no espectro dielétrico por limitações na temperatura de trabalho do equipamento utilizado), respectivamente, além disso sugere que o pico em torno de $T_{\epsilon m}$ na medida dielétrica esta associado tanto com a transição R-T (T_2) quanto com

anomalia T_3 na medida mecânica. De maneira ilustrativa foi feita a decomposição do espectro dielétrico para uma única frequência usando funções gaussianas, obtendo-se que efetivamente ele pode ser descrito (em princípio) por três diferentes processos, vide Figura 3.15.

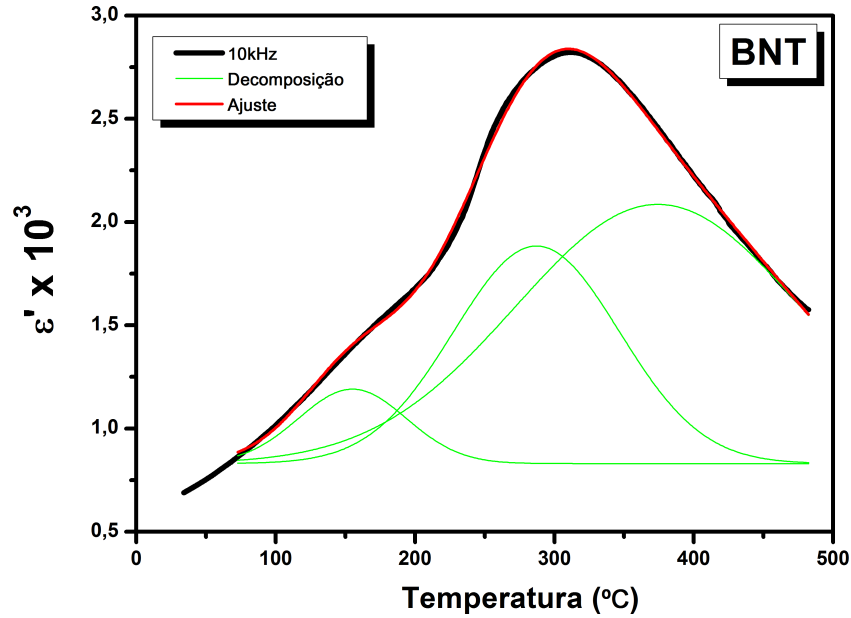


Figura 3.15: decomposição do espectro dielétrico do BNT onde observa-se que ele poderia ser descrito por três diferentes processos (ajuste apenas ilustrativo).

Os picos de ajuste utilizados tem máximos nas seguintes temperaturas: $T = 153,32^\circ C$ que claramente é a temperatura de ocorrência de T_{ϵ_1} que por sua vez esta diretamente relacionada com T_1 ; $T = 289,69^\circ C$ que representa a transição Af-P que surgiria como consequência na resposta dielétrica da transição de fase estrutural R-T em T_2 e $T = 384,13^\circ C$ associada a um mecanismo que ainda não tem sido bem definido, assim, em vista do resultado na medida mecânica e o ajuste realizado no espectro dielétrico, o mecanismo em torno de T_{em} pode-se descrever como sendo a superposição de dois processos diferentes, contrariando o reportado por alguns autores que o descrevem como sendo uma transformação de fase difusa[30–32]. Na Tabela 3.3 são resumidos os resultados obtidos.

Tabela 3.3: Transições de fase observadas no BNT por meio de espectroscopia de impedância dielétrica e espectroscopia mecânica.

Processo	Espectro Dielétrico		Espectro anelástico
	Observado	Ajuste	Observado
Transição de fase F-Af	$T_{\epsilon 1} \simeq 150^{\circ}C$	$T = 153, 32^{\circ}C$	$T_1 \rightarrow 120^{\circ}C - 279^{\circ}C$
Transição de fase R-T e Af-P	$T_{\epsilon m} \simeq 315^{\circ}C$	$T = 289, 69^{\circ}C$	$T_2 \simeq 279^{\circ}C$
Anomalia T_3		$T = 384, 13^{\circ}C$	$T_3 \rightarrow 305^{\circ}C - 512^{\circ}C$
Transição de fase T-C	—	—	$T_4 \simeq 543^{\circ}C$

3.2.4 Conclusões Parciais

Uma rota adequada de processamento para as amostras de BNT foi determinada, conseguindo-se alta densificação (97%) nas amostras produzidas. O refinamento por meio do método de Rietvelt dos resultados de DRX, da amostra sinterizada, mostrou que uma fase pura do tipo perovskita foi formada sem presença de fases secundárias, onde foi possível determinar que o BNT cristaliza numa estrutura romboédrica com grupo cristalino R3c.

Análises das fotomicrografias de MEV permitiram observar as características microestruturais do BNT, onde conseguiu-se apreciar um crescimento significativo dos grãos, apresentando uma geometria regular com estrutura compacta e inhomogeneidade no tamanho. Adicionalmente, por meio da análise de elétrons retroespalhados (modo BEI) observou-se que composicionalmente o BNT (calcinado e sinterizado) contem fase única sem diferença nos setores analisados.

O espectro Raman obtido à temperatura ambiente para o BNT pode ser atribuído à fase romboédrica R3c (em concordância com o resultado de DRX), o estudo por espectroscopia Raman com o aumento da temperatura foi feito, mas, a partir destes resultados não foi possível concluir a ocorrência de transformações de fases estruturais no intervalo de temperatura estudado devido à dispersão dos modos vibracionais com o aumento da temperatura. No entanto, a evolução dos *soft modes* com a temperatura no BNT foi estudada, permitindo a extrapolação do comportamento do $SM1$ para baixos valores de deslocamento Raman o que sugere que em torno de $125^{\circ}C$ ocorre um processo que pode estar associado com a modificação do caráter ferroelétrico do material, neste caso o início da transição F-Af observada na caracterização mecânica e dielétrica, já o modo A_1 apresentou uma mudança de inflexão para temperaturas em torno de $250^{\circ}C$ que são

compatíveis com uma possível transição de fase estrutural, resultado também confirmado pelos espectros dielétrico e mecânico obtidos, associando-se à transição de fase estrutural R-T no BNT.

O carácter ferroelétrico do BNT foi confirmado, obtendo-se os valores de polarização de saturação, polarização remanescente e campo elétrico coercitivo correspondentes, estes valores são: $33,5\mu C/cm^2$, $16,68\mu C/cm^2$ e $1,11kV/mm$ respectivamente.

As propriedades dielétricas e mecânicas do BNT foram estudadas em função da temperatura e para diferentes frequências. A comparação entre o espectro dielétrico e anelástico do BNT permite estabelecer os processos em $T_{\epsilon 1} = 150^\circ C$ (diretamente relacionada com T_1), $T_2 = \sim 279^\circ C$ e $T_4 = \sim 543^\circ C$, como sendo as temperaturas de transição de fase F-Af, a transição estrutural R-T e a transição estrutural T-C respectivamente, além disso sugere que o pico em torno de $T_{\epsilon m}$ na medida dielétrica esta associado tanto com a transição R-T (que também representa a transição Af-P que surgiria como consequência na resposta dielétrica da transição de fase estrutural R-T em T_2) quanto com anomalia T_3 na medida mecânica, contrário ao reportado por alguns autores que o descrevem como sendo uma transformação de fase difusa entre os estados antiferroelétrico e paraelétrico[30–32].

É importante ressaltar que devido a boa escolha nos parâmetros de medida na caracterização por espectroscopia mecânica e ao poder de resolução para baixas frequências do equipamento, a anomalia T_3 aqui reportada não havia sido previamente observada, possivelmente pela faixa de frequência dos trabalhos já publicados (kHz), por se tratar de um mecanismo de relaxação anelástica termicamente ativado complexo envolvendo possivelmente a interação e mobilidade de defeitos, que contribuem possivelmente para o incremento da condutividade exibida pelo material.

3.3 Propriedades das Cerâmicas de $Bi_{0,5}Na_{0,5}TiO_3$ - $BaTiO_3$ (BNT-BT)

Algumas das propriedades físicas do sistema BNT-BT, e sua variação com respeito à quantidade de BT (até 8%*mol*), foram estudadas por diferentes técnicas visando a compreensão dos fenômenos envolvidos com a adição do BT ao sistema. A seguir são apresentados os resultados obtidos de DRX, MEV, espectroscopia Raman, caracterização ferroelétrica, espectroscopia de impedância elétrica e espectroscopia mecânica para o sistema BNT-BT.

3.3.1 Caracterização estrutural

As medidas de difração de raios-X para as diferentes composições de BNT-BT foram feitas em amostras calcinadas e sinterizadas, os difratogramas foram coletados num intervalo 2θ entre 10° e 90° com passo de um grau por minuto. O refinamento por meio do método de Rietvelt destes resultados, para amostras sinterizadas entre $1120^\circ C$ e $1150^\circ C$ por três horas, mostrou que uma fase única do tipo perovskita foi formada sem presença de fases secundárias para todas as composições preparadas, tendo sido possível determinar que o BNT-BT cristaliza numa estrutura romboédrica (grupo cristalino R3c) para composições entre BNT e BNT-4BT e estrutura tetragonal (grupo cristalino P4mm) para composições acima de BNT-6BT, já para BNT-5BT e BNT-6BT foi possível determinar que apresentam coexistência das fases romboédrica (R3c) e tetragonal (P4mm), ou seja, foi confirmada a presença de contorno de fase morfotrópico no sistema BNT-BT, ver Figura 3.16. A estrutura cristalina foi estudada analisando-se os padrões de difração de raios-X utilizando o código GSAS[40], onde na Tabela 3.4 são apresentados os valores obtidos do refinamento para os parâmetros de rede, assim como as densidades relativas e parâmetros de sinterização das diferentes composições. A densidade das cerâmicas de BNT-BT após sinterizadas foi medida por meio do método de Arquimedes, obtendo-se que as amostras produzidas tem valores de densificação maiores a 95% com respeito à densidade teórica calculada a partir do refinamento (onde foram levadas em conta as proporções das diferentes fases presentes para as composições no CFM).

No anexo B é apresentado como complementação aos resultados expostos nesta seção o resultado do refinamento do BNT-8BT o qual possui estrutura tetragonal (grupo cristalino P4mm).

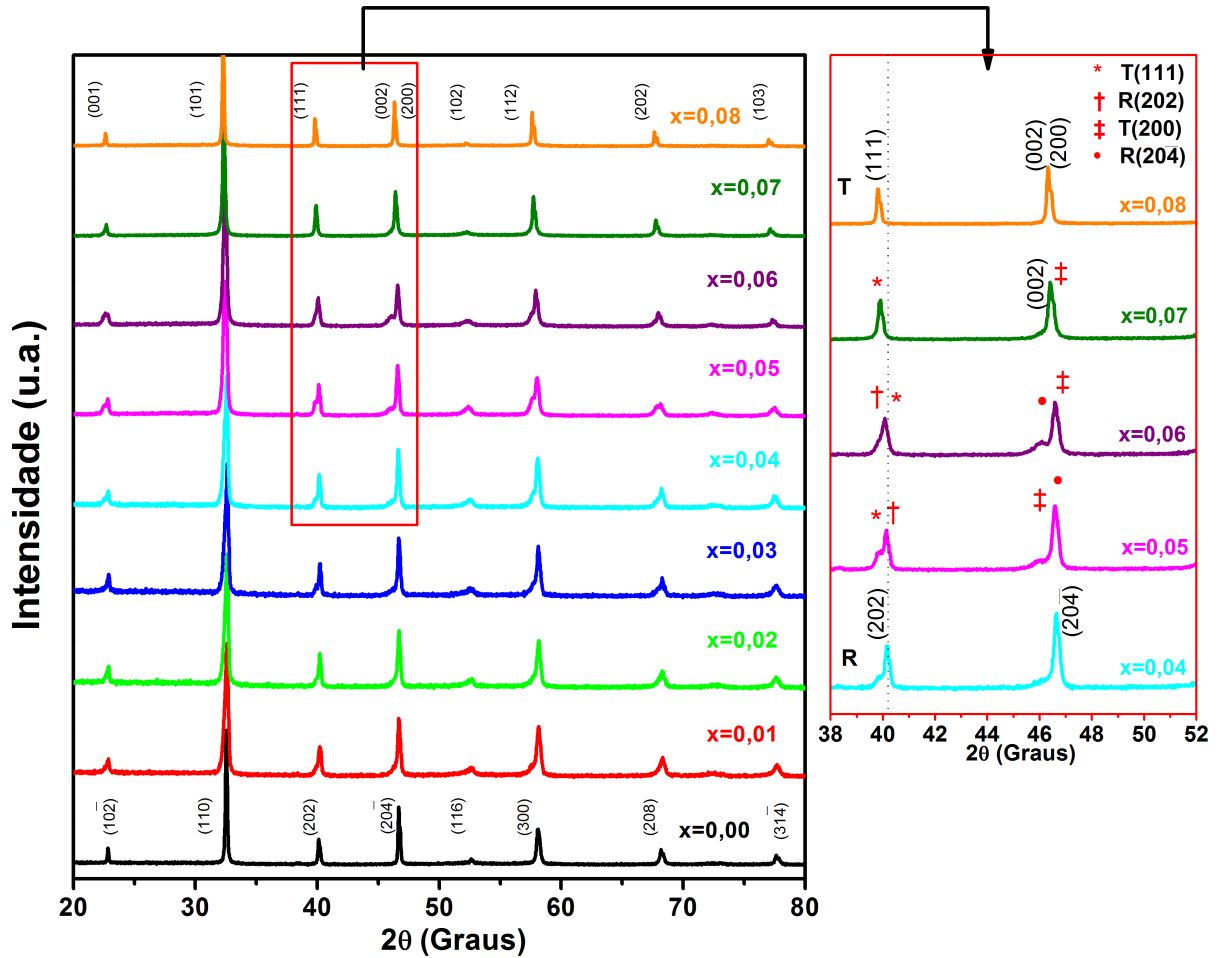


Figura 3.16: Padrões de difração das cerâmicas de $BNT - (100x)BT$, com $0,00 \leq x \leq 0,08$, após sinterizadas. O estudo da região em destaque permitiu determinar a presença do CFM e as composições nele.

Tabela 3.4: Parâmetros de rede, densidades relativas e parâmetros de sinterização das diferentes composições de BNT-BT. Tanto para o grupo R3c como para o P4mm $a = b \neq c$. Para o grupo R3c $\alpha = \beta = 90^\circ$ e $\gamma = 120^\circ$ e para o grupo P4mm $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

Composição	Parâmetros de rede		Grupo Cristalino	Sinterização T(°C)x3h	Densidade Relativa (%)
	a(Å)	c(Å)			
0,99BNT – 0,01BT	5,4856(3)	13,5350(12)	R3c	1120	96
0,98BNT – 0,02BT	5,4907(3)	13,5450(12)	R3c	1120	95
0,97BNT – 0,03BT	5,4994(16)	13,5749(40)	R3c	1120	95
0,96BNT – 0,04BT	5,4938(3)	13,5581(11)	R3c	1120	97
0,95BNT – 0,05BT	5,4953(3)	13,5509(13)	R3c	1150	97
	3,9095(2)	3,9122(15)	P4mm		
0,94BNT – 0,06BT	5,5505(6)	13,7507(99)	R3c	1150	98
	3,8981(2)	3,9046(8)	P4mm		
0,93BNT – 0,07BT	3,9051(2)	3,9054(4)	P4mm	1150	98
0,92BNT – 0,08BT	3,9089(2)	3,9088(1)	P4mm	1150	97

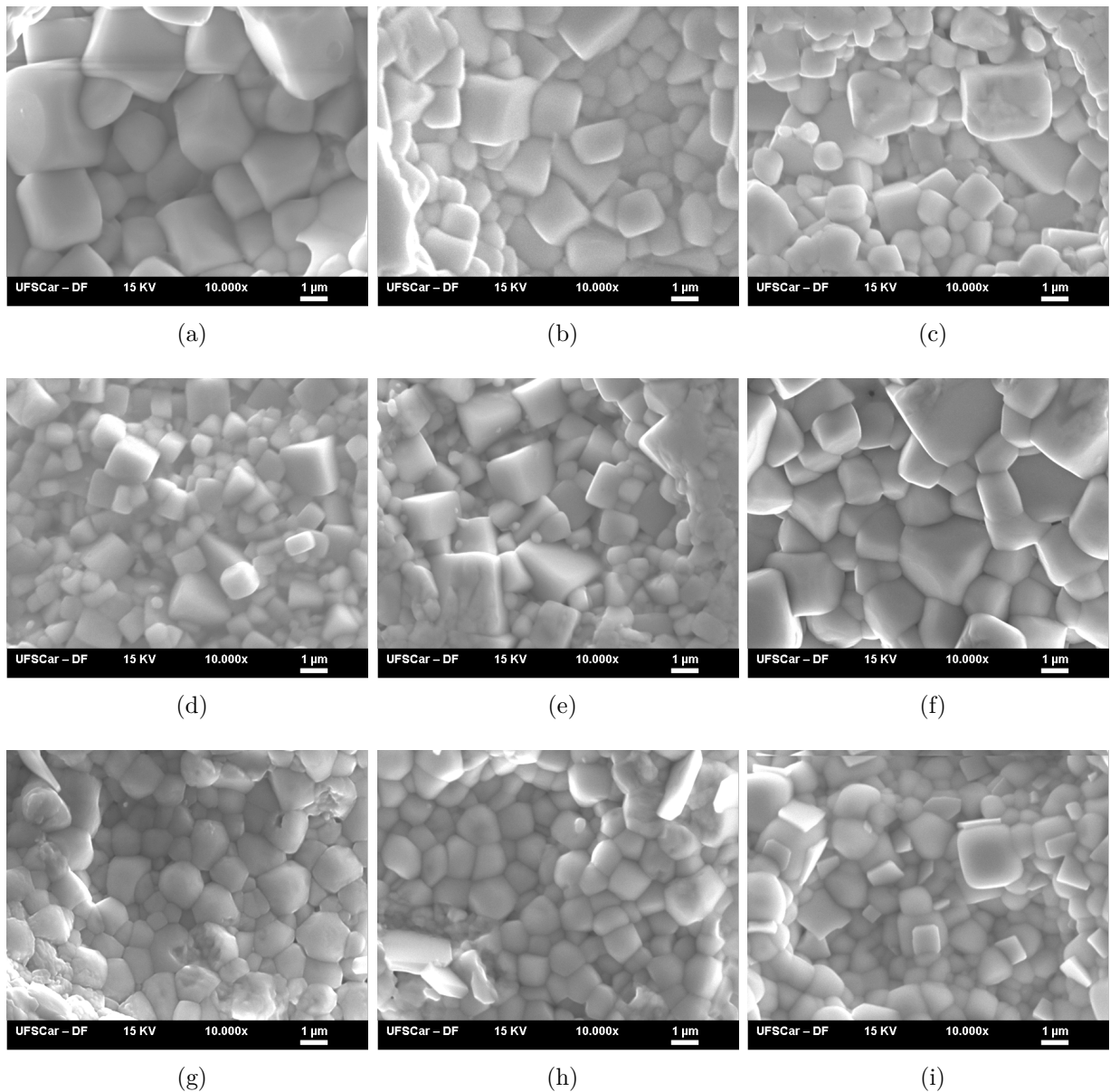


Figura 3.17: Micrografias no modo SEI do BNT-BT sinterizado. (a) BNT; (b) BNT-1BT; (c) BNT-2BT; (d) BNT-3BT; (e) BNT-4BT; (f) BNT-5BT; (g) BNT-6BT; (h) BNT-7BT; (i) BNT-8BT.

A morfologia das composições $BNT - (100x)BT$ com $0 \leq x \leq 0,08$, após sinterizadas, foi estudada por imagens de MEV. A análise realizada revelou uma distribuição granular com tamanhos de grão diferentes, estes apresentam uma geometria regular com estrutura compacta para cada composição, pode-se apreciar um crescimento significativo dos grãos (até vários microns) com respeito aos pós calcinados, no anexo C são apresentadas as fotomicrografias de MEV das diferentes composições obtidas tanto no modo SEI quanto no BEI. Na Figura 3.17 mostram-se as micrografias obtidas no modo SEI das amostras sinterizadas, observam-se mudanças tanto no tamanho quanto na forma dos grãos com o aumento de BT; inicialmente a tendência no tamanho do grão é diminuir,

mas no BNT-5BT o tamanho dos grãos é comparável ao BNT, a partir do BNT-5BT a forma dos grãos passa de mais retangular a semiesférica e o tamanho diminui e parece estabilizar-se.

As medidas por espectroscopia Raman para as diferentes composições de BNT-BT sinterizadas foram feitas a temperatura ambiente. A Figura 3.18 mostra a variação do espectro Raman do sistema BNT-BT com o aumento do teor de BT partindo de 0%mol até 8%mol.

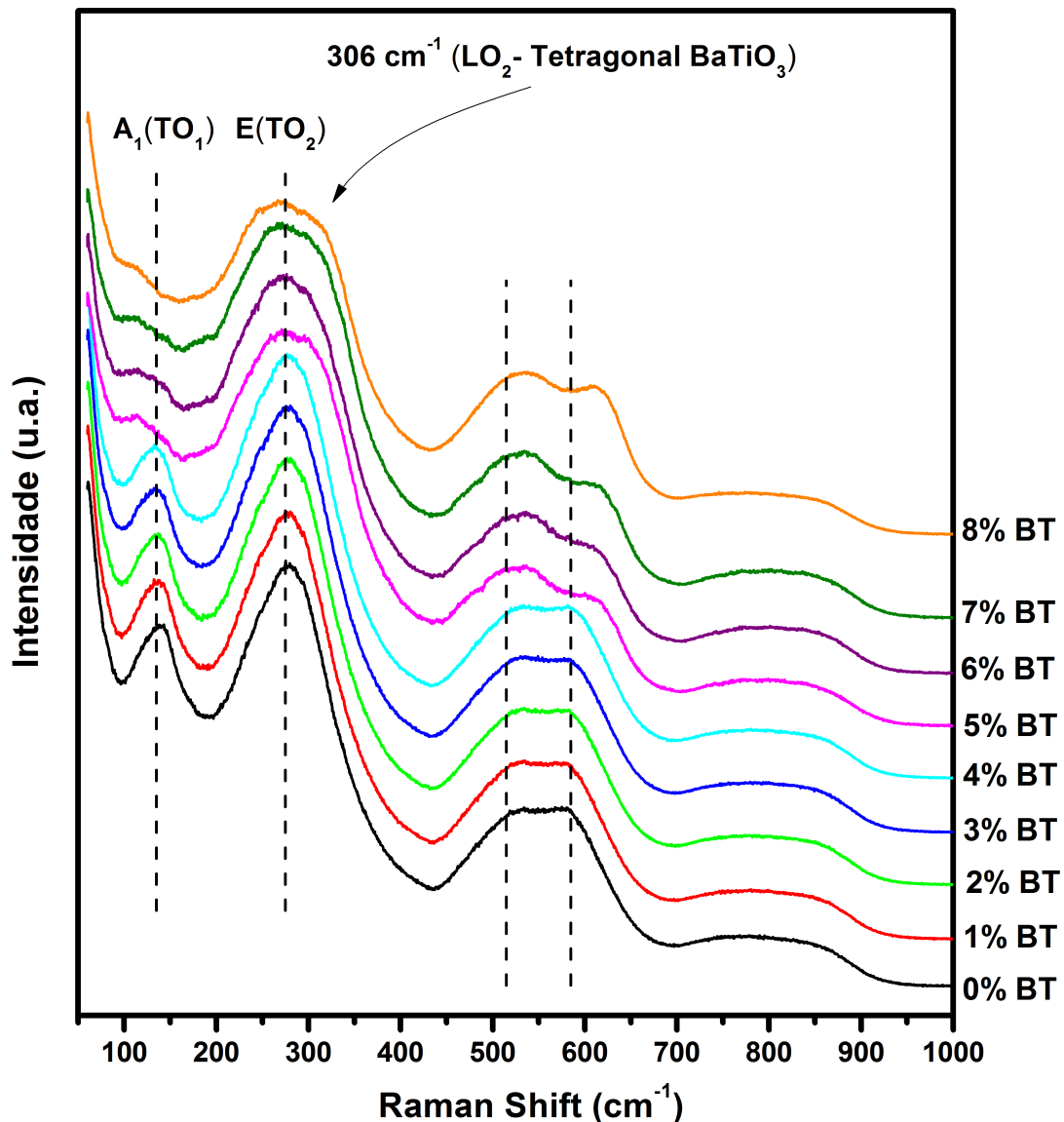


Figura 3.18: Variação do espectro Raman do sistema BNT-BT com o aumento do teor de BT partindo de 0%mol até 8%mol. A designação dos diferentes modos é indicada.

De modo similar ao mencionado para o BNT, foram determinadas três regiões principais no espectro Raman do sistema BNT-BT, a primeira em torno de 135cm^{-1} correspondente com o modo $A_1(TO_1)$, associado com vibrações envolvendo a posição A da estrutura[30,42], com o incremento de BT este modo além de diminuir sua intensidade

também é deslocado para mais baixos valores de deslocamento Raman; a segunda região em torno de 277cm^{-1} correspondente com o modo $E(TO_2)$, o surgimento de um pico adicional em torno de 306cm^{-1} a partir do BNT-5BT indica que tanto a fase tetragonal quanto a romboédrica estão presentes já que o modo LO_2 em 306cm^{-1} é o pico característico para a simetria tetragonal do $BaTiO_3$ no espectro Raman[50,51]; A terceira região, entre 400cm^{-1} e 700cm^{-1} apresenta deslocamento apreciável para a direita dos modos, este deslocamento pode ser explicado pelo aumento médio do raio atômico do sitio A, com o aumento da taxa de substituição de Ba^{+} ($r_{Ba} > r_{Na}$ e $r_{Ba} > r_{Bi}$)[42], o que indica claramente a solução sólida no material.

É importante ressaltar que a ocorrência simultânea das variações mencionadas no espectro Raman a partir de BNT-5BT evidencia a presença do CFM no sistema BNT-BT, o que também foi corroborado mediante a análise dos resultado de DRX, onde foi determinado que as composições BNT-5BT e BNT-6BT estão no CFM .

3.3.2 Comportamento Ferroelétrico do Sistema BNT-BT

As medidas de polarização em função do campo elétrico foram feitas em amostras sinterizadas de $BNT - (100x)BT$ com $0 \leq x \leq 0,08$, com formato de disco e com contato de platina sobre as superfícies circulares das amostras, a medida foi feita a temperatura ambiente com as amostras imersas em óleo de silicone para evitar quebra dielétrica do ar, o campo elétrico aplicado foi alternado com frequência de 100Hz .

Na Figura 3.19 são apresentados os ciclos de histerese das composições estudadas, vemos como o formato da histerese muda com o aumento de BT. A partir de BNT-1BT até BNT-4BT o ciclo é puramente ferroelétrico e a tendência é a aumentar o campo coercitivo com um máximo claro em BNT-4BT, a partir de BNT-5BT o ciclo é significativamente mais fechado e a tendência a virar antiferroelétrico reaparece, é importante ressaltar que BNT-5BT e BNT-6BT estão no CFM e tanto o campo coercitivo quanto a polarização remanescente apresentam um mínimo em BNT-6BT.

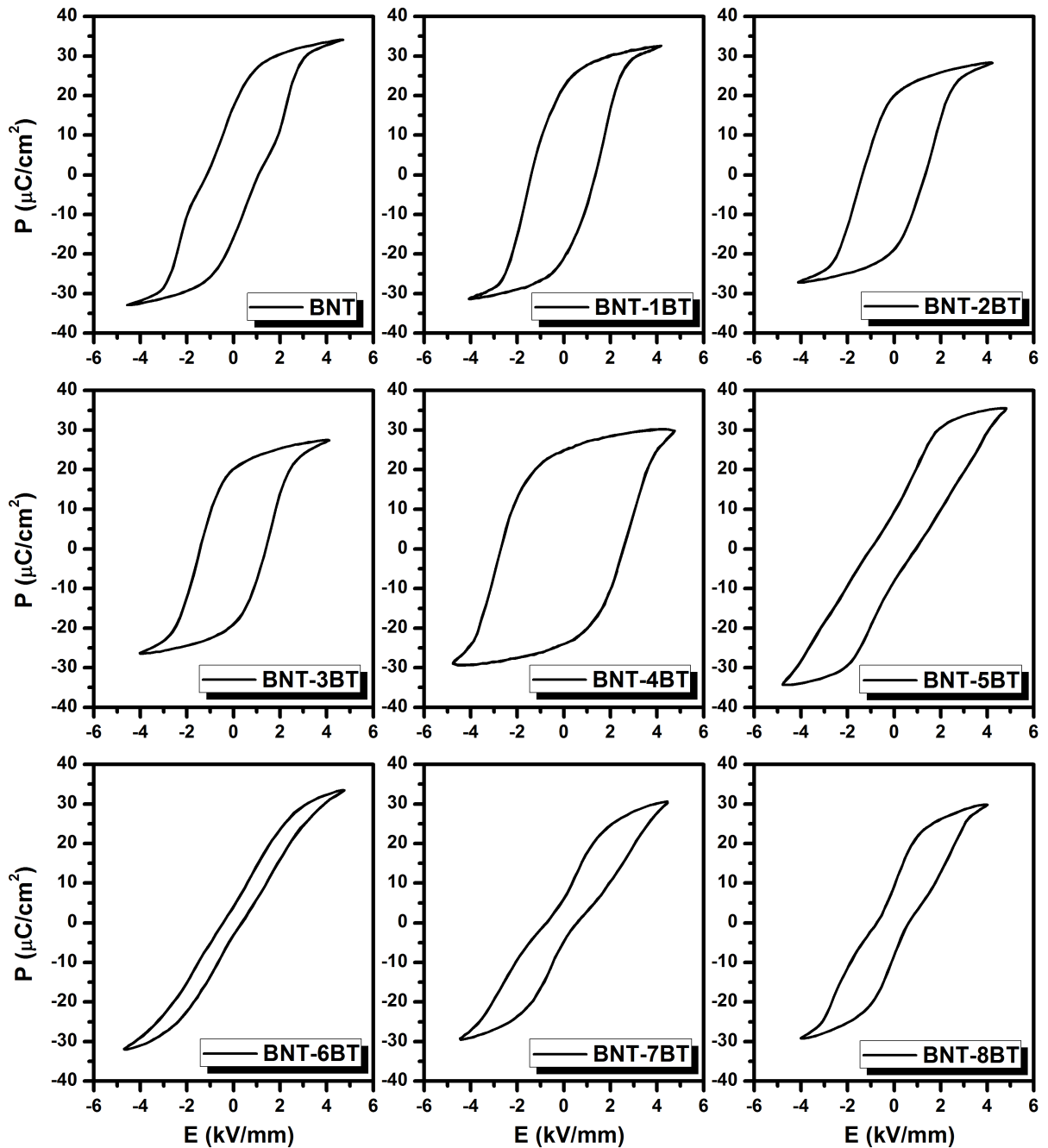


Figura 3.19: Ciclos de histerese das composições estudadas, vemos como o formato da histerese muda com o aumento de BT nas amostras.

Dos ciclos de histerese obtidos foram determinados os valores de polarização de saturação, polarização remanescente e campo elétrico coercitivo correspondentes as composições de BNT-BT estudadas, estes valores são resumidos na Figura 3.20.

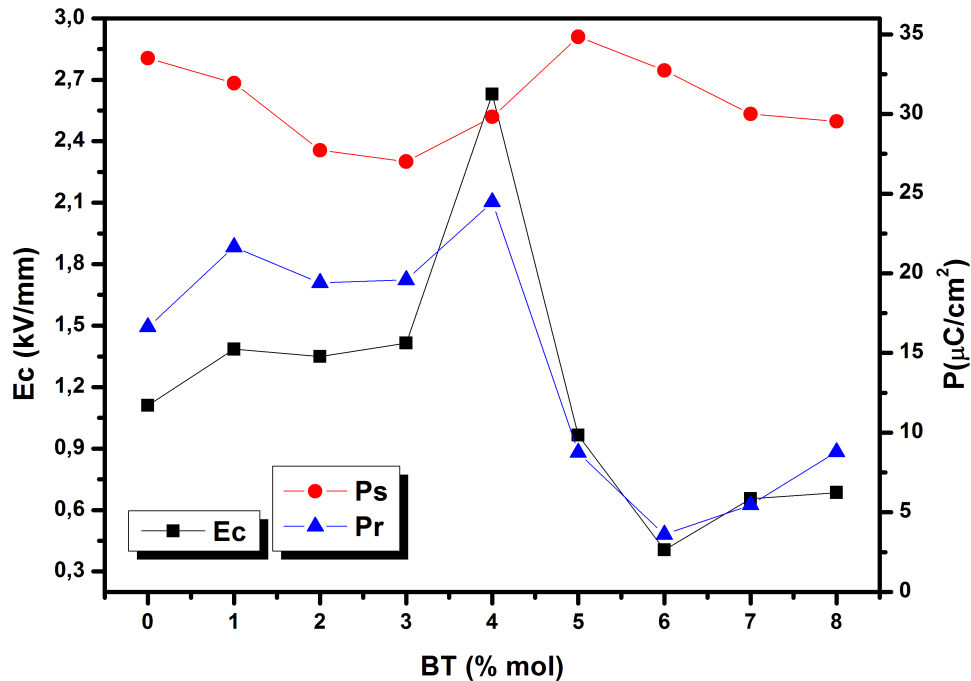


Figura 3.20: Polarização de saturação (P_s), polarização remanescente (P_r) e Campo elétrico coercitivo (E_c) correspondentes as composições de BNT-BT estudadas.

3.3.3 Transições de Fase no BNT-BT

Como foi apresentado na seção 1.5, recentemente tem sido feitas diferentes pesquisas com respeito as transições de fase exibidas pelas cerâmicas do sistema BNT-BT. Como o maior interesse no estudo destes materiais é o aprimoramento de suas propriedades piezoelétricas, dielétricas e ferroelétricas, para possibilitar sua aplicação tecnológica, a principal técnica de análise tem sido a espectroscopia de impedância elétrica [25, 27, 31, 52], sendo muito poucos os trabalhos que complementam tais estudos com outras técnicas não baseadas na resposta elétrica destes materiais [11, 46, 47]. O fato de que as cerâmicas de BNT-BT sejam piezoelétricas implica que sua resposta elétrica e mecânica estão acopladas, assim, a implementação da técnica de espectroscopia mecânica oferece uma grande ferramenta pois permite um estudo independente e complementar da resposta elétrica dos materiais piezoelétricos sendo que esta também é sensível a transições de fase elétricas quando estão acopladas com transições mecânicas.

Apesar das medidas por espectroscopia mecânica terem sido feitas em uma faixa de temperatura entre -190°C e 600°C , na região de baixa temperatura ($< 0^\circ\text{C}$) não foi observado nenhum processo relevante para nenhuma das composições em análise. Assim, para melhor visualização e adequada comparação com os resultados obtidos por espectroscopia de impedância elétrica resolveu-se apresentar os espectros anelásticos apenas a partir de 0°C .

A seguir são apresentados os resultados obtidos por meio das técnicas de espectroscopia de impedância elétrica e espectroscopia mecânica das cerâmicas de $BNT-(100x)BT$ com $0,01 \leq x \leq 0,08$, para efeito de comparação as medidas dielétrica e mecânica são plotadas na mesma escala de temperatura.

A Figura 3.21 mostra o comportamento das partes real e imaginária da permissividade dielétrica em função da temperatura e para varias frequências da cerâmica de BNT-1BT sinterizada. De modo similar ao observado para o BNT, podem-se distinguir duas regiões de temperatura onde ocorrem diferentes processos, a primeira região (entre temperatura ambiente e $\sim 240^\circ C$) apresenta um máximo em torno de $158^\circ C$ para $10kHz$ ($T_{\varepsilon 1}$) o qual apresenta um processo de relaxação que pode-se relacionar com a transição de fase F-Af no material, a segunda região, em torno da temperatura de máxima permissividade dielétrica, $T_{\varepsilon m} \sim 290^\circ C$, não apresenta relaxação apreciável, este processo ocorre numa faixa ampla de temperatura, e pode-se relacionar tanto com a transição de fase estrutural R-T quanto com a transição Af-P.

Por causa da fragilidade das amostras sinterizadas em formato de barra para esta composição, não foi possível a obtenção do seu espectro anelástico, para este caso os parâmetros de medida adequados tem que ser determinados.

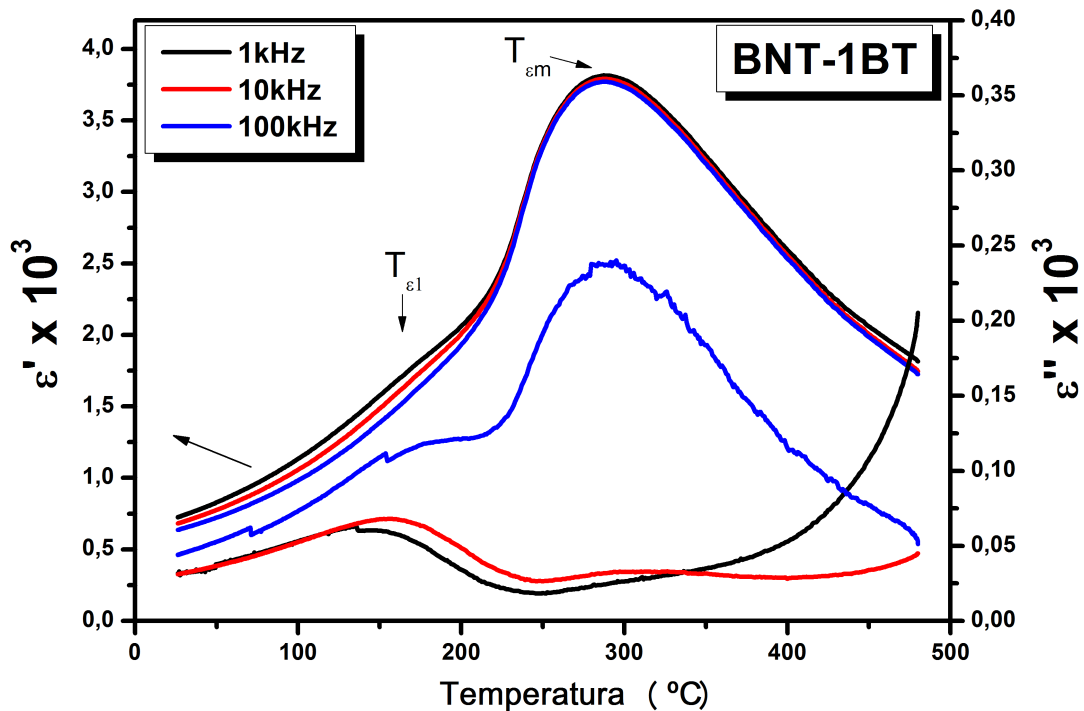


Figura 3.21: Parte real e imaginária da permissividade dielétrica do BNT-1BT como função da temperatura e para diferentes frequências, medida no resfriamento.

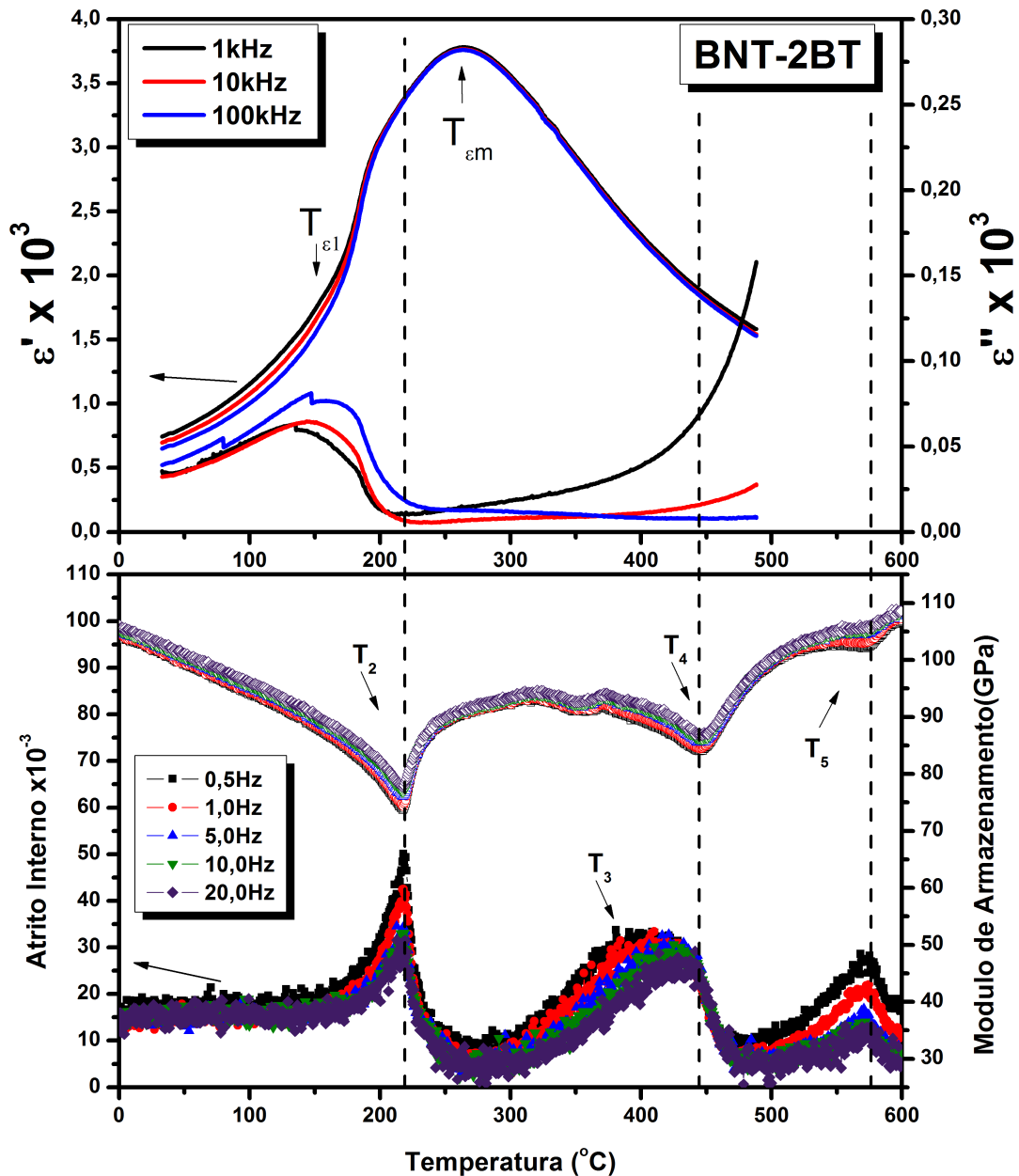


Figura 3.22: Superior, parte real e imaginaria da permissividade dielétrica do BNT-2BT como função da temperatura e para diferentes frequências, medida no resfriamento. Inferior, atrito interno e módulo de armazenamento do BNT-2BT como função da temperatura e para diferentes frequências, medida no aquecimento.

Na Figura 3.22 é mostrado o comportamento das partes real e imaginária da permissividade dielétrica em função da temperatura e para varias frequências da cerâmica de BNT-2BT sinterizada. Podem-se apreciar duas regiões de temperatura onde ocorrem diferentes processos, a primeira região (entre temperatura ambiente e $\sim 200^\circ C$) apresenta um máximo em torno de $150^\circ C$ para $10 kHz$ ($T_{\epsilon 1}$) o qual apresenta um processo de relaxação que pode-se relacionar com a transição de fase F-Af no material, a segunda região, em torno da temperatura de máxima permissividade dielétrica, $T_{\epsilon m} \sim 263^\circ C$, não

apresenta relaxação apreciável, este processo ocorre numa faixa ampla de temperatura, e pode-se relacionar tanto com a transição de fase estrutural R-T quanto com a transição Af-P. Já no espectro anelástico, as anomalias T_2 (transição R-T), T_3 (anomalia não reportada na literatura) e T_4 (transição T-C), observadas no espectro do BNT, são mantidas, mas, com variação na temperatura de ocorrência, neste caso: $T_2 = 219^\circ C$, $T_3 \Rightarrow 300^\circ C - 445^\circ C$ e $T_4 = 445^\circ C$; Adicionalmente é observada uma nova anomalia, T_5 , em $575^\circ C$ que apresenta um comportamento característico de transição de fase estrutural, estudos mais detalhados em altas temperaturas são necessários já que não foram encontrados trabalhos na literatura que reportam a ocorrência desta anomalia. É interessante notar que a altura do pico de atrito interno relativo a anomalia T_5 é fortemente dependente da frequência de análise. Entretanto, como se trata de uma anomalia que está sendo exibida no limite superior de temperatura do equipamento, são necessários outros estudos para elucidar a natureza deste pico. Sendo até possível a sua relação com algum problema experimental.

Na Figura 3.23 é mostrado o comportamento das partes real e imaginária da permissividade dielétrica em função da temperatura e para várias frequências da cerâmica de BNT-3BT sinterizada. Novamente podem-se apreciar duas regiões de temperatura onde ocorrem diferentes processos, a primeira região (entre temperatura ambiente e $\sim 230^\circ C$) apresenta um máximo em torno de $164^\circ C$ para $10kHz$ ($T_{\epsilon 1}$) o qual apresenta um processo de relaxação que pode-se relacionar com a transição de fase F-Af e com a transição de fase estrutural R-T no material, a segunda região, em torno da temperatura de máxima permissividade dielétrica, $T_{\epsilon m} \sim 267^\circ C$, não apresenta relaxação apreciável, este processo ocorre numa faixa ampla de temperatura, e pode-se relacionar tanto com a transição Af-P quanto com a transição estrutural T-C. Já no espectro anelástico, as anomalias T_2 (transição R-T), T_3 (anomalia não reportada na literatura recente) e T_4 (transição T-C), observadas no espectro do BNT, são mantidas, mas, com variação na temperatura de ocorrência, neste caso: $T_2 = 184^\circ C$, $T_3 \Rightarrow 300^\circ C - 388^\circ C$ e $T_4 = 388^\circ C$; Adicionalmente é observada uma aparente anomalia, T_6 , em torno de $270^\circ C$. No entanto, esta anomalia T_6 observada para o BNT-3BT, pode ser um desdobramento da anomalia complexa T_3 que já havia sido discutida anteriormente. Pois, a anomalia T_6 é compatível com um incremento da condutividade exibida pelo material.

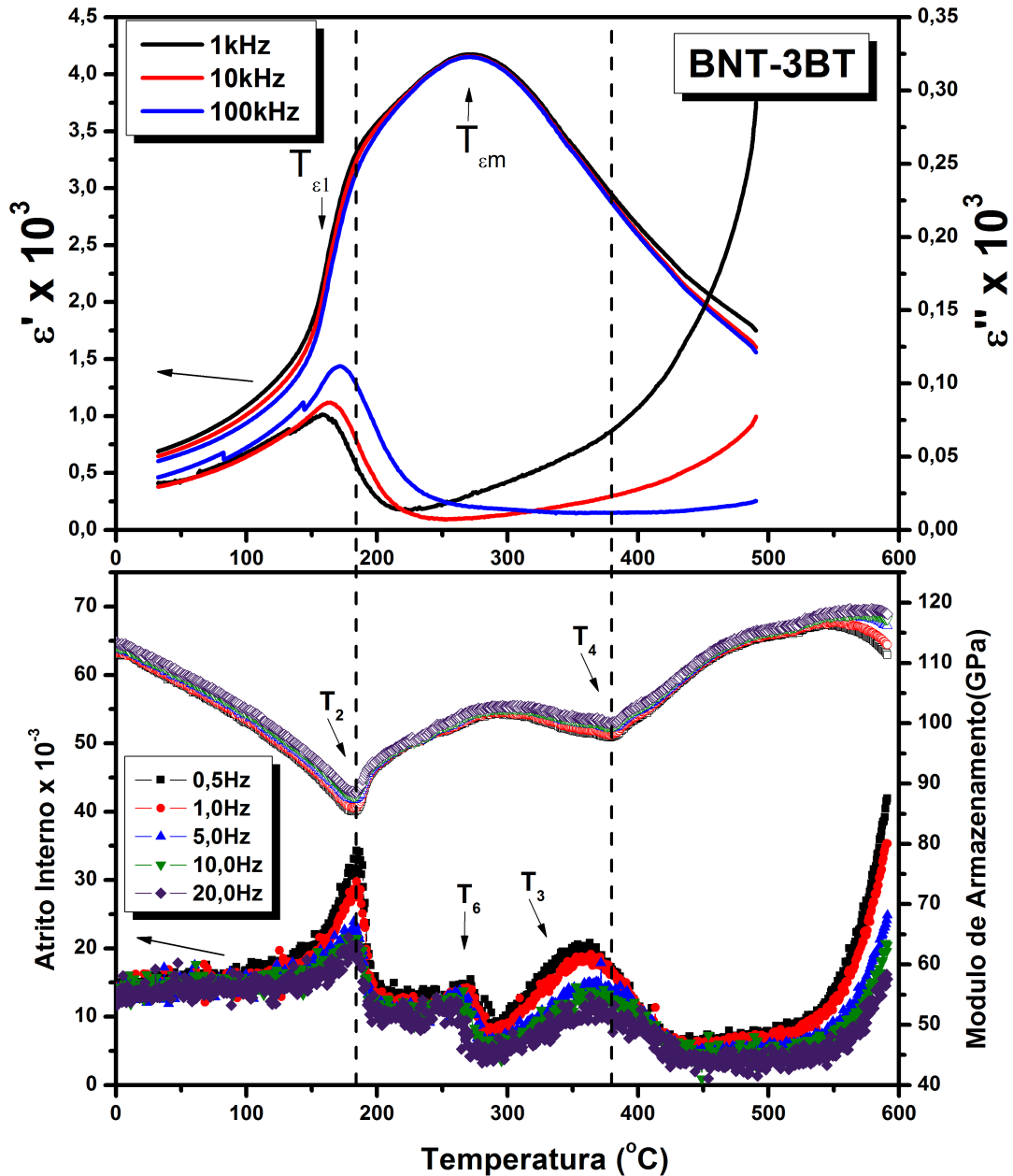


Figura 3.23: Superior, parte real e imaginária da permissividade dielétrica do BNT-3BT como função da temperatura e para diferentes frequências, medida no resfriamento. Inferior, atrito interno e módulo de armazenamento do BNT-3BT como função da temperatura e para diferentes frequências, medida no aquecimento.

Na Figura 3.24 é apresentado o comportamento das partes real e imaginária da permissividade dielétrica em função da temperatura e para várias frequências da cerâmica de BNT-4BT sinterizada. Novamente, podem-se apreciar duas regiões de temperatura onde ocorrem diferentes processos, a primeira região (entre temperatura ambiente e $\sim 210^\circ\text{C}$) apresenta um máximo em torno de 130°C para 10kHz ($T_{\epsilon 1}$) o qual apresenta um processo de relaxação que pode-se relacionar com a transição de fase F-Af e com a transição de fase estrutural R-T no material, a segunda região, em torno da temperatura

de máxima permissividade dielétrica, $T_{\varepsilon m} \sim 245^{\circ}\text{C}$, não apresenta relaxação apreciável, este processo ocorre numa faixa ampla de temperatura, e pode-se relacionar tanto com a transição Af-P quanto com a transição T-C. No espectro anelástico, as anomalias T_2 (transição R-T) e T_4 (transição T-C), são mantidas, mas, com variação na temperatura de ocorrência, neste caso: $T_2 = 154^{\circ}\text{C}$ e $T_4 = 346^{\circ}\text{C}$, a partir desta composição não é clara a presença da anomalia T_3 , possivelmente devido à diminuição da temperatura de ocorrência da transformação T-C o que pode estar frustrando estes processos de relaxação anelástica mantendo a transformação estrutural como processo dominante.

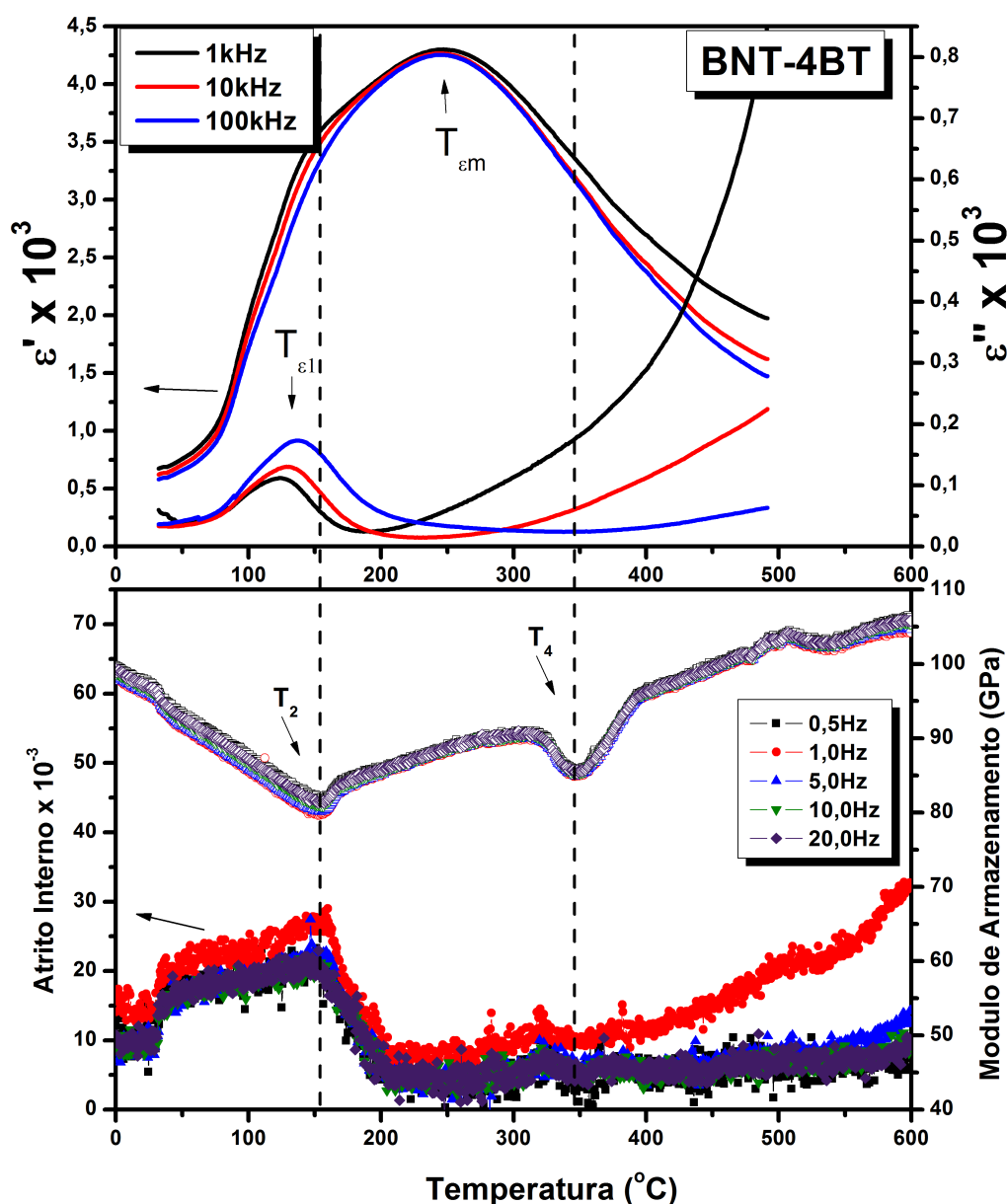


Figura 3.24: Superior, parte real e imaginária da permissividade dielétrica do BNT-4BT como função da temperatura e para diferentes frequências, medida no resfriamento. Inferior, atrito interno e módulo de armazenamento do BNT-4BT como função da temperatura e para diferentes frequências, medida no aquecimento.

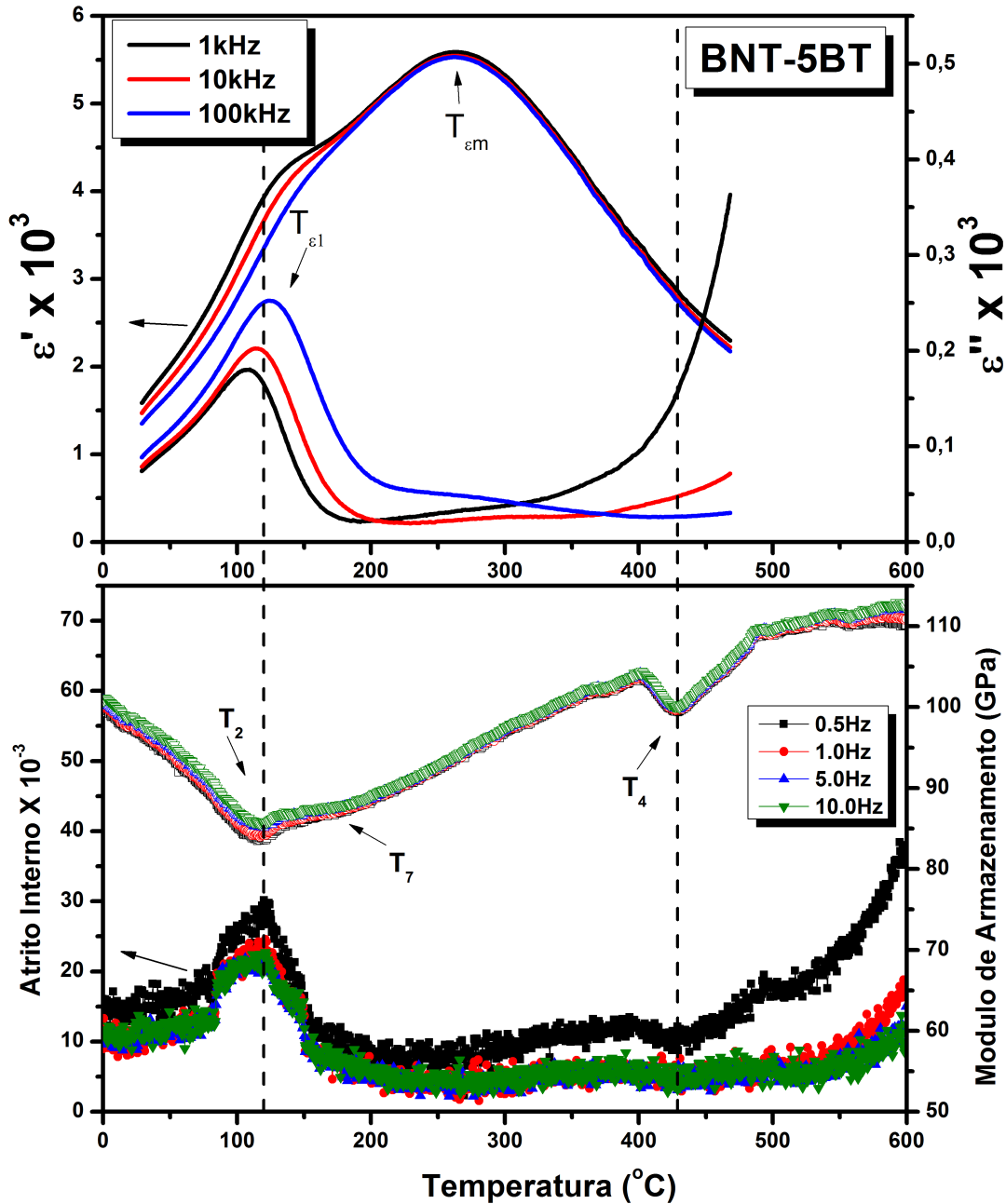


Figura 3.25: Superior, parte real e imaginária da permissividade dielétrica do BNT-5BT como função da temperatura e para diferentes frequências, medida no resfriamento. Inferior, atrito interno e módulo de armazenamento do BNT-5BT como função da temperatura e para diferentes frequências, medida no aquecimento.

Na Figura 3.25 é apresentado o comportamento das partes real e imaginária da permissividade dielétrica em função da temperatura e para várias frequências da cerâmica de BNT-5BT sinterizada. Da mesma forma que para as composições anteriores, podem-se apreciar duas regiões de temperatura onde ocorrem diferentes processos, a primeira região (entre temperatura ambiente e $\sim 170^\circ\text{C}$) apresenta um máximo em torno de 114°C para 10kHz ($T_{\epsilon 1}$) o qual apresenta um processo de relaxação que pode-se relacionar com a transição de fase F-Af e com a transição de fase estrutural R-T no material, a segunda

região, em torno da temperatura de máxima permissividade dielétrica, $T_{\epsilon m} \sim 262^\circ C$, não apresenta relaxação apreciável, este processo ocorre numa faixa ampla de temperatura, pode ser associado com a transição Af-P. No espectro anelástico, as anomalias T_2 (transição R-T) e T_4 (transição T-C), são mantidas, mas, com variação na temperatura de ocorrência, neste caso: $T_2 = 120^\circ C$ e $T_4 = 429^\circ C$, também observa-se um outro processo, T_7 , em torno de $176^\circ C$ na região tetragonal antiferroelétrica que poderia estar relacionado com a entrada no CFM o que significa a presença de uma fase tetragonal ferroelétrica (TF) a temperatura ambiente e sua evolução para uma possível fase cúbica ou pseudocúbica antiferroelétrica (CAf)[11].

Na Figura 3.26 é apresentado o comportamento das partes real e imaginária da permissividade dielétrica em função da temperatura e para várias frequências da cerâmica de BNT-6BT sinterizada. Da mesma forma que para as composições anteriores, podem-se apreciar duas regiões de temperatura onde ocorrem diferentes processos, a primeira região (entre temperatura ambiente e $\sim 150^\circ C$) apresenta um máximo em torno de $105^\circ C$ para $10kHz$ ($T_{\epsilon 1}$) o qual apresenta um processo de relaxação que pode-se relacionar com a transição de fase F-Af e com a transição de fase estrutural R-T no material, a segunda região, em torno da temperatura de máxima permissividade dielétrica, $T_{\epsilon m} \sim 223^\circ C$, não apresenta relaxação apreciável, este processo ocorre numa faixa ampla de temperatura, pode ser associado com a transição Af-P, é adequado ressaltar que esta composição é a que apresenta a resposta dielétrica mais intensa. No espectro anelástico, as anomalias T_2 (transição R-T), T_4 (transição T-C) e T_7 observadas no BNT-5BT são mantidas, mas, com variação na temperatura de ocorrência, neste caso: $T_2 = 99^\circ C$, $T_4 = 429^\circ C$ e T_7 em torno de $149^\circ C$.

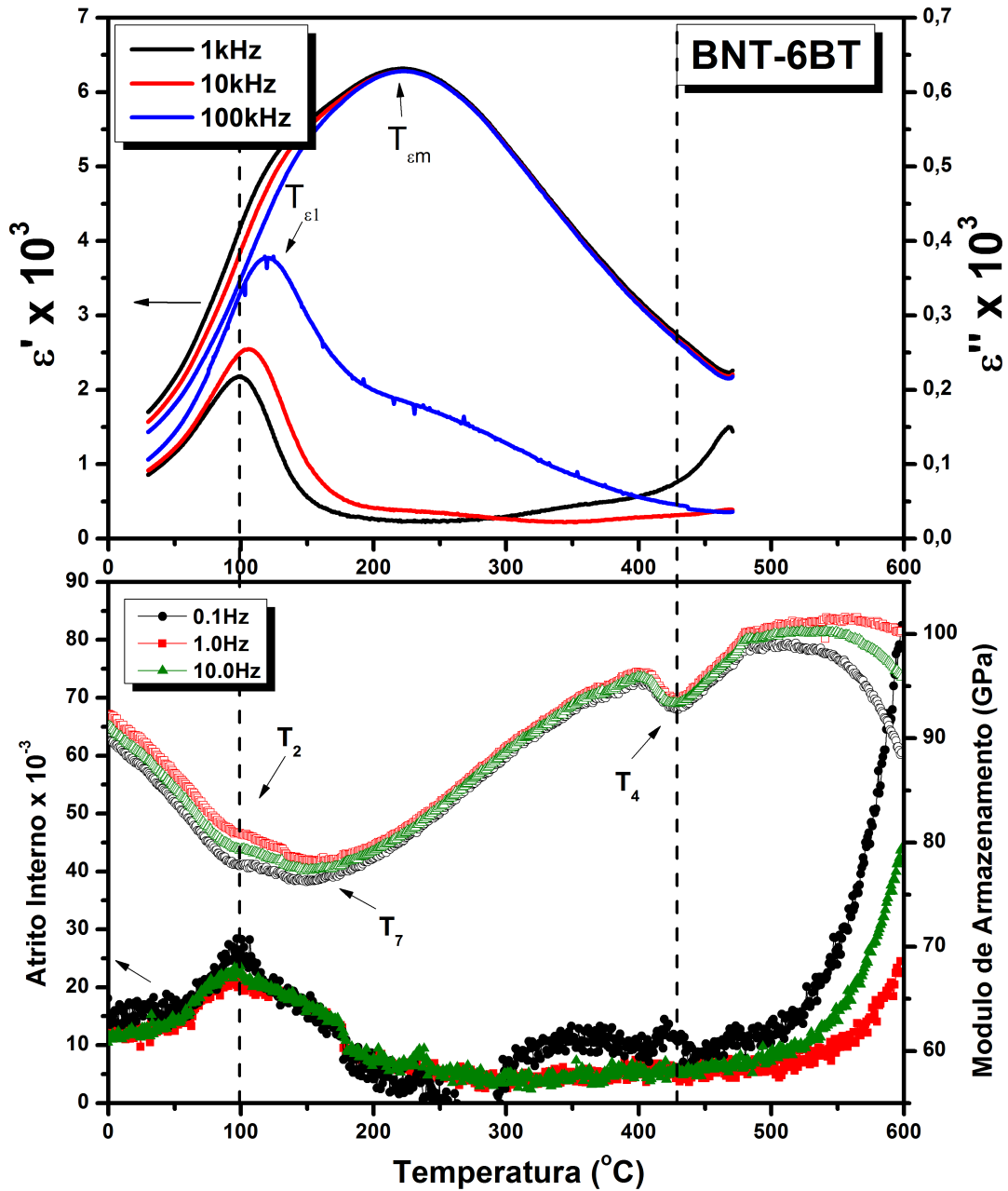


Figura 3.26: Superior, parte real e imaginária da permissividade dielétrica do BNT-6BT como função da temperatura e para diferentes frequências, medida no resfriamento. Inferior, atrito interno e módulo de armazenamento do BNT-6BT como função da temperatura e para diferentes frequências, medida no aquecimento.

Na Figura 3.27 é apresentado o comportamento das partes real e imaginária da permissividade dielétrica em função da temperatura e para várias frequências da cerâmica de BNT-7BT sinterizada. Da mesma forma que para as composições anteriores, podem-se apreciar duas regiões de temperatura onde ocorrem diferentes processos, a primeira região (entre temperatura ambiente e $\sim 150^\circ C$) apresenta um máximo em torno de $96^\circ C$ para $10kHz$ ($T_{\epsilon 1}$) o qual apresenta um processo de relaxação que pode-se relacionar com a transição de fase F-Af no material, a segunda região, em torno da temperatura de

máxima permissividade dielétrica, $T_{\epsilon m} \sim 275^{\circ}\text{C}$, não apresenta relaxação apreciável, este processo ocorre numa faixa ampla de temperatura, pode ser associado com a transição Af-P e a transição T-C. No espectro anelástico, as anomalias T_2 , T_4 e T_7 observadas anteriormente ainda são mantidas, mas, com variação na temperatura de ocorrência, neste caso: $T_2 = 55^{\circ}\text{C}$, $T_4 = 370^{\circ}\text{C}$ e T_7 em torno de 139°C , além destas, uma outra anomalia, T_8 localizada em 432°C , é observada.

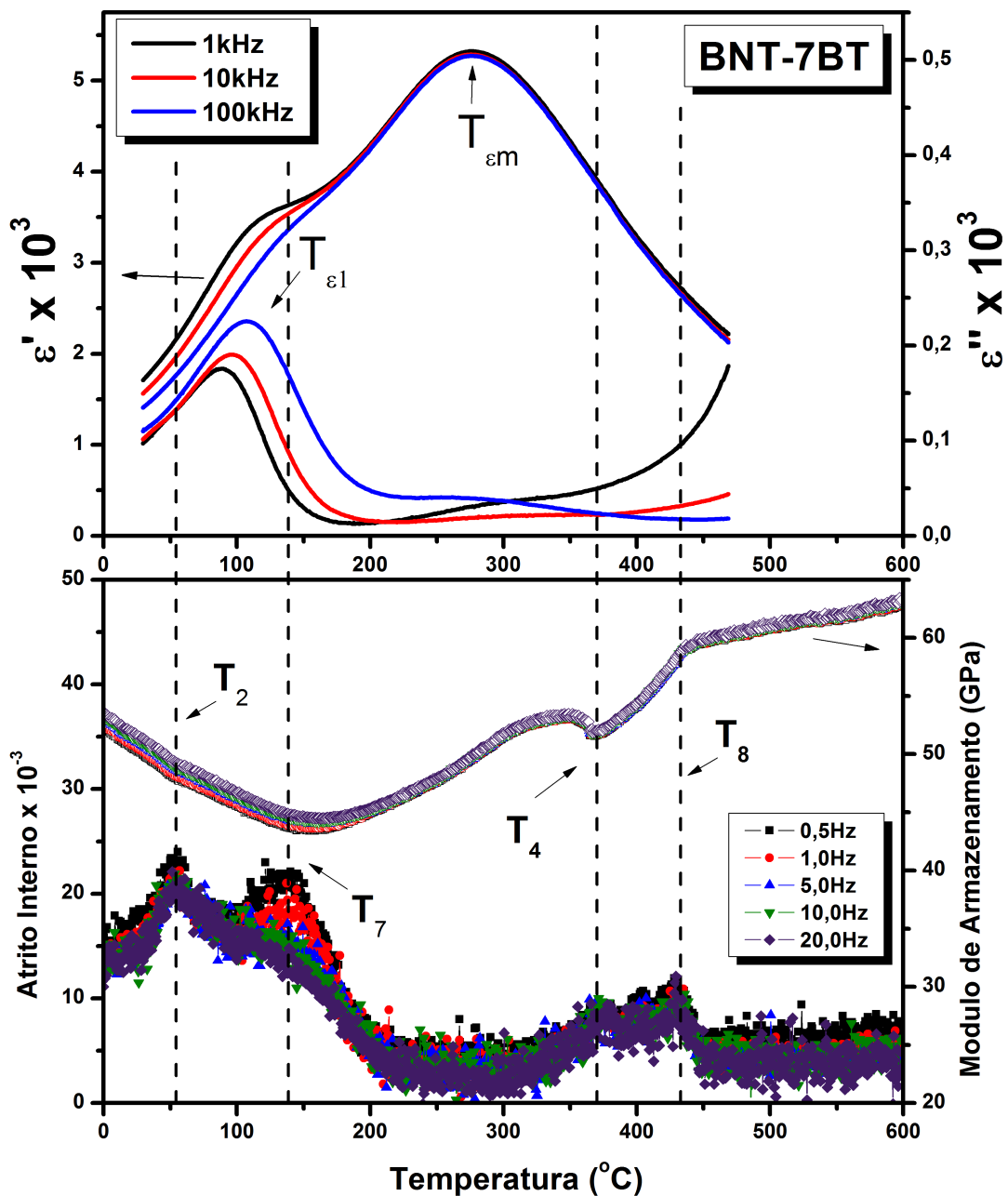


Figura 3.27: Superior, parte real e imaginária da permissividade dielétrica do BNT-7BT como função da temperatura e para diferentes frequências, medida no resfriamento. Inferior, atrito interno e módulo de armazenamento do BNT-7BT como função da temperatura e para diferentes frequências, medida no aquecimento.

Um esclarecimento importante com respeito ao carácter das anomalias T_2 , T_4 e T_7

tem que ser feito: já que a partir da composição BNT-7BT não foi estabelecida a presença de CFM (de acordo com os resultados obtidos na caracterização estrutural que mostraram que só a fase tetragonal esta presente), a anomalia T_2 não corresponderá mais à transição R-T é possivelmente a natureza tanto de T_4 como de T_7 também mude, este aspecto ainda tem que ser pesquisado para chegar numa correta interpretação.

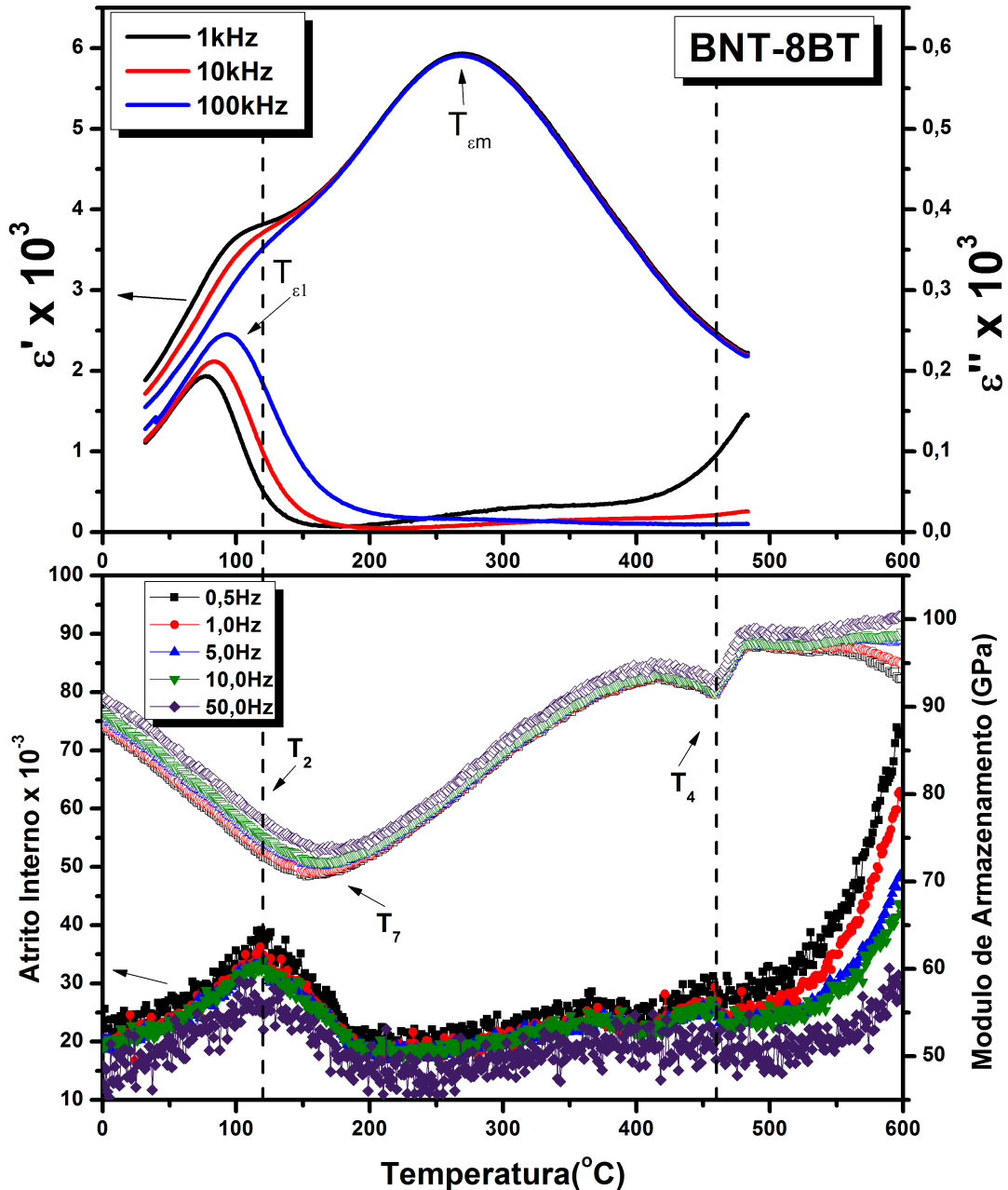


Figura 3.28: Superior, parte real e imaginária da permissividade dielétrica do BNT-8BT como função da temperatura e para diferentes frequências, medida no resfriamento. Inferior, atrito interno e módulo de armazenamento do BNT-8BT como função da temperatura e para diferentes frequências, medida no aquecimento.

Na Figura 3.28 é apresentado o comportamento das partes real e imaginária da permissividade dielétrica em função da temperatura e para várias frequências da cerâmica

de BNT-8BT sinterizada. Da mesma forma que para as composições anteriores, pode-se apreciar duas regiões de temperatura onde ocorrem diferentes processos, a primeira região (entre temperatura ambiente e $\sim 150^\circ\text{C}$) apresenta um máximo em torno de 83°C para 10kHz ($T_{\varepsilon 1}$) o qual apresenta um processo de relaxação que pode-se relacionar com a transição de fase F-Af no material, a segunda região, em torno da temperatura de máxima permissividade dielétrica, $T_{\varepsilon m} \sim 269^\circ\text{C}$, não apresenta relaxação apreciável, este processo ocorre numa faixa ampla de temperatura, pode ser associado com a transição Af-P. No espectro anelástico, as anomalias T_2 , T_4 e T_7 observadas anteriormente (levando em conta a observação feita no paragrafo anterior) são mantidas, mas, com variação na temperatura de ocorrência, neste caso: $T_2 = 120^\circ\text{C}$, $T_4 = 460^\circ\text{C}$ e T_7 em torno de 153°C .

Partindo dos resultados apresentados nesta seção em relação às transições de fase observadas por espectroscopia de impedância elétrica e espectroscopia mecânica, nas diferentes composições de BNT-BT estudadas, pode-se construir o diagrama de fase do sistema, que é apresentado na Figura 3.29.

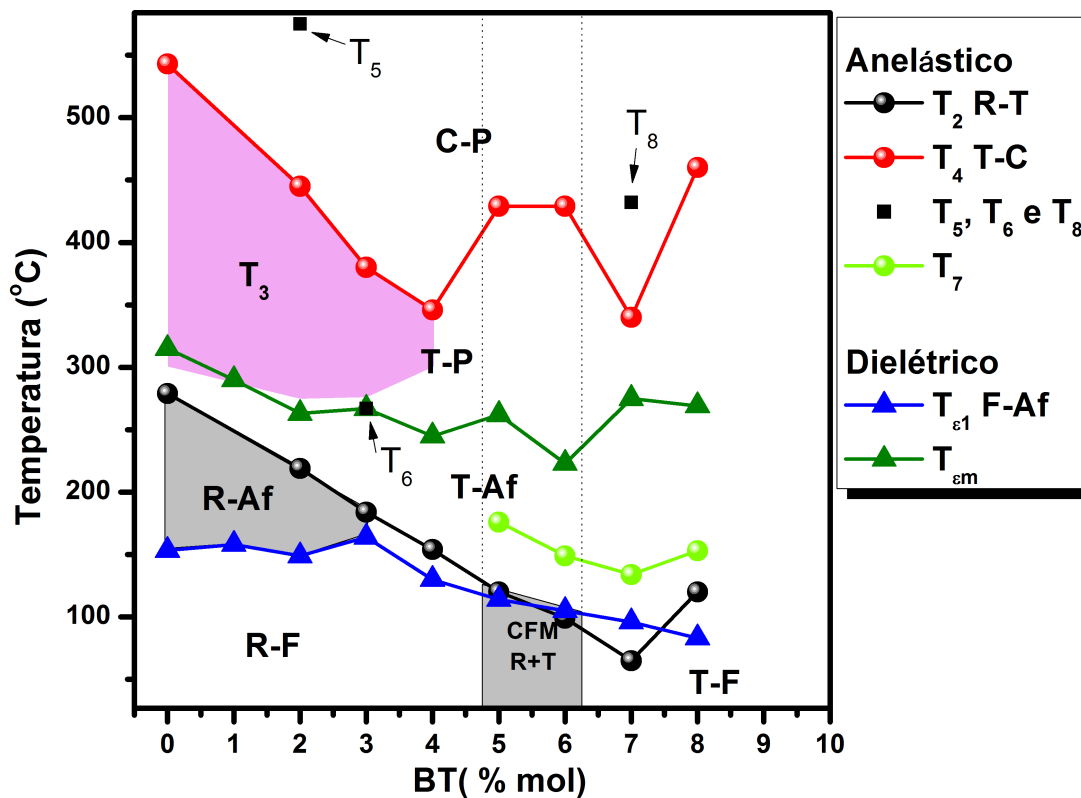


Figura 3.29: Diagrama de fase construído a partir dos resultados obtidos por espectroscopia mecânica e espectroscopia de impedância elétrica para o sistema BNT-BT. R=Romboédrico, T=Tetragonal, C=Cúbico, F=Ferroelétrico, Af=antiferroelétrico, P=paraelétrico.

Observa-se que com o incremento de BT a temperatura de ocorrência das transições estruturais de romboédrica para tetragonal (R-T) e de tetragonal para cúbica (T-C) tem tendência a diminuir até o ingresso ao CFM, enquanto isso, a região romboédrica antifer-

roelétrica (R-Af) desaparece e o processo de relaxação anelástica T_3 -na região tetragonal paraleétrica (T-P)- é frustrado pela transição T-C. Posteriormente, para composições no CFM, T_3 não é mais apreciável, surge a anomalia T_7 na região tetragonal antiferroelétrica (T-Af) próxima da transição R-T e a tendência da temperatura de ocorrência da transição T-C varia abruptamente. Para as composições após do CFM foi mantida a designação T_2 , T_4 e T_7 , sendo apreciável uma inflexão no comportamento de todas elas no BNT-7BT, mas, como já foi mencionado, ainda deve-se chegar a uma correta interpretação quanto à natureza destas anomalias nessa região de composições. Os processos T_5 , T_6 e T_8 também são apresentados.

Para efeito de comparação, na Figura 3.30 são superpostos os resultados obtidos neste trabalho ao diagrama de fase reportado em [11] para o sistema BNT-BT. Uma congruência clara com os resultados apresentados por Cordero e colaboradores[11] é observada.

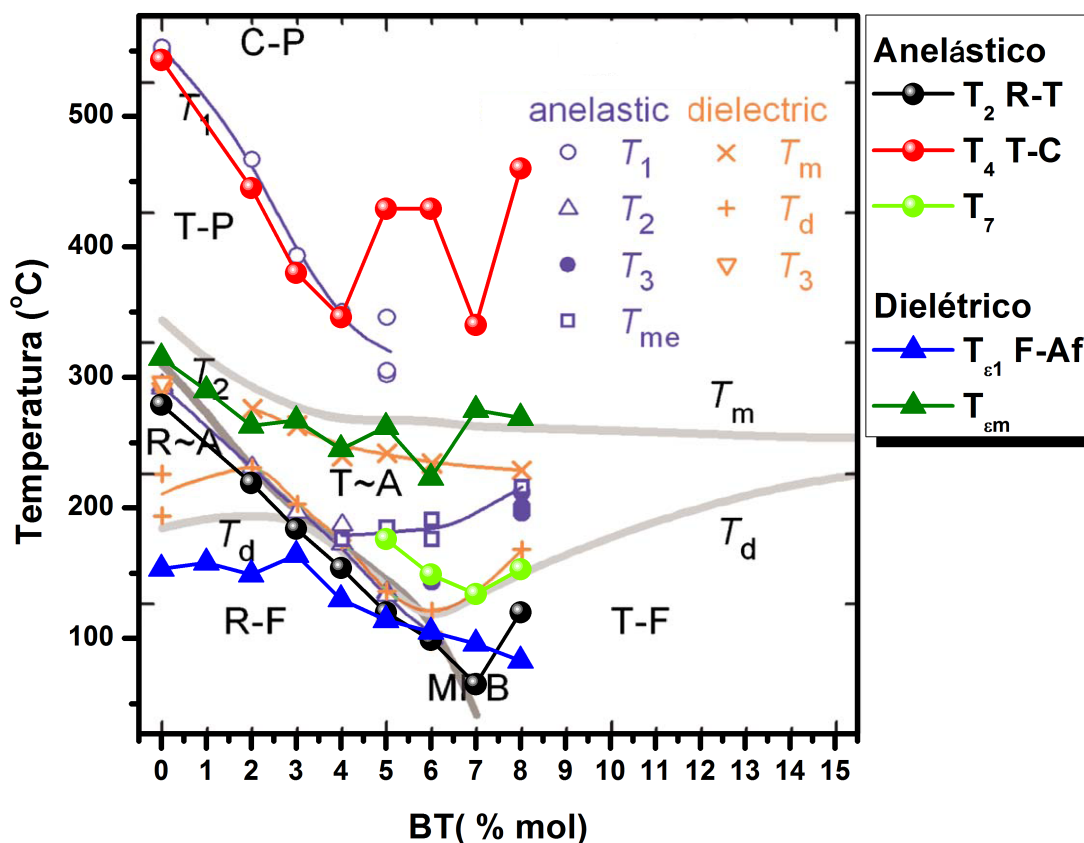


Figura 3.30: Superposição dos resultados obtidos neste trabalho em quanto a transições de fase com o diagrama de fase reportado para o sistema BNT-BT. R=Romboédrico, T=Tetragonal, C=Cúbico, F=Ferroelétrico, Af=A=antiferroelétrico, P=paraelétrico.

3.3.4 Conclusões Parciais

Uma rota adequada de processamento para as amostras de BNT-BT foi determinada. A densidade relativa das cerâmicas de BNT-BT após sinterizadas foi medida, obtendo-se que as amostras produzidas tem valores de densificação maiores a 95%. O refinamento por meio do método de Rietvelt dos resultados de DRX para as amostras sinterizadas, mostrou que uma fase única do tipo perovskita foi formada sem presença de fases secundárias em todas as composições preparadas, foi possível determinar que o BNT-BT cristaliza numa estrutura romboédrica (grupo cristalino R3c) para composições entre BNT e BNT-4BT e estrutura tetragonal (grupo cristalino P4mm) para composições acima de BNT-6BT, já para BNT-5BT e BNT-6BT obteve-se que apresentam coexistência das fases romboédrica (R3c) e tetragonal (P4mm), ou seja, sendo confirmada a presença de contorno de fase morfotrópico no sistema BNT-BT.

A análise morfológica realizada mediante MEV revelou uma distribuição granular com tamanhos de grão diferentes, estes apresentam uma geometria regular com estrutura compacta para cada composição, pode-se apreciar um crescimento significativo dos grãos com respeito aos pós calcinados. Observaram-se mudanças tanto no tamanho quanto na forma dos grãos com o aumento de BT, inicialmente a tendência no tamanho do grão é a diminuir, mas no BNT-5BT o tamanho dos grãos é comparável ao BNT, a partir do BNT-5BT a forma dos grãos passa de mais retangular a semiesférica e o tamanho diminui e parece estabilizar-se.

As medidas por espectroscopia Raman para as diferentes composições de BNT-BT sinterizadas foram feitas a temperatura ambiente, o modo $A_1(TO_1)$, em torno de $135cm^{-1}$, apresentou diminuição na sua intensidade e também deslocamento para mais baixos valores de deslocamento Raman com o aumento de BT. O surgimento de um pico adicional em torno de $306cm^{-1}$ a partir do BNT-5BT indica que tanto a fase tetragonal quanto a romboédrica estão presentes já que o modo em $306cm^{-1}$ é o pico característico para a simetria tetragonal do $BaTiO_3$ no espectro Raman[50, 51]. O aumento médio do raio atômico do sitio A com o aumento da taxa de substituição de Ba^+ , que indica claramente a solução sólida no material, gera um deslocamento para a direita dos modos na região entre $400cm^{-1}$ e $700cm^{-1}$ [42]. Tudo isto ocorrendo simultaneamente no espectro Raman a partir de BNT-5BT evidencia a presença do CFM no sistema BNT-BT, o que também foi corroborado mediante a análise dos resultado de DRX.

O carácter ferroelétrico do sistema BNT-BT foi confirmado, obteve-se que os valores de polarização de saturação estiveram entre $27\mu C/cm^2$ e $35\mu C/cm^2$, os de polarização remanescente entre $3,5\mu C/cm^2$ e $24,5\mu C/cm^2$ com uma mudança abrupta entre os valores correspondentes a BNT-4BT e BNT-5BT, o que coincide com o “ingresso” ao CFM, e para o campo elétrico coercitivo, os valores estiveram entre $0,4kV/mm$ e $2,7kV/mm$

seguindo o mesmo comportamento que a polarização remanescente.

A evolução das transições de fase no BNT-BT foi determinada mediante espectroscopia de impedância elétrica e espectroscopia mecânica, os resultados obtidos foram resumidos no diagrama de fase apresentado na Figura 3.29, observa-se uma congruência clara com os resultados apresentados por outros autores. A presença da anomalia T_3 também foi observada nas composições BNT-2BT e BNT-3BT sendo frustrada a partir do BNT-4BT pela transição T-C. A correta interpretação das transições de fase observadas por espectroscopia mecânica nas composições BNT-7BT e BNT-8BT (após do CFM, ou seja, só fase tetragonal presente) tem que ser melhor estudada pois até agora não se tem reportes que tratem este aspecto.

Conclusão

Uma rota adequada de processamento para as amostras de $(1 - x)BNT - xBT$ com $0,00 \leq x \leq 0,08$ foi determinada, conseguindo-se alta densificação, maior de 95%, nas amostras produzidas. O refinamento por meio do método de Rietvelt dos resultados de DRX para as amostras sinterizadas, mostrou que uma fase única do tipo perovskita foi formada sem presença de fases secundárias em todas as composições preparadas, foi possível determinar que o BNT-BT cristaliza numa estrutura romboédrica (grupo cristalino R3c) para composições entre BNT e BNT-4BT e estrutura tetragonal (grupo cristalino P4mm) para composições acima de BNT-6BT, já para BNT-5BT e BNT-6BT obteve-se que apresentam coexistência das fases romboédrica (R3c) e tetragonal (P4mm), ou seja, foi confirmada a presença de contorno de fase morfotrópico no sistema BNT-BT.

A análise morfológica realizada mediante MEV revelou uma distribuição granular com tamanhos de grão diferentes, que apresentam uma geometria regular com estrutura compacta para cada composição, pode-se apreciar um crescimento significativo dos grãos com respeito aos pós calcinados. Observaram-se mudanças tanto no tamanho quanto na forma dos grãos com o aumento de BT, inicialmente a tendência no tamanho do grão é diminuir, mas no BNT-5BT o tamanho dos grãos é comparável ao BNT, a partir do BNT-5BT a forma dos grãos passa de mais retangular a semiesférica e o tamanho diminui e parece estabilizar-se.

As medidas por espectroscopia Raman para todas composições do sistema BNT-BT sinterizadas foram feitas a temperatura ambiente, o espectro Raman obtido para as composições entre o BNT e o BNT-4BT pode ser atribuído à fase romboédrica R3c, o modo $A_1(TO_1)$, em torno de $135cm^{-1}$, apresentou diminuição na sua intensidade e também deslocamento para mais baixos valores de deslocamento Raman com o aumento de BT; o surgimento de um pico adicional em torno de $306cm^{-1}$ a partir do BNT-5BT indica que tanto a fase tetragonal quanto a romboédrica estão presentes já que o modo em $306cm^{-1}$ é o pico característico para a simetria tetragonal do $BaTiO_3$ no espectro Raman[50,51]; o aumento médio do raio atômico do sitio A com o aumento da taxa de substituição de Ba^{+} indica claramente a solução sólida no material, e gera um deslocamento para a direita dos modos na região entre $400cm^{-1}$ e $700cm^{-1}$ [42]. Estes efeitos ocorrendo simultaneamente no espectro Raman a partir de BNT-5BT evidencia a presença do CFM no sistema BNT-BT, reforçando os resultado de DRX. Por outro lado, o estudo por espectroscopia Raman com aumento da temperatura foi feito no BNT, a evolução dos *soft modes* com a temperatura no BNT permitiu a extrapolação do comportamento do $SM1$ para baixos valores de deslocamento Raman sugerindo que em torno de $125^{\circ}C$ ocorre um processo associado com a modificação do caráter ferroelétrico do material (início da transição F-Af observada na

caracterização mecânica e dielétrica), já o modo A_1 apresentou uma mudança de inflexão para temperaturas em torno de $250^\circ C$ que são compatíveis com uma transição de fase estrutural, resultado também confirmado pelos espectros dielétrico e mecânico obtidos para o BNT, associando-se à transição de fase estrutural R-T no BNT.

O carácter ferroelétrico das diferentes composições do sistema BNT-BT estudadas foi confirmado, obteve-se que os valores de polarização de saturação estiveram entre $27\mu C/cm^2$ e $35\mu C/cm^2$, os de polarização remanescente entre $3,5\mu C/cm^2$ e $24,5\mu C/cm^2$ com uma mudança abrupta entre os valores correspondentes a BNT-4BT e BNT-5BT, o que coincide com o “ingresso” ao CFM, e para o campo elétrico coercitivo, os valores estiveram entre $0,4kV/mm$ e $2,7kV/mm$ seguindo o mesmo comportamento que a polarização remanescente.

Mediante espectroscopia de impedância elétrica e espectroscopia mecânica foram estudadas as propriedades dielétricas e mecânicas do sistema BNT-BT em função da temperatura e para diferentes frequências. Os resultados obtidos foram resumidos no diagrama de fase apresentado na Figura 3.29, também observa-se (na Figura 3.30) uma congruência clara com os resultados apresentados por outros autores. Ressaltando que devido a boa escolha nos parâmetros de medida na caracterização por espectroscopia mecânica e ao poder de resolução para baixas frequências do equipamento, foi possível observar um processo para composições entre BNT e BNT-3BT (anomalia $T_3 \Rightarrow \sim 300^\circ C - 540^\circ C$), que não tem sido reportado na literatura, pode-se dizer que necessariamente esta anomalia deve corresponder a vários processos de relaxação superpostos, mas, ainda não é clara a natureza desses processos e outros estudos serão necessários para uma análise correta. A presença da anomalia T_3 foi frustrada a partir do BNT-4BT pela transição T-C. A correta interpretação das transições de fase observadas por espectroscopia mecânica nas composições BNT-7BT e BNT-8BT (após o CFM, ou seja, só fase tetragonal presente) precisam ser melhor estudadas, pois até agora não se tem reportes que tratem este aspecto.

Sugestões para Trabalhos Futuros

Com o intuito de dar continuidade a este projeto, propõem-se os seguintes estudos complementares às caracterizações já feitas no sistema BNT-BT:

- Estudos por espectroscopia Raman com variação da temperatura para as composições estudadas do sistema BNT-BT com ênfase na análise dos possíveis *soft modes* presentes. Devido à ausência de referências em quanto à evolução estrutural do BNT-BT com o aumento da pressão, propõe-se também a caracterização por espectroscopia Raman com variação da pressão para o sistema BNT-BT.
- Claramente a caracterização piezoelétrica no sistema BNT-BT tem que ser feita, para isto um estudo completo das constantes piezoelétricas é necessário.
- O aprimoramento das propriedades piezoelétricas do BNT-BT é uma condição necessária para torná-lo aplicável tecnologicamente, assim, estudos com adição de dopantes (como La, Nb entre outros) são importantes. Do ponto de vista científico, a caracterização física do sistema BNT-BT em função da composição e do teor de dopantes para diferentes variáveis externas (elétricas, mecânicas, etc.) visa uma maior compreensão da fenomenologia e do comportamento de suas propriedades intrínsecas, como as transições de fase exibidas por estes materiais.

Anexos

ANEXO A – Modelo de Debye

Como já foi mencionado, o atrito interno (Q^{-1}), exibido pelo material, é definido como a tangente da diferença de fase entre a tensão e a deformação, assim, da relação de fase entre as partes real e imaginária do módulo de flexibilidade complexo (ver Figura 1.4) tem-se que:

$$\frac{s''(\omega)}{s'(\omega)} = \operatorname{tg}(\phi(\omega)) = Q^{-1} \quad (\text{A.1})$$

Agora, partindo do modelo para um sólido anelástico padrão, que descreve o comportamento de um sólido real, obtêm-se a seguinte equação diferencial:

$$s_R T + \tau s_U \frac{dT}{dt} = S + \tau \frac{dS}{dt} \quad (\text{A.2})$$

onde s_R é chamado módulo de flexibilidade relaxado, τ é uma constante de dimensão de tempo e s_U é o módulo de flexibilidade não relaxado, ou seja, o valor inicial de $s(t)$.

Substituindo as equações 1.6 e 1.7 na equação diferencial A.2, obtêm-se:

$$s_R = s' + \omega \tau s'' \quad (\text{A.3})$$

$$\omega \tau s_U = \omega \tau s' - s'' \quad (\text{A.4})$$

Resolvendo as equações acima para s' e s'' , tem-se:

$$s' = s_U + \frac{\delta s}{1 + (\omega \tau)^2} \quad (\text{A.5})$$

$$s'' = \delta s \frac{\omega \tau}{1 + (\omega \tau)^2} \quad (\text{A.6})$$

onde $\delta s = s_R - s_U$ é chamado de relaxação da flexibilidade s .

As equações A.5 e A.6 são conhecidas como equações de Debye [21]. A quantidade s'' define uma função pico devido a que nos dois extremos, $\omega \tau \ll 1$ e $\omega \tau \gg 1$, tem valores pequenos e passa por um máximo em $\omega \tau = 1$. Qualquer função da frequência que varie como $\omega \tau / (1 + (\omega \tau)^2)$ será chamada de pico de Debye.

A partir das equações de Debye e junto com a equação 1.13 pode-se obter uma relação explícita entre o atrito interno (Q^{-1}), frequência (ω) e tempo de relaxação (τ), assim, dividindo as expressões acima encontra-se a seguinte expressão:

$$Q^{-1} = \delta s \left[\frac{\omega\tau}{s_R + s_U(\omega\tau)^2} \right] \quad (\text{A.7})$$

Esta equação para o atrito interno pode ser expressada como um pico de Debye no caso onde $\delta s \ll s_U$, ou $\Delta \ll 1$, com $\Delta = \delta s/s_U$ que é denominado intensidade de relaxação, assim:

$$Q^{-1} \simeq \Delta \left[\frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \right] \quad (\text{A.8})$$

Sendo os processos de relaxação anelástica termicamente ativados, onde é válida a lei de Arrhenius (equação 3.1), pode-se determinar uma relação para o atrito interno em função da temperatura:

$$Q^{-1} = Q_{max}^{-1} \text{sech} \left[\frac{E}{k_\beta} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_p} \right) \right] \quad (\text{A.9})$$

onde $Q_{max}^{-1} = \Delta/2$ e T_p é a temperatura onde Q^{-1} é máximo.

Na Figura A.1 é apresentado um pico de Debye para um único processo de relaxação, onde podem-se observar as variáveis características de um pico de atrito interno, que são: temperatura do pico T_p , altura do pico Q_{max}^{-1} , e a largura do pico, δ , que é inversamente proporcional à energia de ativação do processo de relaxação.

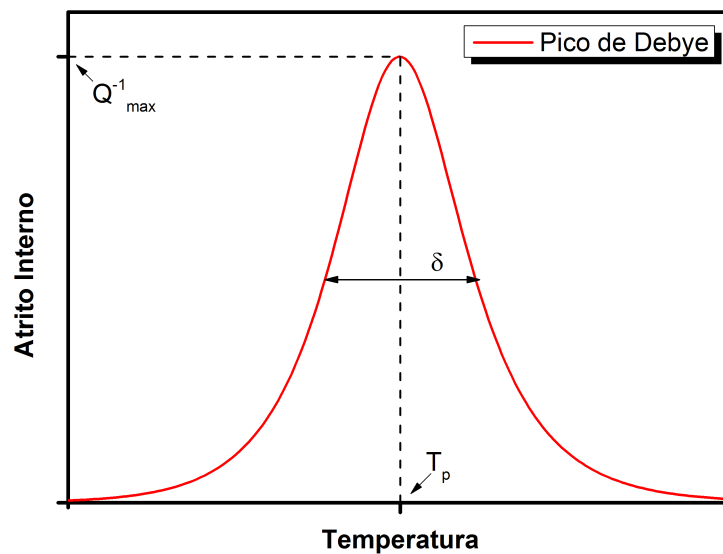


Figura A.1: Pico de Debye para um único processo de relaxação mecânica, adaptado de [21].

ANEXO B – Refinamento Estrutural do $0,92BNT - 0,08BT$

A modo de complementação aos resultados expostos anteriormente em quanto à caracterização estrutural, será apresentado o resultado do refinamento do $0,92BNT - 0,08BT$.

As medidas de difração de raios X para o $0,92BNT - 0,08BT$ foram feitas em amostras sinterizadas a $1150^{\circ}C$ por três horas, o refinamento por meio do método de Rietvelt dos resultados mostrou que uma fase única do tipo perovskita foi formada sem presença de fases secundárias, foi possível determinar que este cristaliza numa estrutura tetragonal (grupo cristalino $P4mm$), ver Figura B.1. A estrutura cristalina foi estudada analisando o padrão de difração de raios X utilizando o código GSAS[40], na Tabela B.1 são apresentados os valores obtidos para os parâmetros de rede e as posições atômicas no $0,92BNT - 0,08BT$.

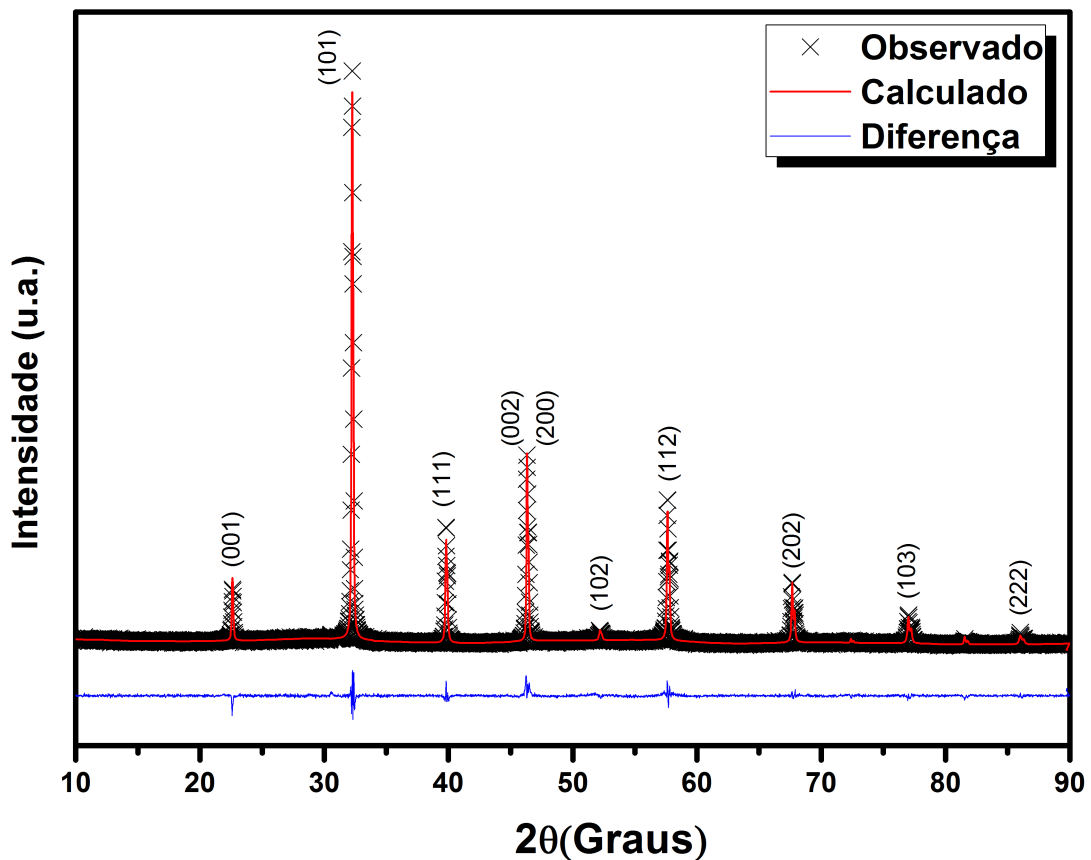


Figura B.1: Padrão de difração da cerâmica de $0,92BNT - 0,08BT$ sinterizada junto com o perfil de ajuste pelo método de Rietvelt.

Tabela B.1: Parâmetros estruturais refinados para o 0,92BNT – 0,08BT, posições atômicas e parâmetros de rede. O grupo cristalino correspondente é o P4mm.

Posições atômicas				
Átomo	X	Y	Z	Ocupação
Na	0,0000	0,0000	0,0000	0,46
Bi	0,0000	0,0000	0,0000	0,46
Ba	0,0000	0,0000	0,0000	0,08
Ti	0,5000	0,5000	0.5356	1
O1	0,5000	0,5000	-0.1093	1
O2	0,5000	0,0000	0.4196	1
Parâmetros de rede (Å) $a = 3,9089(2)$ $b = 3,9089(2)$ $c = 3,9088(1)$				

ANEXO C – Imagens MEV do Sistema BNT-BT

Imagens de MEV permitiram estudar as características microestruturais do BNT-BT, nota-se que de modo geral os pós calcinados tem uma distribuição granular com tamanhos de grão diferentes, observa-se também a obtenção de um material homogêneo com tendência a formar aglomerados como produto do processo de calcinação. Nas Figuras C.1 e C.2 são apresentadas as micrografias das composições preparadas tanto no modo SEI quanto no BEI. Por meio da análise das imagens no modo BEI, observou-se que composicionalmente as diferentes amostras de BNT-BT calcinadas contem fase única sem maior diferença nos setores analisados.

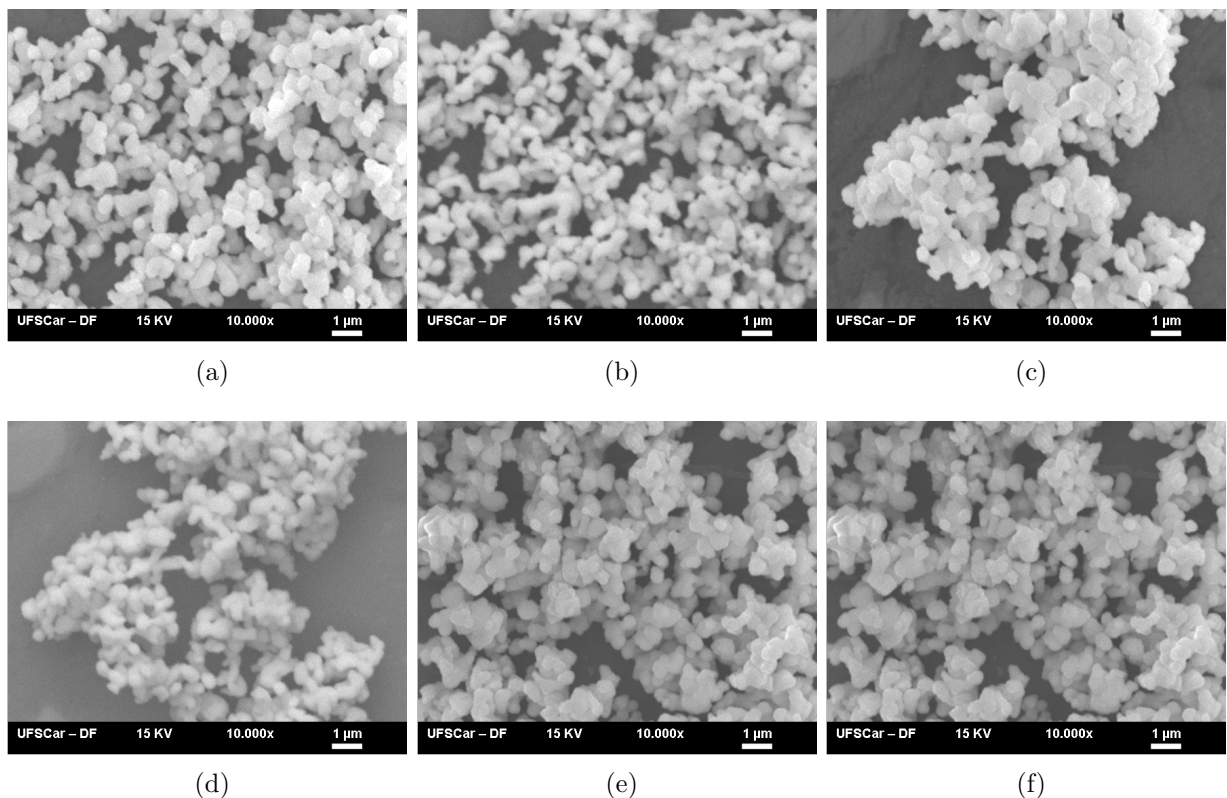


Figura C.1: Micrografias nos modos SEI e BEI do BNT-BT calcinado. (a) BNT-1BT modo SEI; (b) BNT-1BT modo BEI; (c) BNT-2BT modo SEI; (d) BNT-2BT modo BEI; (e) BNT-3BT modo SEI; (f) BNT-3BT modo BEI.

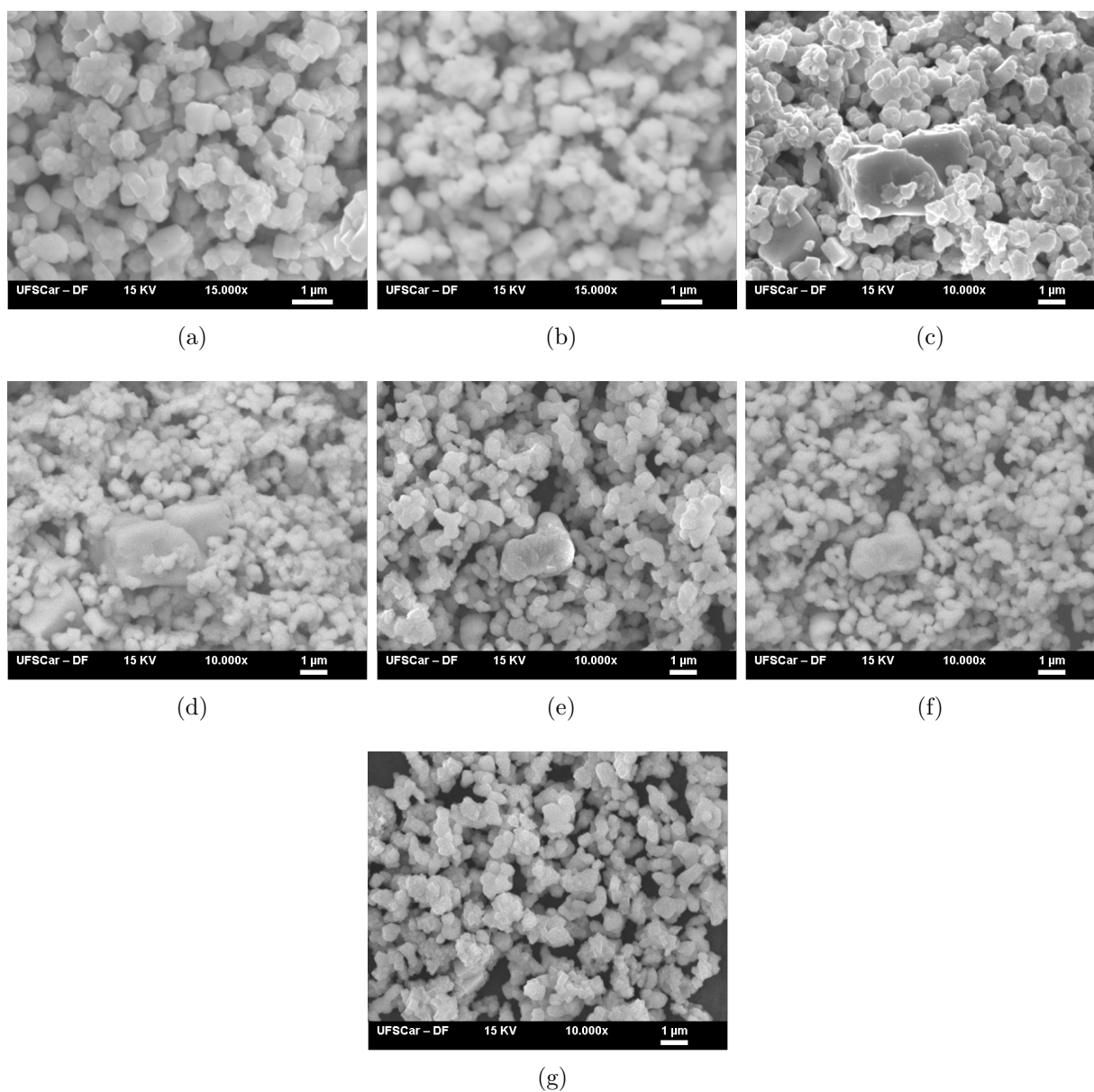


Figura C.2: Micrografias nos modos SEI e BEI do BNT-BT calcinado. (a) BNT-4BT modo SEI; (b) BNT-4BT modo BEI (c) BNT-5BT modo SEI; (d) BNT-5BT modo BEI; (e) BNT-6BT modo SEI; (f) BNT-6BT modo BEI; (g) BNT-7BT modo SEI.

No caso das amostras sinterizadas, pode-se apreciar um crescimento significativo dos grãos, estes apresentam uma geometria regular com estrutura compacta e inhomogeneidade no tamanho. Adicionalmente, por meio da análise de elétrons retroespalhados (modo BEI) observou-se que composicionalmente os diferentes amostras de BNT-BT sinterizadas contem fase única sem maior diferencia nos setores analisados, vide Figura C.3.

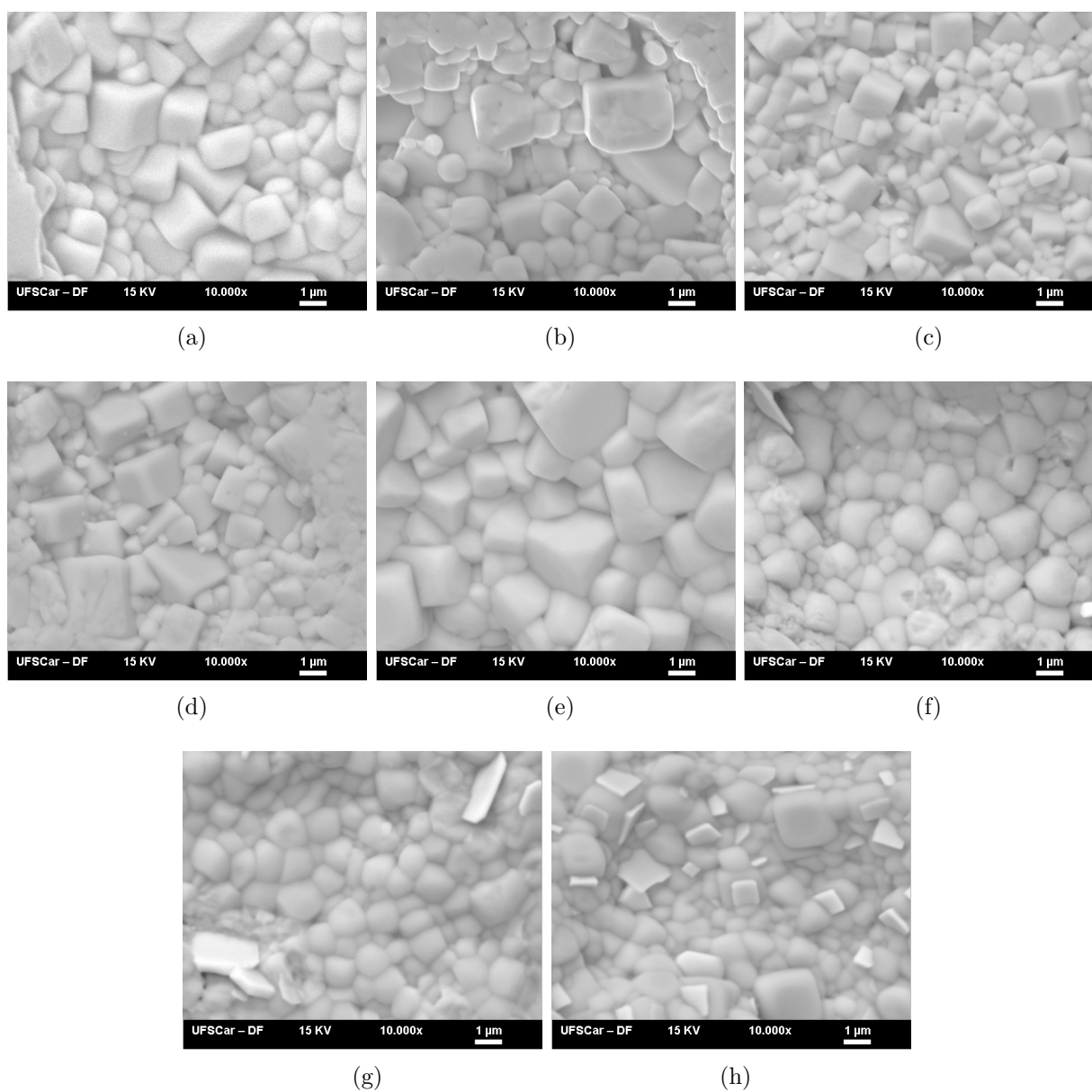


Figura C.3: Micrografias no modo BEI do BNT-BT sinterizado. (a) BNT-1BT; (b) BNT-2BT; (c) BNT-3BT; (d) BNT-4BT; (e) BNT-5BT; (f) BNT-6BT; (g) BNT-7BT; (h) BNT-8BT.

ANEXO D – O Equipamento DMA8000

Com respeito ao estudo de propriedades elásticas e anelásticas em sistemas cerâmicos, o Grupo de Metalurgia Física e Espectroscopia Mecânica (LMFEM) do Departamento de Física da UFSCar possui experiência tanto no estudo das propriedades básicas, quanto na caracterização destes materiais, onde professor Dr. Paulo Sergio da Silva Jr. realizou seu trabalho de doutoramento baseado no estudo de transições de fase em cerâmicas ferroelétricas de PZT e PLZT por meio da técnica de espectroscopia mecânica por meio da vibração de “cantilever”[10]. Contudo, foi possível demonstrar que o equipamento empregado possui uma baixa viabilidade para o estudo de materiais cerâmicos, devido às dificuldades relacionadas ao processo de fixação mecânica das amostras frágeis e a dificuldade de obtenção de diversas frequências para uma mesma dimensão de amostra. A maioria dos equipamentos baseados na técnica de espectroscopia mecânica apresenta algum tipo de limitação ao estudo de cerâmicas piezoelétricas devido ao seu princípio de operação, onde as dimensões das amostras e a forma de fixá-las no equipamento, aliados à fragilidade dos corpos cerâmicos tornam o processo de obtenção dos espectros muito difícil, em alguns casos, até impossível. Entretanto, os analisadores dinâmicos mecânicos (DMA) possuem potencialidades para o estudo das propriedades anelásticas e elásticas de sistemas cerâmicos que ainda foram pouco empregadas. Nas últimas décadas, com a evolução dos equipamentos DMA, que inicialmente eram empregados quase que exclusivamente ao estudo de polímeros, foi possível superar a principal dificuldade técnica – o elevado nível de deformação – que impedia sua aplicação ao estudo das propriedades elásticas e anelásticas de outros materiais[35]. As principais características do DMA podem ser destacadas como: uso de diferentes formatos de amostras (barras, discos, fitas e arbitrário), diferentes modos de fixá-las (2 pontos, 3 pontos, compressão, tração, entre outros), uso de amostras de dimensões pequenas, possibilidade de obtenção de espectros anelásticos em múltiplas frequências para uma mesma amostra num mesmo ciclo de medição e controle do nível de deformação elástica. Além disso, a técnica de espectroscopia mecânica por meio do equipamento DMA possibilita a determinação do comportamento de relaxação de sistemas cerâmicos em intervalos de frequências ($<100\text{Hz}$) geralmente não realizáveis pela técnica de espectroscopia de impedância elétrica.

Nos últimos anos diversos pesquisadores[53–55] vêm empregando satisfatoriamente o equipamento DMA para o estudo de propriedades de cerâmicas eletrônicas em intervalos de temperaturas compatíveis com a que foram empregadas neste projeto, o que demonstra a viabilidade da técnica para o estudo proposto. Os DMA's são equipamentos comerciais, cujas especificações e faixa de trabalho apresentam diferenças entre os modelos disponíveis no mercado. De acordo com as características desejáveis para a aplicação ao estudo das

propriedades anelásticas e elásticas de cerâmicas piezoelétricas livres de chumbo, recentemente foi adquirido pelo LMFEM o equipamento DMA8000 da Perkin Elmer, na Figura D.1 é apresentada uma vista geral do equipamento assim como a vista em primeiro plano da configuração de três pontos utilizada para fazer as medidas. Algumas das principais características do DMA8000 são: Temperatura de trabalho entre -190°C e 600°C , Taxa de Aquecimento entre 0 e $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$, Taxa de Resfriamento entre $0,01^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e $40^{\circ}\text{C}/\text{min}$, Intervalo de Frequência $0,01\text{Hz}$ a 300Hz , Amplitude de Deformação de 0 a $\pm 1000\mu\text{m}$ com resolução de 1nm .



Figura D.1: Na esquerda, vista geral do equipamento DMA8000, pertencente ao LMFEM. Na direita, vista em primeiro plano da configuração de três pontos utilizada na realização das medidas.

Convém ressaltar que este equipamento DMA também possui características que possibilitam sua aplicação no estudo de propriedades anelásticas de diversos outros materiais, como metais e ligas cristalinas e amorfas, que também são estudados pelo Grupo de Metalurgia Física e de Espectroscopia Mecânica do DF-UFSCar.

Referências

- 1 JAFFE, B. *Piezoelectric Ceramics*. [S.l.]: London Academic press, 1971. Citado 7 vezes nas páginas 15, 16, 18, 20, 21, 25 e 31.
- 2 PRIYA, S.; NAHM, S. *Lead-Free Piezoelectrics*. [S.l.]: Springer, 2012. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 16.
- 3 EU-DIRECTIVE-2002/95/EC. Official journal of the european union. v. 46, n. L37, p. 19–23, 2003. Citado na página 15.
- 4 EU-DIRECTIVE-2002/96/EC. Official journal of the european union. v. 46, n. L37, p. 24–38, 2003. Citado na página 15.
- 5 RÖDEL, J. et al. Perspective on the development of lead-free piezoceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, Blackwell Publishing Inc, v. 92, n. 6, p. 1153–1177, 2009. ISSN 1551-2916. Citado 4 vezes nas páginas 15, 16, 18 e 27.
- 6 TAKENAKA, T.; NAGATA, H.; HIRUMA, Y. Current developments and prospective of lead-free piezoelectric ceramics. *Japanese Journal of Applied Physics*, The Japan Society of Applied Physics, v. 47, n. 5, p. 3787–3801, 2008. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 16.
- 7 PANDA, P. Review: environmental friendly lead-free piezoelectric materials. *Journal of materials science*, Springer, v. 44, n. 19, p. 5049–5062, 2009. Citado na página 16.
- 8 SHROUT, T.; ZHANG, S. Lead-free piezoelectric ceramics: Alternatives for PZT? *Journal of Electroceramics*, Springer US, v. 19, n. 1, p. 113–126, 2007. ISSN 1385-3449. Citado na página 16.
- 9 MARTÍN-ARIAS, L.; CASTRO, A.; ALGUERÓ, M. Ferroelectric phases and relaxor states in the novel lead-free $(1-x)(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3-x\text{BiScO}_3$ system ($0 \leq x \leq 0.3$). *Journal of Materials Science*, Springer US, v. 47, n. 8, p. 3729–3740, 2012. ISSN 0022-2461. Citado na página 16.
- 10 JUNIOR, P. S. da S. *Estudo das transições de fase em cerâmicas ferroelétricas de PZT e PLZT através de espectroscopia mecânica*. [S.l.]: Universidade Federal de São Carlos- UFSCar, 2008. Citado 6 vezes nas páginas 16, 23, 33, 34, 51 e 89.
- 11 CORDERO, F. et al. Phase transitions and phase diagram of the ferroelectric perovskite $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ by anelastic and dielectric measurements. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 81, p. 144124, Apr 2010. Citado 9 vezes nas páginas 16, 27, 28, 33, 48, 49, 63, 70 e 75.
- 12 HIPPEL, A. V. *Dielectric materials and applications*. [S.l.]: Artech House, 1954. (Artech House microwave library). ISBN 9780890068052. Citado 2 vezes nas páginas 18 e 34.
- 13 NAVROTSKY, A. Thermochemistry of perovskites. In: _____. *Perovskite: A Structure of Great Interest to Geophysics and Materials Science*. American

- Geophysical Union. p. 67–80. ISBN 9781118664186. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1029/GM045p0067>>. Citado na página 18.
- 14 FU, D.; ITOH, M. *Ferroelectricity in Silver Perovskite Oxides*. [S.l.: s.n.], 2011. ISBN 978-953-307-332-3. Citado na página 19.
- 15 BARTOLOMÉ, J.; LINARES, R. N. Transiciones de fase en las perovskitas. *Investigación y ciencia*, n. 163, p. 76, 1988. ISSN 0210-136X. Citado 2 vezes nas páginas 19 e 20.
- 16 HAZEN, R. M. Perovskites. *Scientific American*, v. 258, n. 6, p. 74, 1988. ISSN 00368733. Citado na página 20.
- 17 GRIFFITHS, D. J. *Eletrodinâmica*. [S.l.]: ABDR. Citado na página 21.
- 18 LINES, M.; GLASS, A. *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*. [S.l.]: Clarendon Press, 1977. (International series of monographs on physics). ISBN 9780198520030. Citado na página 22.
- 19 HAERTLING, G. H. Ferroelectric ceramics: History and technology. *Journal of the American Ceramic Society*, American Ceramic Society, v. 82, n. 4, p. 797–818, 1999. ISSN 1551-2916. Citado na página 22.
- 20 SCHALLER, R.; FANTOZZI, G.; GREMAUD, G. M. *Mechanical spectroscopy Q^{-1} 2001: with applications to materials science*. Uetikon-Zuerich, CH; Enfield, NH: Trans Tech Publications Ltd., 2001. (Materials science forum;). Citado 2 vezes nas páginas 23 e 32.
- 21 NOWICK, A. S.; BERRY, B. S. *Anelastic relaxation in crystalline solids*. New York and London: Academic Press, 1972. (Materials Science and Technology). Citado 7 vezes nas páginas 23, 24, 33, 50, 52, 82 e 83.
- 22 ZAMBRANO, M. V. *Obtenção, Propriedades e Fenomenologia de Materiais Ferroelétricos com Estrutura Tungstênio Bronze*. [S.l.]: Universidade Federal de São Carlos- UFSCar, 2007. Citado 2 vezes nas páginas 25 e 26.
- 23 REHWALD, W. The study of structural phase transitions by means of ultrasonic experiments. *Advances in Physics*, Taylor and Francis, v. 22, n. 6, p. 721–755, 1973. Citado na página 27.
- 24 TAKENAKA, T.; MARUYAMA, K. ichi; SAKATA, K. $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ system for lead-free piezoelectric ceramics. *Japanese Journal of Applied Physics*, The Japan Society of Applied Physics, v. 30, n. Part 1, No. 9B, p. 2236–2239, 1991. Citado 3 vezes nas páginas 27, 28 e 48.
- 25 CHU, B.-J. et al. Electrical properties of $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 22, n. 13, p. 2115 – 2121, 2002. ISSN 0955-2219. Citado 3 vezes nas páginas 27, 28 e 63.
- 26 SUNG, Y. S. et al. Roles of lattice distortion in $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-}x\text{BaTiO}_3$ ceramics. *Applied Physics Letters*, v. 96, n. 20, 2010. Citado na página 27.

- 27 SUNDARI, S. S.; KUMAR, B.; DHANASEKARAN, R. Synthesis, dielectric and relaxation behavior of lead free NBT–BT ceramics. *Ceramics International*, v. 39, n. 1, p. 555 – 561, 2013. ISSN 0272-8842. Citado 4 vezes nas páginas 27, 28, 43 e 63.
- 28 PARIJA, B. et al. Structural and electromechanical study of $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ solid-solutions. *Processing and Application of Ceramics*, v. 7, n. 2, p. 73 – 80, 2013. Citado na página 27.
- 29 HIRUMA, Y. et al. Phase transition temperatures of divalent and trivalent ions substituted ($\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}$) TiO_3 ceramics. *Key Engineering Materials*, Trans Tech Publ, v. 350, p. 93–96, 2007. Citado na página 28.
- 30 PARIJA, B. et al. Ferroelectric and piezoelectric properties of $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-}x\text{BaTiO}_3$ ceramics. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Springer, v. 24, n. 1, p. 402–410, 2013. Citado 6 vezes nas páginas 28, 43, 48, 54, 56 e 60.
- 31 CHO, J. H. et al. Dielectric properties and phase transitions in hetero-valent-ion-substituted ($\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}$) TiO_3 ceramics. *Journal of the Korean Physical Society*, v. 56, n. 1, p. 457–461, 2010. ISSN 457-461. Citado 5 vezes nas páginas 28, 48, 54, 56 e 63.
- 32 PETZELT, J. et al. Infrared, raman and high-frequency dielectric spectroscopy and the phase transitions in $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 16, n. 15, p. 2719, 2004. Citado 5 vezes nas páginas 28, 43, 48, 54 e 56.
- 33 ASHCROFT, N. D. M. N. W. *Solid State Physics*. [S.l.: s.n.], 1976. Citado na página 29.
- 34 CALLISTER WILLIAM D., R. D. G. *Fundamentals of materials science and engineering : an integrated approach*. [S.l.]: Wiley, 2012. Citado na página 29.
- 35 CASTELLANO, C. et al. Anelastic spectroscopy as a selective probe to reveal and characterize spurious phases in solid compounds. *J. Appl. Phys.*, AIP, v. 92, n. 12, p. 7206–7209, 2002. Citado 2 vezes nas páginas 32 e 89.
- 36 MORENO-GOBBI, A. et al. Study by Ultrasonic Techniques of the Phase Diagram of BST Ceramic Family Mainly for High Sr Concentrations. *Ferroelectrics*, v. 337, n. 1, p. 197–206, 2006. Citado na página 33.
- 37 SILVA, W. F. *Espalhamento Raman em ligas semicondutoras dopadas ($\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As:Si}$)*. Tese (Doutorado) — PPGFIS - UFSCar, 2000. Citado 2 vezes nas páginas 35 e 36.
- 38 KONINGSTEIN, J. A. *Introduction to the theory of the Raman Effect*. [S.l.]: D. Reidel Publishing Company. Citado na página 35.
- 39 GARDINER, P. R. G. D. J. *Practical Raman Spectroscopy*. [S.l.]: Springer-Verlag Berlin Heidelberg. Citado na página 36.
- 40 LARSON, A.; DREELE, R. V. General structure analysis system (GSAS). *Los Alamos National Laboratory*. Citado 3 vezes nas páginas 41, 57 e 84.
- 41 EERD, B. Wylie-van et al. Structural complexity of $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ as revealed by raman spectroscopy. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 82, p. 104112, 2010. Citado na página 43.

- 42 KREISEL, J. et al. An x-ray diffraction and raman spectroscopy investigation of a-site substituted perovskite compounds: the $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) solid solution. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 12, n. 14, p. 3267, 2000. Citado 5 vezes nas páginas 43, 60, 61, 76 e 78.
- 43 AKSEL, E. et al. Structure and properties of Fe-modified $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ at ambient and elevated temperature. *Physical Review B*, APS, v. 85, n. 2, p. 024121, 2012. Citado na página 43.
- 44 JONES, G. O.; THOMAS, P. A. Investigation of the structure and phase transitions in the novel A-site substituted distorted perovskite compound $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$. *Acta Crystallographica Section B*, v. 58, n. 2, p. 168–178, 2002. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1107/S0108768101020845>>. Citado 2 vezes nas páginas 48 e 49.
- 45 PARIJA, B. et al. Diffuse phase transition, piezoelectric and optical study of $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramic. *Bulletin of Materials Science*, Springer-Verlag, v. 35, n. 2, p. 197–202, 2012. ISSN 0250-4707. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s12034-012-0276-8>>. Citado na página 48.
- 46 YAO, Y. et al. Evolution of the tetragonal to rhombohedral transition in $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ ($x \leq 7\%$). *Science and Technology of Advanced Materials*, v. 14, n. 3, p. 035008, 2013. Citado 3 vezes nas páginas 48, 49 e 63.
- 47 ZHENG, X.-C. et al. Electro-caloric behaviors of lead-free $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ ceramics. *Journal of Electroceramics*, Springer US, v. 28, n. 1, p. 20–26, 2012. ISSN 1385-3449. Citado 3 vezes nas páginas 48, 49 e 63.
- 48 HIRUMA, Y.; NAGATA, H.; TAKENAKA, T. Phase diagrams and electrical properties of $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ -based solid solutions. *Journal of Applied Physics*, v. 104, n. 12, 2008. Disponível em: <<http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/104/12/10.1063/1.3043588>>. Citado na página 48.
- 49 BOURIM, E. M. et al. Domain wall motion effect on the anelastic behavior in lead zirconate titanate piezoelectric ceramics. *Journal of applied physics*, AIP, v. 91, n. 10, p. 6662–6669, 2002. Citado na página 51.
- 50 SHIRATORI, Y. et al. Raman scattering studies on nanocrystalline BaTiO_3 part ii-consolidated polycrystalline ceramics. *Journal of Raman Spectroscopy*, John Wiley and Sons, Ltd., v. 38, n. 10, p. 1300–1306, 2007. ISSN 1097-4555. Citado 3 vezes nas páginas 61, 76 e 78.
- 51 PINCZUK, A. et al. The raman spectrum of BaTiO_3 . *Solid State Communications*, v. 5, n. 5, p. 429 – 433, 1967. ISSN 0038-1098. Citado 3 vezes nas páginas 61, 76 e 78.
- 52 KIM, B.-H. et al. Electrical properties of $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ synthesized by emulsion method. *Ceramics International*, v. 33, n. 3, p. 447 – 452, 2007. ISSN 0272-8842. Citado na página 63.
- 53 SCHRANZ, W. Superelastic softening in perovskites. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 83, p. 094120, 2011. Citado na página 89.
- 54 GOIAN, V. et al. Antiferrodistortive phase transition in EuTiO_3 . *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 86, p. 054112, 2012. Citado na página 89.

55 ALGUERÓ, M.; JIMÉNEZ, B.; PARDO, L. Rayleigh type behavior of the youngs modulus of unpoled ferroelectric ceramics and its dependence on temperature. *Applied Physics Letters*, v. 83, n. 13, p. 2641–2643, 2003. Citado na página 89.