

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

*Rosimeire Bemvides Zampiere Gerbasi*

**PROPRIEDADES FERROICAS DE SOLUÇÕES  
SÓLIDAS  $\text{NaNbO}_3 - \text{BaTiO}_3$**

Orientador: Prof. Dr. Ivair Aparecido dos Santos

Maringá - PR  
2012

*Rosimeire Bemvides Zampiere Gerbasi*

**PROPRIEDADES FERROICAS DE SOLUÇÕES  
SÓLIDAS  $\text{NaNbO}_3$  –  $\text{BaTiO}_3$**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Estadual de Maringá como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutora em Física, sob a orientação do Prof. Dr. Ivair Aparecido dos Santos.

Maringá - PR  
2012

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)  
(Biblioteca Central - UEM, Maringá – PR., Brasil)

G361p Gerbasi, Rosimeire Bemvides Zampiere  
Propriedades ferroicas de soluções sólidas  $\text{NaNbO}_3$   
-  $\text{BaTiO}_3$  / Rosimeire Bemvides Zampiere Gerbasi. --  
Maringá, 2012.  
159 f. : il., figs. (algumas col.), tabs.

Orientador: Prof. Dr. Ivair Aparecido dos Santos.  
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de  
Maringá, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-  
Graduação em Física, 2012.

1. Lead-Free. 2. Titanato de Bário. 3. Niobato de  
sódio. 4. Cerâmicas ferroelétricas. 5.  
Ferroelétricos relaxores. 6. Piezoelétricos. I.  
Santos, Ivair Aparecido dos, orient. II.  
Universidade Estadual de Maringá. Centro de Ciências  
Exatas. Programa de Pós-Graduação em Física. III.  
Titulo.

CDD 21.ed. 537.244  
GVS-001301

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer ao grande apoio que recebi de meus familiares, pois sem eles nada disso seria possível.

Ao Prof. Dr. Ivair A. dos Santos, pela paciência, incentivo e disposição em me receber como aluna, sem a qual não seria possível o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Complexo de Centrais de Apoio a Pesquisa (COMCAP/UEM), pelo suporte para as medidas de microscopia eletrônica de varredura.

Aos colegas e professores do Grupo de Cerâmicas Ferroelétricas (GCFerr/UFSCar), pelo apoio nas medidas ferroelétricas.

A todos os integrantes do Grupo de Desenvolvimento de Dispositivos Multifuncionais.

A todos os integrantes do Grupo de Materiais Especiais e Espectroscopia Mössbauer.

Por fim, agradeço a CAPES, pelo suporte financeiro.

**“O que sabemos é uma gota.  
O que ignoramos é um  
oceano!”**  
(Issac Newton, 1643 - 1727).

## RESUMO

O titanato de bário ( $\text{BaTiO}_3$  - BT) e o niobato de sódio ( $\text{NaNbO}_3$  - NN) são dois compostos denominados “lead-free” que despertam grande interesse científico e tecnológico devido a possíveis aplicações práticas e por serem compostos livres de metais pesados, como o chumbo (Pb). O BT é um conhecido ferroelétrico e o NN é antiferroelétrico a temperatura ambiente, mas se torna facilmente ferroelétrico com a adição de outros elementos químicos em sua estrutura cristalina. Neste trabalho investigou-se as propriedades ferroicas das soluções sólidas de  $(1-x)\text{BaTiO}_3 - (x)\text{NaNbO}_3$  (BTNN $_{1-x/x}$ ) com  $0.10 \leq x \leq 0.90$  sintetizadas via moagem em altas energias seguida por calcinação e sinterização sob fluxo de oxigênio. A caracterização estrutural se deu com o uso da difratometria de raios X. O refinamento estrutural Rietveld revelou que as cerâmicas de BTNN são monofásicas e apresentam, predominantemente, simetria tetragonal. As micrografias obtidas por MEV revelaram a presença de alguns poros e uma dinâmica de crescimento de grão diferenciada. Da caracterização dielétrica concluiu-se que todo o sistema apresenta alta constante dielétrica e observou-se uma diminuição do valor máximo de  $\epsilon'$ ,  $T_m$  e  $T_c$  entre  $0.10 \leq x \leq 0.30$  com mínimo em  $x = 0.30$  com subsequente aumento desse parâmetro com o aumento de  $x$ . Concluiu-se que esse comportamento não está relacionado ao tamanho de grão, bem como ao contorno de grão visto que as perdas dielétricas obtidas foram consideravelmente baixas. Assim, atribuiu-se esse comportamento à tetragonalidade observada. As composições  $0.10 \leq x \leq 0.70$  apresentaram transição de fase difusa e comportamento ferroelétrico relaxor enquanto as composições com  $x = 0.80$  e  $0.90$  comportaram-se como ferroelétricos clássicos. A corrente de despolarização pirolétrica observada foi maior para a composição BTNN $_{30/70}$  à temperatura ambiente, alcançando o valor de 15.63 nA a 295 K. O efeito eletrocálico calculado para essa mesma amostra foi 0.025 J/kg.K a 265 K. Típicas curvas de histerese ferroelétrica, à temperatura ambiente, revelaram altas polarizações remanescentes e altos campos coercitivos para todas as composições estudadas. Os coeficientes piezoelétricos para as amostras com  $x = 0.70$ ,  $0.80$  e  $0.90$  mostraram-se equivalentes e até superiores ao do conhecido piezoelétrico comercial, PZT EC – 64.

**Palavras-chave:** “Lead-Free”, Titanato de Bário ( $\text{BaTiO}_3$ ), Niobato de Sódio ( $\text{NaNbO}_3$ ), Cerâmicas Ferroelétricas, Ferroelétricos Relaxores, Piezoelétricos.

## ABSTRACT

Barium titanate ( $\text{BaTiO}_3$  - BT) and sodium niobate ( $\text{NaNbO}_3$  - NN) are two "lead-free" compounds that have attracted great scientific and technological interest because the absence of heavy metal compounds, such as Lead (Pb), and due to the potential practical applications. In fact, BT is a known ferroelectric material and NN is anti-ferroelectric one at room temperature that becomes easily ferroelectric with the addition of other elements into its crystalline structure. In this work, we investigate the ferroic properties of solid solutions  $(1-x)\text{BaTiO}_3 - (x)\text{NaNbO}_3$  (BTNN $1-x/x$ ) with  $0.10 \leq x \leq 0.90$  synthesized by high-energy ball milling followed by calcination and sintering under oxygen flux. The structural characterization took place with the use of X-ray diffraction. The Rietveld structural refinement showed that BTNN ceramics are single-phased, predominantly, with tetragonal symmetry. The SEM micrographs revealed the presence of some pores and a differential dynamic grain growth. The dielectric characterization showed that the entire system has a high dielectric constant and there was a decrease of the maximum  $\epsilon'$ ,  $T_m$  and  $T_c$  between  $0.10 \leq x \leq 0.30$  with minimum at  $x = 0.30$  with subsequent increase in this parameter with increasing  $x$ . It was concluded that this behavior is unrelated to grain size and the grain boundaries since the obtained dielectric losses were considerably lower. Thus, this behavior was directly attributed to the tetragonality. The compositions  $0.10 \leq x \leq 0.70$  showed diffuse phase transition and relaxor ferroelectric behavior while compositions with  $x = 0.80$  and  $0.90$  showed classic ferroelectricity. The pyroelectric depolarization current was greater for the BTNN $30/70$  composition at room temperature, reaching  $15.63 \text{ nA}$  at  $295 \text{ K}$ . The electrocaloric effect for the same sample was calculated as  $0.025 \text{ J/kg.K}$  at  $265 \text{ K}$ . Ferroelectric hysteresis loops revealed ferroelectricity at room temperature with high remanent polarization and high coercive field for all studied samples. The piezoelectric coefficients for samples with  $x = 0.70, 0.80$  and  $0.90$  showed to be equivalent or even higher than those for the well known commercial piezoelectric PZT EC - 64.

**Keywords:** "Lead-Free", Barium Titanate ( $\text{BaTiO}_3$ ), Sodium Niobate ( $\text{NaNbO}_3$ ), Ferroelectric Ceramics, Relaxor Ferroelectrics, Piezoelectric.

## ÍNDICE

RESUMO..	V
ABSTRACT .....	VI
LISTA DE FIGURAS .....	IX
LISTA DE TABELAS .....	XIII
LISTA ABREVIATURAS E SÍMBOLOS .....	XIV
 <b>CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO, OBJETIVOS E DISPOSIÇÃO DO TRABALHO</b>	
1.1	16
1.2	18
1.3	18
REFERÊNCIAS .....	19
 <b>CAPÍTULO 2 – MATERIAIS DIELÉTRICOS E FERROELÉTRICOS</b>	
2.1	20
2.1.1	20
2.1.2	23
2.2	23
2.2.1	25
2.2.2	27
2.3	27
2.4	29
2.4.1	29
2.4.1.1	30
2.4.2	32
2.4.3	32
2.4.4	34
REFERÊNCIAS .....	38
 <b>CAPÍTULO 3 – TEORIAS ENVOLVENDO OS MATERIAIS FERROELÉTRICOS</b>	
3.1	40
3.1.1	41
3.1.2	43
3.1.3	44
3.2	47
3.3	48
3.3.1	49
3.3.2	52
REFERÊNCIAS .....	54
 <b>CAPÍTULO 4 – PRECURSORES</b>	
4.1	55

4.2	O PRECURSOR TITANATO DE BÁRIO - BaTiO <sub>3</sub> .....	57
4.3	A SOLUÇÃO SÓLIDA DE TITANATO NIOBATO DE BÁRIO SÓDIO - Ba <sub>(1-x)</sub> Na <sub>x</sub> Ti <sub>(1-x)</sub> Nb <sub>x</sub> O <sub>3</sub> .....	60
	REFERÊNCIAS .....	67
<b>CAPÍTULO 5 – PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS</b>		
5.1	MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS .....	70
5.1.1	Moagem em Altas Energias.....	70
5.1.2	Conformação, Compactação e Tratamento Térmico.....	73
5.1.2.1	Sinterização .....	74
5.2	MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS .....	76
5.2.1	Difração de Raios X .....	76
5.2.1.1	Método Rietveld de Refinamento.....	82
5.2.2	Densidade Aparente Total, Teórica e Relativa.....	84
5.2.3	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	86
5.2.3.1	Determinação do Tamanho Médio de Grão .....	89
5.2.4	Caracterização Dielétrica.....	91
5.2.5	Caracterização Piroelétrica .....	92
5.2.6	Caracterização Ferroelétrica .....	94
5.2.7	Caracterização Piezoelétrica.....	95
	REFERÊNCIAS .....	98
<b>CAPÍTULO 6 – RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>		
6.1	DIFRATOMETRIA DE RAIOS X .....	100
6.2	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA .....	111
6.3	CARACTERIZAÇÃO DIELÉTRICA .....	116
6.4	CARACTERIZAÇÃO FERROELÉTRICA.....	130
6.5	CARACTERIZAÇÃO PIROELÉTRICA E ELETOCALÓRICA.....	133
6.6	COEFICIENTES PIEZOELÉTRICOS .....	137
	REFERÊNCIAS .....	146
<b>CAPÍTULO 7 – CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS</b>		
7.1	CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	148
7.2	PERSPECTIVAS .....	150
<b>APÊNDICE A – Cálculo da Densidade Teórica por Difratometria de Raios X .....</b>		151
	REFERÊNCIAS .....	158
<b>APÊNDICE B – Coeficientes Piezoelétricos .....</b>		154
	REFERÊNCIAS .....	156
<b>APÊNDICE C – Posições Atômicas Obtidas com o Refinamento Rietveld.....</b>		157

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 2.1</b>	Diferentes tipos de polarização: a) polarização eletrônica; b) polarização iônica e c) polarização de orientação.....	21
<b>Figura 2.2</b>	Cela unitária de Titanato de Bário ( $\text{BaTiO}_3$ ) em uma projeção isométrica e segundo a vista lateral de uma das faces, a qual ilustra o deslocamento do centro da face.....	24
<b>Figura 2.3</b>	Representação dos domínios ferroelétricos com seus momentos de dipolo orientados ao acaso, sem campo aplicado e posteriormente alinhados com o campo elétrico.....	25
<b>Figura 2.4</b>	Representação de um ciclo de histerese ferroelétrica para um ferroelétrico ideal.....	26
<b>Figura 2.5</b>	Cela unitária de uma estrutura perovskita e ao lado sua representação em octaedros $\text{BO}_6$ .....	28
<b>Figura 2.6</b>	Diagrama com a classificação cristalográfica de acordo com a simetria de um cristal.....	30
<b>Figura 2.7</b>	(a) Diminuição na entropia do material causada pelo alinhamento dos dipolos elétricos em temperatura fixa; (b) Aumento da temperatura (efeito eletrocálórico) do material devido à variação da entropia associada à rede.....	35
<b>Figura 2.8</b>	Ciclo de refrigeração eletrocálórica que envolve duas transições adiabáticas e duas transições a campo elétrico constante.....	36
<b>Figura 3.1</b>	Parâmetros físicos para a transição de fase de segunda ordem em ferroelétricos: a) Comportamento da energia livre para diferentes temperaturas; b) Comportamento da polarização espontânea em relação à temperatura e c) Comportamento da permissividade em relação à temperatura.....	44
<b>Figura 3.2</b>	Parâmetros físicos para transição de fase de primeira ordem em ferroelétricos: a) Comportamento da energia livre para diferentes temperaturas; b) Comportamento da polarização espontânea em relação à temperatura e c) Comportamento da permissividade e do recíproco da permissividade em relação à temperatura.....	47
<b>Figura 3.3</b>	Comportamento da permissividade e da polarização em relação à temperatura para as transições de fase de primeira ordem, segunda ordem e difusa.....	49
<b>Figura 3.4</b>	Constante dielétrica real e imaginária em função da temperatura e frequência para ferroelétrico relaxor com transição de fase difusa.....	50
<b>Figura 3.5</b>	Comportamento da curva de histerese para um material relaxor em diferentes temperaturas. a) Temperatura muito abaixo de $T_m$ ; b) Temperatura próxima a $T_m$ e c) Temperatura acima de $T_m$ .....	51
<b>Figura 4.1</b>	Características estruturais das diversas fases do $\text{NaNbO}_3$ .....	56
<b>Figura 4.2</b>	Cela unitária do $\text{NaNbO}_3$ , a temperatura ambiente, com estrutura ortorrômbica e grupo espacial $Pbma$ .....	57
<b>Figura 4.3</b>	Simetrias apresentadas por $\text{BaTiO}_3$ quando submetido ao resfriamento.	58
<b>Figura 4.4</b>	Cela unitária do $\text{BaTiO}_3$ , a temperatura ambiente, com simetria tetragonal e grupo espacial $P4mm$ .....	59
<b>Figura 4.5</b>	Representação das ligações do Ti/Nb e O (octaedro), e de Ba/Na e O (icosaedro), para o sistema $\text{Ba}_{0.70}\text{Na}_{0.30}\text{Ti}_{0.70}\text{Nb}_{0.30}\text{O}_3$ , com simetria cúbica.....	62

<b>Figura 5.1</b>	Ilustração de uma colisão entre esfera-pó-esfera durante um processo de moagem em altas energias.....	71
<b>Figura 5.2</b>	Moinho do tipo vibratório, marca Spex e vaso de moagem.....	72
<b>Figura 5.3</b>	Moinho do tipo planetário, marca Retsch, modelo PM 100 e vaso de moagem.....	73
<b>Figura 5.4</b>	Forno tubular da marca Elite.....	74
<b>Figura 5.5</b>	Etapas do processo de sinterização.....	75
<b>Figura 5.6</b>	Radiografia da mão da esposa de Röntgen, a primeira da história.....	77
<b>Figura 5.7</b>	As 14 redes de Bravais.....	78
<b>Figura 5.8</b>	Difração de raios X por planos de átomos A e B.....	79
<b>Figura 5.9</b>	Diagrama esquemático de um difratômetro de raios X (Shimadzu, modelo XRD 7000).....	81
<b>Figura 5.10</b>	Micrografia eletrônica de um filamento de (a) Tungstênio, (b) Hexaboreto de Lantânio (LaB <sub>6</sub> ) e (c) FEG.....	87
<b>Figura 5.11</b>	Representação esquemática dos componentes de um microscópio eletrônico de varredura.....	87
<b>Figura 5.12</b>	Interação de um feixe de elétrons e a amostra analisada por MEV e respectivos sinais gerados desta interação.....	88
<b>Figura 5.13</b>	Circuito Sawyer – Tower.....	94
<b>Figura 5.14</b>	Geometrias padrões e direção de polarização para a obtenção dos coeficientes piezoelétricos.....	96
<b>Figura 5.15</b>	Fluxograma contendo todos os passos de processamento e caracterização das amostras estudadas neste trabalho.....	97
<b>Figura 6.1</b>	Difratogramas de raios X das amostras Ba <sub>(1-x)</sub> Na <sub>x</sub> Ti <sub>(1-x)</sub> Nb <sub>x</sub> O <sub>3</sub> para diferentes valores de x, com 2 $\theta$ de (a) 10° a 110° e (b) 31° a 33°, à temperatura ambiente.....	101
<b>Figura 6.2</b>	Difratograma de raios X e refinamento estrutural Rietveld do composto Ba <sub>0.90</sub> Na <sub>0.10</sub> Ti <sub>0.90</sub> Nb <sub>0.10</sub> O <sub>3</sub> (BTNN90/10), à temperatura ambiente.....	103
<b>Figura 6.3</b>	Difratograma de raios X e refinamento estrutural Rietveld do composto Ba <sub>0.80</sub> Na <sub>0.20</sub> Ti <sub>0.80</sub> Nb <sub>0.20</sub> O <sub>3</sub> (BTNN80/20), à temperatura ambiente.....	104
<b>Figura 6.4</b>	Difratograma de raios X e refinamento estrutural Rietveld do composto Ba <sub>0.70</sub> Na <sub>0.30</sub> Ti <sub>0.70</sub> Nb <sub>0.30</sub> O <sub>3</sub> (BTNN70/30), à temperatura ambiente.....	104
<b>Figura 6.5</b>	Difratograma de raios X e refinamento estrutural Rietveld do composto Ba <sub>0.60</sub> Na <sub>0.40</sub> Ti <sub>0.60</sub> Nb <sub>0.40</sub> O <sub>3</sub> (BTNN60/40), à temperatura ambiente.....	105
<b>Figura 6.6</b>	Difratograma de raios X e refinamento estrutural Rietveld do composto Ba <sub>0.50</sub> Na <sub>0.50</sub> Ti <sub>0.50</sub> Nb <sub>0.50</sub> O <sub>3</sub> (BTNN50/50), à temperatura ambiente.....	106
<b>Figura 6.7</b>	Difratograma de raios X e refinamento estrutural Rietveld do composto Ba <sub>0.40</sub> Na <sub>0.60</sub> Ti <sub>0.40</sub> Nb <sub>0.60</sub> O <sub>3</sub> (BTNN40/60), à temperatura ambiente.....	106
<b>Figura 6.8</b>	Difratograma de raios X e refinamento estrutural Rietveld do composto Ba <sub>0.30</sub> Na <sub>0.70</sub> Ti <sub>0.30</sub> Nb <sub>0.70</sub> O <sub>3</sub> (BTNN30/70), à temperatura ambiente.....	107
<b>Figura 6.9</b>	Difratograma de raios X e refinamento estrutural Rietveld do composto Ba <sub>0.20</sub> Na <sub>0.80</sub> Ti <sub>0.20</sub> Nb <sub>0.80</sub> O <sub>3</sub> (BTNN20/80), à temperatura ambiente.....	108
<b>Figura 6.10</b>	Difratograma de raios X e refinamento estrutural Rietveld do composto Ba <sub>0.10</sub> Na <sub>0.90</sub> Ti <sub>0.10</sub> Nb <sub>0.90</sub> O <sub>3</sub> (BTNN10/90), à temperatura ambiente.....	108
<b>Figura 6.11</b>	Variação dos parâmetros de rede a e c para diferentes valores de x da solução sólida de Ba <sub>(1-x)</sub> Na <sub>x</sub> Ti <sub>(1-x)</sub> Nb <sub>x</sub> O <sub>3</sub> com simetria tetragonal e grupo espacial <i>P4mm</i> . Inset: Tetragonalidade (c/a) em função de x.....	109
<b>Figura 6.12</b>	Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para as soluções sólidas de Ba <sub>(1-x)</sub> Na <sub>x</sub> Ti <sub>(1-x)</sub> Nb <sub>x</sub> O <sub>3</sub> com x = 0.10, 0.20 e 0.30.....	112

<b>Figura 6.13</b>	Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para as soluções sólidas de $Ba_{(1-x)}Na_xTi_{(1-x)}Nb_xO_3$ com $x = 0.40, 0.50$ e $0.60$ .....	113
<b>Figura 6.14</b>	Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para as soluções sólidas de $Ba_{(1-x)}Na_xTi_{(1-x)}Nb_xO_3$ com $x = 0.70, 0.80$ e $0.90$ .....	114
<b>Figura 6.15</b>	Tamanho médio de grão para diferentes valores de $x$ da solução sólida de $Ba_{(1-x)}Na_xTi_{(1-x)}Nb_xO_3$ , obtido pelo método de interceptação linear....	115
<b>Figura 6.16</b>	Constante dielétrica real ( $\epsilon'$ ) e imaginária ( $\epsilon''$ ) do composto $Ba_{0.90}Na_{0.10}Ti_{0.90}Nb_{0.10}O_3$ (BTNN90/10), em função de temperatura e frequência.....	117
<b>Figura 6.17</b>	Constante dielétrica real ( $\epsilon'$ ) e imaginária ( $\epsilon''$ ) do composto $Ba_{0.80}Na_{0.20}Ti_{0.80}Nb_{0.20}O_3$ (BTNN80/20), em função de temperatura e frequência.....	117
<b>Figura 6.18</b>	Constante dielétrica real ( $\epsilon'$ ) e imaginária ( $\epsilon''$ ) do composto $Ba_{0.70}Na_{0.30}Ti_{0.70}Nb_{0.30}O_3$ (BTNN70/30), em função de temperatura e frequência.....	118
<b>Figura 6.19</b>	Constante dielétrica real ( $\epsilon'$ ) e imaginária ( $\epsilon''$ ) do composto $Ba_{0.60}Na_{0.40}Ti_{0.60}Nb_{0.40}O_3$ (BTNN60/40), em função de temperatura e frequência.....	118
<b>Figura 6.20</b>	Constante dielétrica real ( $\epsilon'$ ) e imaginária ( $\epsilon''$ ) do composto $Ba_{0.50}Na_{0.50}Ti_{0.50}Nb_{0.50}O_3$ (BTNN50/50), em função de temperatura e frequência.....	119
<b>Figura 6.21</b>	Constante dielétrica real ( $\epsilon'$ ) e imaginária ( $\epsilon''$ ) do composto $Ba_{0.40}Na_{0.60}Ti_{0.40}Nb_{0.60}O_3$ (BTNN40/60), em função de temperatura e frequência.....	120
<b>Figura 6.22</b>	Constante dielétrica real ( $\epsilon'$ ) e imaginária ( $\epsilon''$ ) do composto $Ba_{0.30}Na_{0.70}Ti_{0.30}Nb_{0.70}O_3$ (BTNN30/70), em função de temperatura e frequência.....	121
<b>Figura 6.23</b>	Constante dielétrica real ( $\epsilon'$ ) e imaginária ( $\epsilon''$ ) do composto $Ba_{0.20}Na_{0.80}Ti_{0.20}Nb_{0.80}O_3$ (BTNN20/80) em função de temperatura e frequência.....	122
<b>Figura 6.24</b>	Constante dielétrica real ( $\epsilon'$ ) e imaginária ( $\epsilon''$ ) do composto $Ba_{0.10}Na_{0.90}Ti_{0.10}Nb_{0.90}O_3$ (BTNN10/90) em função de temperatura e frequência.....	122
<b>Figura 6.25</b>	Temperatura de máxima constante dielétrica ( $T_m$ ), temperatura de Curie ( $T_c$ ) e máxima constante dielétrica, $\epsilon'_{m\acute{a}x}$ , em função do valor de $x$ para o sistema $Ba_{(1-x)}Na_xTi_{(1-x)}Nb_xO_3$ .....	123
<b>Figura 6.26</b>	Perda dielétrica para o composto $Ba_{(1-x)}Na_xTi_{(1-x)}Nb_xO_3$ com $x = 0.10, 0.20$ e $0.30$ , em função de temperatura e frequência.....	125
<b>Figura 6.27</b>	Perda dielétrica para o composto $Ba_{(1-x)}Na_xTi_{(1-x)}Nb_xO_3$ com $x = 0.40, 0.50$ e $0.60$ , em função de temperatura e frequência.....	126
<b>Figura 6.28</b>	Perda dielétrica para o composto $Ba_{(1-x)}Na_xTi_{(1-x)}Nb_xO_3$ com $x = 0.70, 0.80$ e $0.90$ , em função de temperatura e frequência.....	127
<b>Figura 6.29</b>	Variação do inverso da temperatura de máxima constante dielétrica, $T_m$ , em função do logaritmo da frequência para a composição $Ba_{0.30}Na_{0.70}Ti_{0.30}Nb_{0.70}O_3$ (BTNN30/70) e linha de ajuste da função de Vogel – Fulcher.....	129
<b>Figura 6.30</b>	Histerese ferroelétrica dos compostos $Ba_{0.90}Na_{0.10}Ti_{0.90}Nb_{0.10}O_3$ (BTNN90/10), à temperatura ambiente e a 30 Hz.....	131
<b>Figura 6.31</b>	Histerese ferroelétrica do composto $Ba_{(1-x)}Na_xTi_{(1-x)}Nb_xO_3$ para $x = 0.20, 0.30, 0.40$ e $0.50$ , à temperatura ambiente e a 30 Hz.....	131

<b>Figura 6.32</b>	Histerese ferroelétrica do composto $Ba_{(1-x)}Na_xTi_{(1-x)}Nb_xO_3$ para $x = 0.60, 0.70, 0.80$ e $0.90$ , à temperatura ambiente e a 30 Hz.....	132
<b>Figura 6.33</b>	Corrente de despolarização do sistema $Ba_{(1-x)}Na_xTi_{(1-x)}Nb_xO_3$ para $x = 0.10$ e $0.20$ .....	134
<b>Figura 6.34</b>	Corrente de despolarização do sistema $Ba_{(1-x)}Na_xTi_{(1-x)}Nb_xO_3$ para $x = 0.30$ e $0.40$ .....	134
<b>Figura 6.35</b>	Corrente de despolarização do sistema $Ba_{(1-x)}Na_xTi_{(1-x)}Nb_xO_3$ para $x = 0.50$ e $0.60$ .....	134
<b>Figura 6.36</b>	Corrente de despolarização do sistema $Ba_{(1-x)}Na_xTi_{(1-x)}Nb_xO_3$ para $x = 0.70$ e $0.80$ .....	135
<b>Figura 6.37</b>	Corrente de despolarização do composto $Ba_{0.10}Na_{0.90}Ti_{0.10}Nb_{0.90}O_3$ .....	135
<b>Figura 6.38</b>	Curva da variação da entropia isotérmica em relação à temperatura. Inset: Polarização x Campo elétrico (E) aplicado, em diferentes temperaturas, para o composto $Ba_{0.30}Na_{0.70}Ti_{0.30}Nb_{0.70}O_3$ .....	137
<b>Figura 6.39</b>	Círculo de admitância piezoelétrica (G vs B) para os compostos $Ba_{0.30}Na_{0.70}Ti_{0.30}Nb_{0.70}O_3$ , $Ba_{0.20}Na_{0.80}Ti_{0.20}Nb_{0.80}O_3$ e $Ba_{0.10}Na_{0.90}Ti_{0.10}Nb_{0.90}O_3$ , na forma de disco.....	138
<b>Figura 6.40</b>	Curva de admitância em função da frequência para o composto $Ba_{0.30}Na_{0.70}Ti_{0.30}Nb_{0.70}O_3$ (BTNN30/70), para as três barras e também para o disco.....	139
<b>Figura 6.41</b>	Curva de admitância em função da frequência para o composto $Ba_{0.20}Na_{0.80}Ti_{0.20}Nb_{0.80}O_3$ (BTNN20/80), para as três barras e também para o disco.....	140
<b>Figura 6.42</b>	Curva de admitância em função da frequência para o composto $Ba_{0.10}Na_{0.90}Ti_{0.10}Nb_{0.90}O_3$ (BTNN10/90), para as três barras e também para o disco.....	141

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 3.1</b>	Principais diferenças entre ferroelétricos normais e relaxores.....	51
<b>Tabela 4.1</b>	Dados obtidos da literatura referente às soluções sólidas de $(1-x)\text{BaTiO}_3 - (x)\text{NaNbO}_3$ .....	65
<b>Tabela 5.1</b>	Temperaturas de calcinação e sinterização, com tempos fixos de 1h, para diferentes valores de x.....	76
<b>Tabela 6.1</b>	Parâmetros obtidos do refinamento estrutural Rietveld utilizando o programa FULLPROF-SUIT.....	110
<b>Tabela 6.2</b>	Diâmetro médio de grão $\bar{d}$ e densidade relativa para os diferentes valores de x da solução sólida de $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Na}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{Nb}_x\text{O}_3$ .....	115
<b>Tabela 6.3</b>	Perda dielétrica e constante dielétrica a temperatura ambiente para 0.1 kHz e 0.2 MHz para os diferentes valores da x da solução sólida de $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Na}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{Nb}_x\text{O}_3$ .....	128
<b>Tabela 6.4</b>	Parâmetros obtidos com o ajuste da função de Vogel – Fulcher.....	129
<b>Tabela 6.5</b>	Composição x, temperatura de transição $T_m$ (relaxor) e $T_c$ (não relaxor), temperatura de máxima corrente de despolarização $T_{m\acute{a}x.(i)}$ , máxima corrente de despolarização (i) e coeficiente piroelétrico (ou eletrocálórico).....	137
<b>Tabela 6.6</b>	Valores da composição x, geometria da amostra, dimensões das amostras, sendo C o comprimento, A altura, E espessura e D diâmetro, frequências de ressonância, ( $f_r$ ), e antirressonância, ( $f_a$ ).....	142
<b>Tabela 6.7</b>	Valores das constantes elásticas, dielétricas e piezoelétricas, obtidas do composto $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Na}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{Nb}_x\text{O}_3$ , para x = 0.70, 0.80 e 0.90 e valores tabelados da cerâmica de PZT EC-64 (tipo I).....	153
<b>Tabela C-1</b>	Posições atômicas, fator térmico $B_{iso}$ e ocupação $O_{cc}$ do composto $\text{Ba}_{0.90}\text{Na}_{0.10}\text{Ti}_{0.90}\text{Nb}_{0.10}\text{O}_3$ .....	157
<b>Tabela C-2</b>	Posições atômicas, fator térmico $B_{iso}$ e ocupação $O_{cc}$ do composto $\text{Ba}_{0.80}\text{Na}_{0.20}\text{Ti}_{0.80}\text{Nb}_{0.20}\text{O}_3$ .....	157
<b>Tabela C-3</b>	Posições atômicas, fator térmico $B_{iso}$ e ocupação $O_{cc}$ do composto $\text{Ba}_{0.70}\text{Na}_{0.30}\text{Ti}_{0.70}\text{Nb}_{0.30}\text{O}_3$ .....	158
<b>Tabela C-4</b>	Posições atômicas, fator térmico $B_{iso}$ e ocupação $O_{cc}$ do composto $\text{Ba}_{0.60}\text{Na}_{0.40}\text{Ti}_{0.60}\text{Nb}_{0.40}\text{O}_3$ .....	158
<b>Tabela C-5</b>	Posições atômicas, fator térmico $B_{iso}$ e ocupação $O_{cc}$ do composto $\text{Ba}_{0.50}\text{Na}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{Nb}_{0.50}\text{O}_3$ .....	158
<b>Tabela C-6</b>	Posições atômicas, fator térmico $B_{iso}$ e ocupação $O_{cc}$ do composto $\text{Ba}_{0.40}\text{Na}_{0.60}\text{Ti}_{0.40}\text{Nb}_{0.60}\text{O}_3$ .....	158
<b>Tabela C-7</b>	Posições atômicas, fator térmico $B_{iso}$ e ocupação $O_{cc}$ do composto $\text{Ba}_{0.30}\text{Na}_{0.70}\text{Ti}_{0.30}\text{Nb}_{0.70}\text{O}_3$ .....	159
<b>Tabela C-8</b>	Posições atômicas, fator térmico $B_{iso}$ e ocupação $O_{cc}$ do composto $\text{Ba}_{0.20}\text{Na}_{0.80}\text{Ti}_{0.20}\text{Nb}_{0.80}\text{O}_3$ .....	159
<b>Tabela C-9</b>	Posições atômicas, fator térmico $B_{iso}$ e ocupação $O_{cc}$ do composto $\text{Ba}_{0.10}\text{Na}_{0.90}\text{Ti}_{0.10}\text{Nb}_{0.90}\text{O}_3$ .....	159

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

<b>ASTM</b>	American Society for Testing Materials
<b>B</b>	Susceptância
<b>BT</b>	Titanato de Bário
<b>BTNN</b>	Titanato Niobato de Bário Sódio
<b>C</b>	Constante de Curie
<b>C<sub>E</sub></b>	Calor Específico
<b>C<sub>p</sub></b>	Capacidade Térmica
<b>D</b>	Deslocamento Elétrico
<b><math>\vec{E}</math></b>	Campo Elétrico
<b>E<sub>a</sub></b>	Energia de Ativação
<b>E<sub>c</sub></b>	Campo Coercitivo
<b>ECE</b>	Electrocaloric Effect
<b>EDX</b>	Espectrofotômetro de Dispersão de Raios X
<b>F</b>	Energia Livre de Landau
<b>FE</b>	Ferroeletricidade
<b>FEG</b>	Field Emission Gun
<b><i>f<sub>0</sub></i></b>	Frequência de Debye
<b>G</b>	Condutância
<b>HEBM</b>	High Energy Ball Milling
<b>i</b>	Corrente de Despolarização
<b>ICSD</b>	Inorganic Crystal Structure Database
<b>INCO</b>	International Nickel Company
<b>J</b>	Joule
<b>K</b>	Kelvin
<b>MEV</b>	Microscopia Eletrônica de Varredura
<b>NN</b>	Niobato de Sódio
<b>OD</b>	Ordem - Desordem
<b><i>p</i></b>	Coefficiente Piroelétrico
<b><math>\vec{p}</math></b>	Momento de Dipólo
<b><math>\vec{P}</math></b>	Polarização
<b>P<sub>r</sub></b>	Polarização Remanescente

$\vec{P}_s$	Polarização Espontânea
<b>PMN - PT</b>	Titanato Niobato de Magnésio Chumbo
<b>P(VDF – TrFE)</b>	Polivinilideno Trifluoretileno
<b>PZT</b>	Titanato Niobato de Chumbo
$Q_m$	Fator de Qualidade Mecânico
$T_c$	Temperatura de Curie
<b>TDF</b>	Transição de Fase Difusa
$T_f$	Temperatura de Freezing
$T_m$	Temperatura de Máxima Constante Dielétrica
$T_0$	Temperatura de Curie – Weiss
<b>W</b>	Tungstênio
<b>Y</b>	Admitância
$\Delta T_{ad}$	Variação de Temperatura Adiabática
$\Delta S_T$	Variação de Entropia Isotérmica
$\epsilon$	Permissividade Elétrica
$\epsilon_0$	Permissividade Elétrica do Vácuo
$\epsilon_r$	Permissividade Relativa ou Constante Dielétrica
$\rho_r$	Densidade Relativa
$\chi$	Susceptibilidade
$\chi^2$	Índice do Padrão de Qualidade do Refinamento Estrutural Rietveld

# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO, OBJETIVOS E DISPOSIÇÃO DO TRABALHO

Este capítulo é destinado à exposição da motivação em realizar este trabalho bem como, esclarecer quais os objetivos foram considerados na produção do mesmo. Também apresenta-se de forma resumida como o presente trabalho foi organizado.

### 1.1 INTRODUÇÃO

Os materiais que apresentam propriedades ferroelétricas têm sido intensivamente estudados nos últimos anos devido ao significativo número de aplicações relacionadas às suas propriedades físicas. Além disso, o que chama a atenção dos pesquisadores são os fenômenos relacionados à ferroeletricidade como o efeito piroelétrico, piezoelétrico e eletrocálico, além de suas propriedades dielétricas, ampliando cada vez mais o potencial para aplicações tecnológicas desses materiais. Atualmente os ferroelétricos são produzidos como monocristais, cerâmicas e filmes finos.

O titanato de bário ( $\text{BaTiO}_3$  - BT) foi o primeiro ferroelétrico produzido na forma cerâmica e se destacou por apresentar alta constante dielétrica aliada a uma estrutura simples quando comparada com o sal de Rochelle e outros tartaratos, possuindo somente cinco átomos por cela unitária e estrutura do tipo perovskita,  $\text{ABO}_3$ .<sup>1</sup> Posteriormente, estudos acerca de modificações estruturais no titanato de bário com a substituição dos átomos de Bário e Titânio começaram a ser conduzidos e se destacaram no meio científico, com o surgimento do titanato de chumbo ( $\text{PbTiO}_3$ ).<sup>2,3</sup> As pesquisas com esses materiais levaram a sistemas como o titanato zirconato de chumbo (PZT) e o titanato niobato de magnésio chumbo (PMN – PT), que apresentaram ótimas propriedades ferroelétricas, alta constante dielétrica além da piezoeletricidade. A partir daí, foi crescente o número de dispositivos eletrônicos produzidos a base de PZT, PMN-PT ou soluções sólidas do gênero.

Contudo, atualmente a questão ambiental tem chamado atenção não só dos ambientalistas, mas também dos pesquisadores. Isto porque é crescente o número de equipamentos eletrônicos descartados na natureza, chamados de lixo eletrônico. Normalmente esses equipamentos apresentam em sua composição materiais cerâmicos à base de metais pesados, em sua maioria o chumbo, como o caso do PZT e do PMN-PT citados anteriormente. Por essa razão, a comunidade científica vem se esforçando para solucionar esse problema ambiental, pesquisando compostos livres de metais pesados como o chumbo, ou seja, os chamados “lead-free”.

Os compostos a base de nióbio substituem com propriedade os materiais como o PZT e o PMN-PT. Os niobatos são conhecidos por possuírem ótimas propriedades piezoelétricas e piroelétricas e também apresentam estrutura perovskita, do tipo  $ANbO_3$ .<sup>4</sup> Entre eles, pode-se citar o niobato de sódio ( $NaNbO_3$  - NN) que se destaca entre os demais niobatos por apresentar sucessivas transições de fases em função da temperatura e ótimas propriedades piezoelétricas.<sup>4</sup> Esse composto é antiferroelétrico a temperatura ambiente, mas pode facilmente passar a ser ferroelétrico com a adição de outros elementos, ou da aplicação de um campo elétrico externo. Há também as soluções sólidas à base de niobatos que parecem ser promissoras em relação às aplicações práticas. São vários os estudos que utilizam o  $NaNbO_3$  em conjunto com outros compostos, e que empregam alguns niobatos outros não, como o  $LiNbO_3$ ,  $KNbO_3$ ,  $AgNbO_3$ ,  $SrTiO_3$ . Outro composto que sem dúvida é uma boa alternativa para a produção de uma solução sólida a base de  $NaNbO_3$  é o titanato de bário ( $BaTiO_3$ ). Não são muitos os trabalhos reportados na literatura a respeito da solução sólida  $NaNbO_3 - BaTiO_3$ . Contudo, até onde se tem conhecimento, esse composto possui grande potencial de aplicações devido as suas propriedades ferroelétricas, piroelétricas e piezoelétricas consideráveis, mas que precisam ainda ser melhor entendidas e mais exploradas. Assim, pode-se dizer que esse foi o ponto de partida para o desenvolvimento do presente trabalho.

## 1.2 OBJETIVOS

Tendo em vista o potencial de utilização e as características dielétricas do titanato de bário (BT) e as piezoelétricas do niobato de sódio (NN), o presente trabalho objetivou a síntese de soluções sólidas de  $(1-x)BaTiO_3 - (x)NaNbO_3$  (BTNN), com  $0.10 \leq x \leq 0.90$ , via moagem em altas

energias seguida por tratamentos térmicos. Buscou-se também entender o comportamento estrutural e microestrutural de tais soluções, além de caracterizar o comportamento dielétrico, ferroelétrico, piroelétrico, eletrocalórico e piezoelétrico desses materiais.

### **1.3 DISPOSIÇÃO DO TRABALHO**

O presente trabalho foi dividido em sete capítulos, sendo o primeiro dedicado a apresentar as motivações e os objetivos em relação ao estudo do material aqui apresentado. Em seguida, no capítulo 2, discutem-se as propriedades dielétricas e o fenômeno da ferroeletricidade. O capítulo 3 é dedicado exclusivamente às teorias envolvendo os materiais ferroelétricos. Já, no capítulo 4 apresenta-se uma breve revisão da literatura a respeito dos precursores deste trabalho, no caso, BT e NN, e uma discussão mais detalhada dos dados apresentados na literatura a respeito da solução sólida de BTNN. Na sequência, no capítulo 5, apresentam-se as técnicas de síntese e caracterização para a produção das amostras estudadas neste trabalho. No capítulo 6, por sua vez, estão dispostos e discutidos todos os resultados obtidos desde os difratogramas de raios X até os coeficientes piezoelétricos. Por fim, o capítulo 7 é dedicado às considerações finais e também as sugestões para trabalhos futuros.

## REFERÊNCIAS

1. ROBERTS, S. Dielectric and Piezoelectric Properties of Barium Titanate. *Physical Review*, v. 71, p. 890 – 895, 1947.
2. SHIRANE, G.; HOSHINO, S.; KAZUO, S. Crystal Structures of Lead Titanate and of Lead-BariumTitanate. *Journal of the Physical Society of Japan*, v.5, n.6, p.453-455, 1950.
3. SHIRANE, G.; HOSHINO, S.; KAZUO, S. X-Ray Study of the Phase Transition in Lead Titanate. *Physical Review*, v.80, n.6, p.1105-1106, 1950.
4. KONIECZNY, K. Pyroelectric and dielectric study of  $\text{NaNbO}_3$  single crystals. *Mat. Science and Eng.*, v. B60, p. 124 – 127, 1999.

# CAPÍTULO 2

## MATERIAIS DIELÉTRICOS E FERROELÉTRICOS

Ao longo do estudo desenvolvido neste trabalho, muitos conceitos básicos foram necessários para a compreensão das propriedades físicas investigadas. Nesse sentido, apresenta-se nesse capítulo uma breve discussão sobre os materiais dielétricos e também sobre os materiais ferroelétricos e suas particularidades.

### 2.1 DIELÉTRICOS

Um dielétrico pode ser definido como um material que é isolante elétrico, ou seja, que não tem cargas elétricas livres para se movimentar pelo meio material. Os dielétricos apresentam resistência à passagem da corrente elétrica sob a ação de uma tensão constante, diferenciando-se dos materiais condutores neste aspecto e de fato, uma das propriedades mais importantes em um dielétrico polar é a capacidade de polarizar-se sob a ação de um campo elétrico externo.<sup>1</sup>

#### 2.1.1 Polarização em Dielétricos

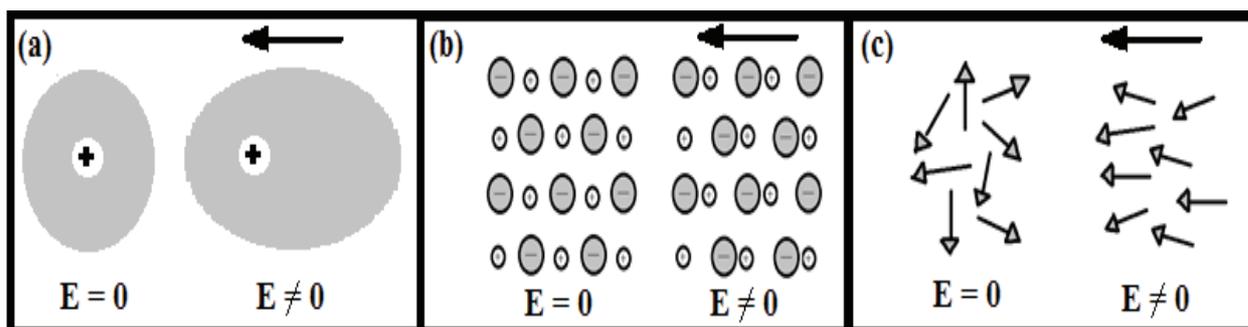
A polarização ( $\vec{P}$ ) se dá devido ao alinhamento dos momentos de dipolo ( $\vec{p}$ ), permanentes ou induzidos, com um campo elétrico ( $\vec{E}$ ) aplicado externamente. Sob a ação desse campo elétrico externo, as cargas das moléculas do dielétrico tendem a se deslocar com o campo elétrico. Desta forma, o dielétrico passa a possuir um momento elétrico diferente de zero.<sup>1,2</sup> A polarização ( $\vec{P}$ ) será a somatória de todos os momentos dipolares ( $\vec{p}$ ), alinhados com a direção do campo em cada unidade de volume ( $dv$ ).<sup>2</sup> Isto é:

$$\int d\vec{p} = \int \vec{P} dv \quad (2.1).$$

A unidade de polarização no sistema internacional de unidades (S.I.) é  $C/m^2$ . São três os tipos, ou fontes de polarização em materiais dielétricos:

- a) Polarização eletrônica: Ocorre quando um campo elétrico desloca o centro da nuvem eletrônica carregada positivamente em relação ao núcleo positivo de um átomo (fig. 2.1 - a). Esse tipo de polarização é encontrado em todos os materiais dielétricos e existe somente enquanto um campo elétrico está presente.<sup>1,2</sup>
- b) Polarização iônica: Ocorre, obviamente, somente em materiais iônicos. Um campo aplicado atua no deslocamento dos cátions em uma direção e dos ânions em direção oposta, dando origem a um momento de dipolo (figura 2.1 - b).<sup>1,2</sup>
- c) Polarização de orientação: Encontrada somente em materiais que possuem momentos de dipolo permanentes. Esse tipo de polarização é resultado de uma rotação dos momentos permanentes na direção do campo aplicado (figura 2.1 - c). Essa tendência ao alinhamento é contraposta pelas vibrações térmicas dos átomos, de tal modo que a polarização diminui com o aumento da temperatura.<sup>1,2</sup>

Existe também um quarto tipo de polarização, conhecido como polarização interfacial, que é observada em materiais heterogêneos como, por exemplo, em cerâmicas policristalinas. Essa polarização geralmente ocorre em frequências da ordem de  $10^6$  Hz ou menos e é causada pelo acúmulo parcial ou total de portadores de cargas em interfaces estruturais com características elétricas resistivas. Isto é, se dá devido a cargas espaciais nas interfaces entre regiões com diferentes condutividades e permissividades.<sup>1</sup>



**Figura 2.1** – Diferentes tipos de polarização: a) polarização eletrônica; b) polarização iônica e c) polarização de orientação.

Assim, a polarização total  $\vec{P}$  de uma substância é igual à soma das polarizações eletrônica, iônica e de orientação. Entretanto, é possível que uma ou mais dessas contribuições à polarização total esteja ausente, ou seja, de magnitude desprezível em relação às demais.<sup>1,2</sup>

Para os dielétricos chamados lineares isotrópicos, o valor da polarização é proporcional à intensidade do campo elétrico em um dado ponto do dielétrico e é representado pela relação 2.2. Isto é:

$$\vec{P} = \chi \varepsilon_0 \vec{E} \quad (2.2).$$

Sendo  $\chi$  a susceptibilidade elétrica e  $\varepsilon_0$  a permissividade do vácuo ( $\varepsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12}$  F/m).

Outra grandeza utilizada com frequência é o deslocamento elétrico ( $\vec{D}$ ), que se relaciona com a polarização e o campo elétrico nos isotrópicos lineares da seguinte forma:

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (2.3).$$

Ou ainda, da relação 2.2 tem-se:

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \chi \varepsilon_0 \vec{E} \quad (2.4).$$

Utilizando a correlação entre o deslocamento elétrico e a intensidade do campo elétrico:

$$\vec{D} = \varepsilon \vec{E} \quad (2.5).$$

Comparando as relações (2.4) e (2.5), obtêm-se:

$$\varepsilon_r = 1 + \chi \quad (2.6).$$

A grandeza  $\varepsilon_r = \varepsilon/\varepsilon_0$  é um parâmetro adimensional que caracteriza o dielétrico e é chamada de permissividade relativa ou constante dielétrica, sendo  $\varepsilon$  a permissividade dielétrica. Esta relação (2.6) mostra que a permissividade dielétrica de qualquer substância é maior que 1 (um) e é sempre positiva visto que,  $\chi \geq 0$ .<sup>3</sup>

Para analisar a importância dos materiais dielétricos em aplicações tecnológicas, faz-se necessário a introdução da relação de perda de energia em um dielétrico, proveniente de várias origens, tais como fricção entre dipolos em um processo de reorientação, relaxação de cargas

espaciais, geração de portadores de carga devido à existência de defeitos ou impurezas, etc. Assim, dividindo a permissividade dielétrica em partes real e imaginária, na forma:

$$\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon'' \quad (2.7),$$

introduz-se então a relação de perdas dielétricas:

$$\tan\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (2.8).$$

Essa equação nos informa, englobando todas as possíveis fontes de perda de energia, qual a energia dissipada pelo material analisado.

Existem certos materiais dielétricos nos quais se manifesta certa dependência da permissividade dielétrica em função do campo elétrico aplicado. Esses dielétricos são chamados de não lineares, e o maior representante desta classe de dielétricos são os materiais ferroelétricos.<sup>3,4</sup>

### 2.1.2 Ruptura Dielétrica

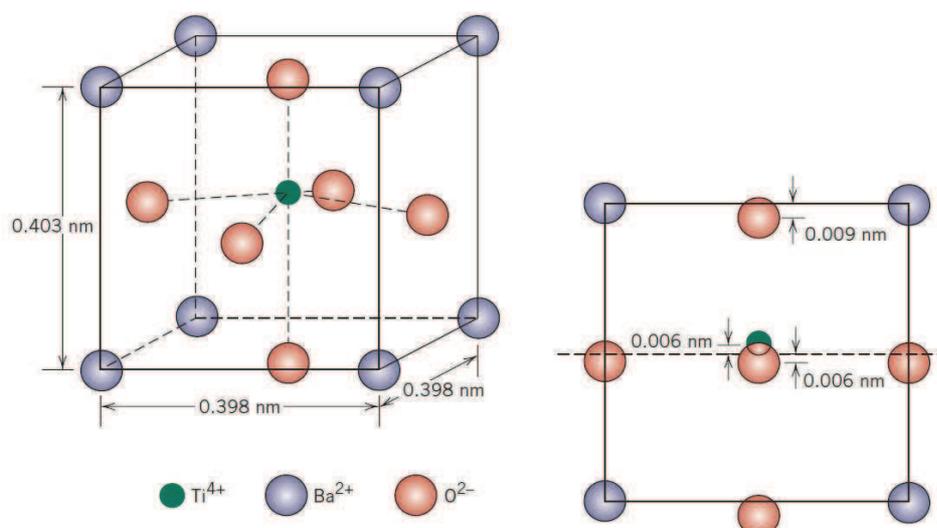
Quando campos elétricos elevados são aplicados em materiais dielétricos (transformadores, motores elétricos, etc.), um grande número de elétrons pode repentinamente ser excitado. Conseqüentemente, com o movimento desses elétrons, uma alta corrente pode ser gerada nesse material, levando-o a uma fusão, queima ou vaporização localizada, que resulta em uma degradação irreversível ou até mesmo uma falha no material. Esse fenômeno é conhecido por tensão de ruptura (ou ainda campo elétrico de ruptura) e pode ser facilmente detectado devido ao aumento do valor observado para a  $\tan \delta$  e/ou ainda da permissividade dielétrica imaginária,  $\varepsilon''$ .<sup>2</sup>

## 2.2 FERROELÉTRICOS

Pode-se dizer que um material ferroelétrico é um dielétrico não linear, que se diferencia dos demais dielétricos por apresentar uma polarização elétrica espontânea que pode ser revertida com a aplicação de um campo elétrico externo.<sup>4</sup>

O fenômeno da ferroeletricidade era denominado eletricidade de Seignette, pois foi observado pela primeira vez em Sal de Seignette ou Sal de Rochelle.<sup>5</sup> O nome ferroeletricidade surgiu em 1921 com Joseph Valasek, por identificar um ciclo de histerese semelhante ao ciclo de histerese ferromagnética. Essa similaridade é principalmente fenomenológica, pois enquanto os materiais ferromagnéticos exibem uma magnetização espontânea e um efeito de histerese entre a magnetização e o campo magnético externo, os ferroelétricos apresentam uma polarização espontânea e, quando submetidos à aplicação de um campo elétrico externo alternado, exibem um efeito de histerese entre a polarização e o campo elétrico externo aplicado.<sup>5</sup>

Para explicar a origem da ferroeletricidade, considere a cela unitária de um dos materiais ferroelétricos mais comuns, o Titanato de Bário ( $\text{BaTiO}_3$ ), a 390 K. A polarização espontânea é uma consequência do posicionamento dos íons  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$  e  $\text{O}^{2-}$  dentro da cela unitária, como representado na figura 2.2.



**Figura 2.2** – Cela unitária de Titanato de Bário ( $\text{BaTiO}_3$ ) em uma projeção isométrica e segundo a vista lateral de uma das faces, a qual ilustra o deslocamento do centro da face.<sup>4</sup>

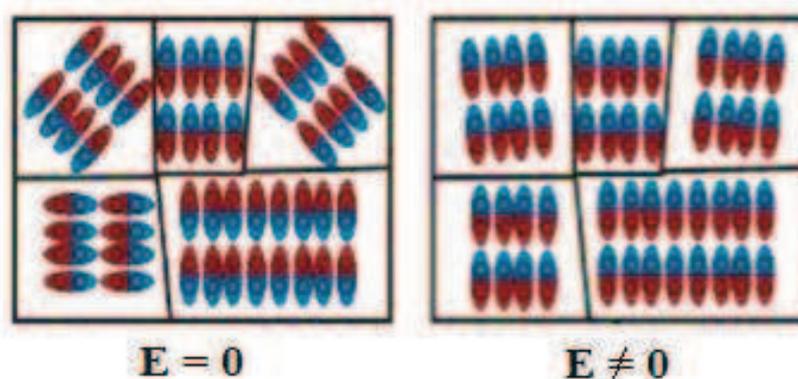
Como é possível observar, os íons  $\text{Ba}^{2+}$  estão localizados nos vértices da cela unitária, que possui simetria tetragonal. O momento de dipolo resulta dos deslocamentos relativos dos íons  $\text{O}^{2-}$  e  $\text{Ti}^{4+}$  das duas posições simétricas, como ilustrado na vista lateral da cela unitária. Os íons  $\text{O}^{2-}$  estão localizados próximos, porém ligeiramente abaixo, dos centros de cada uma das seis faces, enquanto o íon  $\text{Ti}^{4+}$  está localizado logo acima do centro da cela unitária. Dessa forma, um momento de dipolo iônico permanente está associado com cada cela unitária. Contudo, acima de

390 K a cela unitária se torna cúbica e os íons assumem posições simétricas fazendo com que o comportamento ferroelétrico deixe de existir.<sup>4</sup>

Outra característica desses materiais é que existe dependência da permissividade relativa ou constante dielétrica, com a temperatura, e os valores observados para a permissividade real podem chegar a até  $10^5$ .

### 2.2.1 Histerese Ferroelétrica

Os ferroelétricos apresentam determinadas regiões onde os momentos de dipolo ali contidos estão alinhados em uma mesma direção. Porém, em todo o ferroelétrico há várias regiões onde cada uma delas apresenta uma orientação própria, ou seja, diferentes direções para cada região, ao ponto que a polarização total do cristal é nula do ponto de vista macroscópico. A essas regiões dá-se o nome de domínios ferroelétricos (figura 2.3).<sup>4</sup>

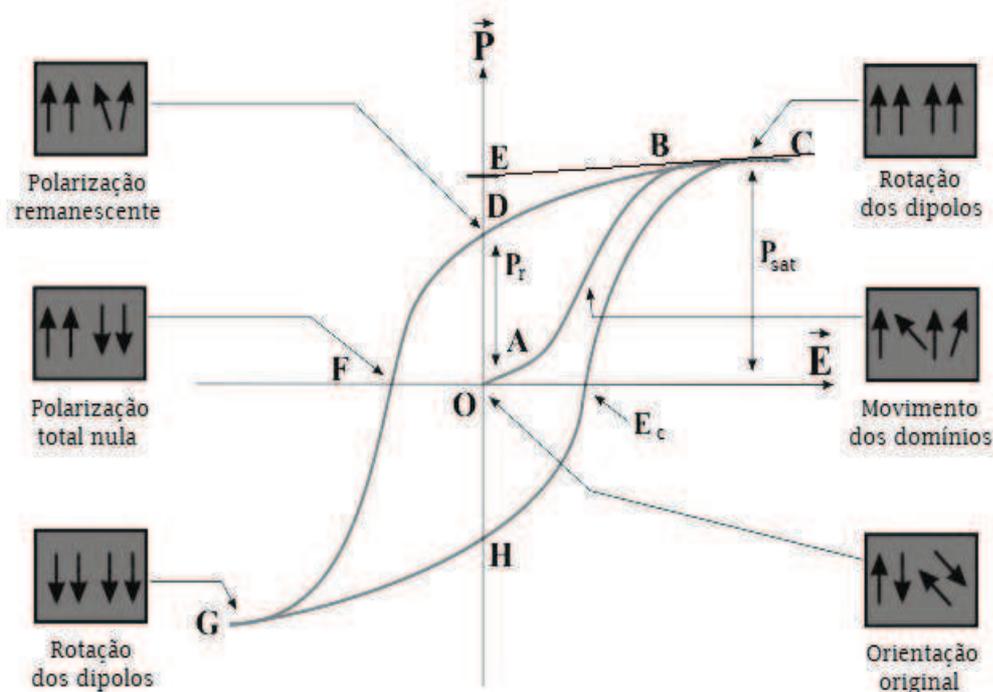


**Figura 2.3** – Representação dos domínios ferroelétricos com seus momentos de dipolo orientados ao acaso sem campo aplicado e posteriormente alinhados com o campo elétrico.

Não se sabe ao certo qual é a origem desses domínios ferroelétricos, mas de um ponto de vista fenomenológico acredita-se que o sistema com polidomínios está em um estado de mínima energia livre.<sup>5</sup> Assim, ao aplicar um campo elétrico externo neste ferroelétrico ocorrerá um alinhamento dos dipolos de todos os domínios na mesma direção do campo aplicado, desde que esse campo elétrico forneça energia suficiente para que esses domínios saiam desse estado de mínima energia livre.<sup>5,6</sup>

A resposta dos domínios ferroelétricos frente a um campo elétrico externo aplicado em um ferroelétrico é representada pela curva denominada ciclo de histerese ferroelétrica (figura 2.4).

Inicialmente o ferroelétrico apresenta seus domínios ferroelétricos, cada qual com sua orientação (ponto O). Em seguida um campo elétrico é aplicado e os domínios ferroelétricos então se alinham com esse campo representado pelo seguimento AB, até atingirem um valor de saturação em C, conhecida como polarização de saturação ( $P_{sat}$ ). Na sequência, o campo elétrico é removido. Porém, a polarização adquirida não se anula de forma que uma polarização remanescente ( $P_r$ ) ainda está presente no ferroelétrico (ponto D).



**Figura 2.4** – Representação de um ciclo de histerese ferroelétrica para um ferroelétrico ideal.<sup>7</sup>

Aplicando-se um campo elétrico com polaridade oposta, provoca-se uma nova reorientação dos dipolos elétricos até uma situação em que a polarização resultante se anule em F. O campo necessário para que isso ocorra é denominado campo coercitivo ( $E_c$ ). Se o campo elétrico aumenta na direção negativa até G, uma nova rotação dos dipolos ocorrerá, alinhando-os nesta direção e conduzindo-os a uma nova situação de saturação, desta vez em sentido oposto. Os domínios podem experimentar uma nova reorientação se o campo é revertido pelo segmento GHC, e o ciclo de histerese se repete.<sup>7</sup>

### 2.2.2 Temperatura de Curie Ferroelétrica

Outra importante característica dos materiais ferroelétricos é a temperatura de transição de fase ferroelétrica – paraelétrica, conhecida como ponto ou temperatura de Curie ( $T_c$ ). Abaixo da temperatura de Curie o cristal ainda é ferroelétrico, porém acima de  $T_c$  o cristal não exibe mais o fenômeno da ferroeletricidade. É importante ressaltar que quando há duas ou mais fases ferroelétricas em um cristal o ponto de Curie somente determina qual a temperatura da transição ferroelétrica – paraelétrica. A temperatura a qual o cristal passa de uma fase ferroelétrica para outra fase ferroelétrica é denominada somente de temperatura de transição.<sup>4</sup>

Quando a temperatura do cristal ferroelétrico está nas proximidades da temperatura de Curie a estrutura do cristal sofre mudanças e, além disso, a constante dielétrica apresenta um alto valor próximo ao ponto de Curie. Essa dependência da temperatura com a constante dielétrica, em um ferroelétrico “normal”, pode ser descrita pela lei de Curie – Weiss:

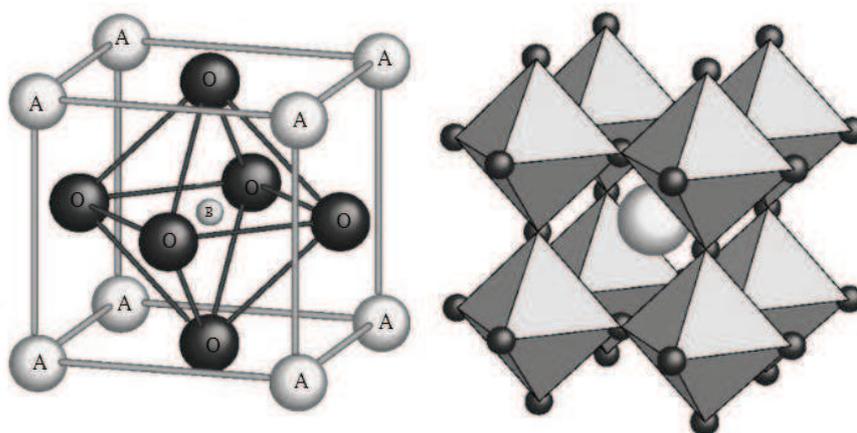
$$\varepsilon = \varepsilon_0 + C/(T - T_0) \quad (2.9).$$

Em que  $C$  é a constante de Curie – Weiss e  $T_0$  é a temperatura de Curie – Weiss, que é diferente da temperatura de Curie. No caso, quando há transição de fase de primeira ordem  $T_0 < T_c$ , enquanto que para uma transição de fase de segunda ordem,  $T_0 = T_c$ . Em uma transição de fase de segunda ordem a polarização não é descontínua na temperatura de transição. Contudo, para a transição de primeira ordem a polarização sofre uma descontinuidade na temperatura de transição.<sup>4,7</sup> As transições de fase serão tratadas com mais detalhes no capítulo posterior.

## 2.3 FERROELÉTRICOS COM ESTRUTURA PEROVSKITA

As perovskitas, que derivam seu nome do mineral Titanato de Cálcio ( $\text{CaTiO}_3$ ), também chamado perovskita, são os ferroelétricos mais intensamente estudados. Como exemplo, pode-se citar o Titanato de Bário ( $\text{BaTiO}_3$ ), o Titanato de Chumbo ( $\text{PbTiO}_3$ ), o Niobato de Potássio ( $\text{KNbO}_3$ ), entre outros.<sup>4</sup> Esses materiais possuem estrutura com fórmula química do tipo  $\text{ABX}_3$ , em que os átomos A e B são cátions metálicos e os átomos X são ânions não metálicos. Quando o sítio X é ocupado por oxigênio, essa estrutura passa a ser chamada de Óxido Perovskita sendo descrita sob

o formato  $ABO_3$ . Além disso, o átomo A pode ser monovalente, divalente ou trivalente, enquanto o átomo B pode ser trivalente, tetravalente ou pentavalente.<sup>4</sup> A figura 2.4 ilustra uma estrutura perovskita ideal (simetria cúbica) e sua representação em octaedros  $BO_6$ .



**Figura 2.5** – Cella unitária de uma estrutura perovskita e ao lado sua representação em octaedros  $BO_6$ .

Na figura 2.5 observa-se que os átomos A ocupam os vértices do cubo, enquanto os átomos B estão localizados em seu centro. Por sua vez, os átomos de oxigênio estão localizados nas faces do cubo, formando uma estrutura octaedral com os átomos do sítio B. Vale ressaltar que os átomos do centro dos octaedros são os que sofrem o deslocamento que dá origem à ferroeletricidade na maioria dos ferroelétricos.<sup>4</sup>

Além disso, para que a estrutura perovskita permaneça estável é necessário que exista um arranjo  $BO_3$  estável e que o cátion A tenha um tamanho adequado para ocupar o interstício gerado pelos octaedros. Quando o cátion A for grande demais, o comprimento da ligação B-O não pode ser otimizado, gerando arranjos concorrentes ou, até mesmo, “destruindo” a estrutura. Por isso, Goldschmidt,<sup>8</sup> demonstrou um critério para a formação da estrutura perovskita, que se baseia nos raios iônicos e é definido como:

$$t = (R_A + R_O) / \sqrt{2}(R_B + R_O) \quad (2.10).$$

sendo  $t$  o fator de tolerância e  $R_A$ ,  $R_B$  e  $R_O$  os raios iônicos de A, B e O, respectivamente. A estrutura cúbica, por exemplo, apresenta fator de tolerância 1, ou seja,  $t$  mensura o quanto uma estrutura se desviou da estrutura cúbica ideal. No entanto, em geral se considera como estrutura

cúbica os materiais com fator de tolerância  $0.95 < t < 1$ . Quando  $t < 1$ , a distância entre os sítios B-O é maior que a distância A-O como no caso do  $\text{NaNbO}_3$  ( $t = 0.86$ ). Valores de  $t > 1$  indicam que a distância dos íons O aos cátions A é maior do que a distância em relação aos cátions B, como no caso do  $\text{BaTiO}_3$  ( $t = 1.06$ ).<sup>7</sup>

Em geral, a maior parte das perovskitas  $\text{ABO}_3$  apresentam perda de simetria para baixas temperaturas devido a distorções provocadas por deslocamentos atômicos. Contudo, essa perda de simetria provoca um rearranjo que irá proporcionar o fenômeno da ferroeletricidade.<sup>7</sup>

Embora exista um grande número de perovskitas simples  $\text{ABO}_3$ , o número de compostos aumenta significativamente quando um ou mais dos íons originais são substituídos por outros íons. Na maioria dos casos essa substituição acontece nos sítios dos cátions e gera um grupo enorme de compostos conhecido como perovskitas compostas, com fórmula química  $\text{AA}'\text{BB}'\text{O}_3$ . Como exemplo, pode-se citar o Titanato Niobato de Bário Sódio ( $\text{BaNaTiNbO}_3$ ) que é o composto estudado neste trabalho.

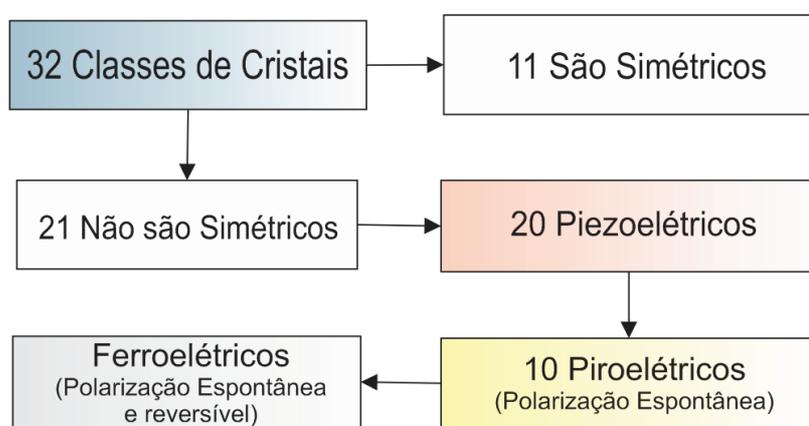
## 2.4 EFEITOS RELACIONADOS À FERROELETRICIDADE

### 2.4.1 Piezoeletricidade

É a habilidade que certos materiais possuem em desenvolver uma diferença de potencial proporcional a uma deformação mecânica (expansão ou contração, dependendo do sentido do campo elétrico aplicado). Ou seja, quando um material que possui a propriedade piezoelétrica sofre uma deformação ou lhe é aplicado uma tensão mecânica, o mesmo responde a esse estímulo com o aparecimento de cargas elétricas em sua superfície.<sup>8</sup> Além disso, a recíproca é verdadeira, ou seja, a aplicação de um campo elétrico pode gerar uma deformação proporcional ao campo aplicado no material, e esse efeito é conhecido como efeito piezoelétrico inverso.<sup>8</sup>

O efeito piezoelétrico foi descoberto em 1880 por Jacques e Pierre Curie e seu nome deriva da palavra grega *piezein*, que quer dizer espremer ou pressionar.<sup>8</sup> Sua primeira aplicação prática foi demonstrada por Paul Langevin no desenvolvimento de sonares durante a primeira guerra mundial. Atualmente este efeito é utilizado em microfones, controle-remotos, microbalanças, sensores, detectores de ondas em radares ultrasensíveis, entre outras aplicações.<sup>8</sup>

O efeito piezoelétrico está intimamente relacionado à simetria dos cristais e é condição primordial que, para que o efeito ocorra, o material em questão não apresente centro de simetria, tal qual um material ferroelétrico. Isto é, dos trinta e dois tipos de simetrias existentes entre os cristais, vinte delas possuem a propriedade da piezoelectricidade, pois não apresentam centro de simetria. Desses vinte, 10 tipos apresentam polaridade intrínseca e 10 tipos são cristais suscetíveis à polarização por indução externa.<sup>1,8</sup> A figura 2.6 apresenta um diagrama com as diferentes classes dos cristais.



**Figura 2.6** – Diagrama com a classificação cristalográfica de acordo com a simetria de um cristal.

O aparecimento de um campo elétrico quando da aplicação de uma tensão mecânica se deve ao deslocamento do centro de cargas positivas e negativas dentro do sólido, resultando no aparecimento de um dipolo elétrico. Esses dipolos podem existir espontaneamente no material (ferroelétricos) ou surgirem quando uma tensão mecânica externa é aplicada. É possível afirmar que todo ferroelétrico é piezoelétrico, mas a recíproca não é verdadeira, pois os materiais ferroelétricos tem sua polarização revertida com a aplicação de um campo elétrico externo.<sup>1,8</sup>

#### 2.4.1.1 Equações de Estado Piezoelétricas

Quantifica-se o efeito piezoelétrico por meio de suas constantes e coeficientes, que são fundamentais para a escolha do material ou cristal em possíveis aplicações. De fato, as equações de estado relacionam as variáveis elásticas (tensão mecânica e deformação) com as variáveis elétricas (campo elétrico e deslocamento elétrico) e exigem notação tensorial, tendo em vista as anisotropias possíveis e suas diferentes respostas aos estímulos aplicados em diferentes direções cristalográficas.<sup>10</sup> Assim, para o efeito piezoelétrico, tem-se:

$$D_n = d_{mi}T_i + \varepsilon_{mn}^T E_m \quad (2.11),$$

sendo que  $D$  é o deslocamento elétrico,  $E$  é o campo elétrico,  $T$  é tensão mecânica,  $\varepsilon$  é a permissividade dielétrica,  $d$  é o coeficiente piezoelétrico e os índices  $i$ ,  $m$  e  $n$  assumem os valores numéricos  $i = 1, 2, \dots, 6$ ;  $n$  e  $m = 1, 2, 3$ . Estes índices referem-se à direção elétrica e a deformação mecânica.<sup>10</sup>

O coeficiente piezoelétrico  $d_{mi}$ , também conhecido como constante de carga piezoelétrica (relação 2.11), está relacionado com a quantidade de vibração ou deslocamentos que são gerados a partir de tensões elétricas aplicadas, sendo expresso em metro por volt (m/V).<sup>10</sup>

Considere agora o efeito piezoelétrico inverso, que se dá com a conversão de energia elétrica em energia mecânica e pode ser expresso pela seguinte equação:

$$S_i = d_{mi}E_m + s_{ij}^E T_j \quad (2.12).$$

em que  $S$  é a deformação,  $s$  é o coeficiente elástico,  $E$  é o campo elétrico,  $T$  é tensão mecânica e  $d$  o coeficiente piezoelétrico.<sup>1,10</sup>

Outra relação para efeito piezoelétrico inverso pode ser expressa em função do coeficiente piezoelétrico  $g$ , como segue:

$$S_i = g_{mi}D_m + s_{ij}^D T_j \quad (2.13).$$

O coeficiente piezoelétrico  $g_{mi}$ , também conhecido como constante de tensão piezoelétrica, é expresso em volt metro por Newton (V.m/N) e fornece a proporção entre a diferença de potencial e as tensões mecânicas aplicadas. Uma possível aplicação para materiais com alto valor de  $g$  é a de bobinas coletoras fonográficas.<sup>1,10</sup> As relações (2.11) a (2.13) são comumente utilizadas para descrever o efeito piezoelétrico em cristais e cerâmicas ferroelétricas, lembrando que todos os compostos ferroelétricos são também piezoelétricos. No entanto, para que um cristal ferroelétrico apresente o efeito piezoelétrico é necessário a aplicação de um campo elétrico externo a fim de alinhar os eixos de polarização de cada domínio ferroelétrico com a direção do campo aplicado. Assim, depois de polarizados esses cristais se comportam como um monocristal com uma rede de

momentos de dipolos que respondem linearmente a um campo elétrico aplicado ou a uma pressão mecânica.<sup>10</sup>

Além dos coeficientes apresentados anteriormente, pode-se citar ainda o coeficiente de acoplamento  $k$ , que é adimensional e é utilizado com a finalidade de quantificar a eficiência do material utilizado na conversão de energia elétrica em mecânica, e vice versa. E, por fim, o fator de qualidade mecânico  $Q_m$ , que também é uma grandeza adimensional e fornece quais as perdas mecânicas do material.<sup>4</sup>

#### 2.4.2 Eletrostrição

Quando se aplica um campo elétrico em um material dielétrico, esse dielétrico passa por uma redistribuição de cargas que altera os parâmetros geométricos estruturais do material em questão. Essa relação entre o campo elétrico e a deformação geométrica é conhecida como acoplamento eletromecânico. Como dito anteriormente, os materiais que não são centrossimétricos apresentam um acoplamento predominantemente linear, que recebe o nome de efeito piezoelétrico ( $\sim E$ ). No entanto, os materiais com centro de simetria apresentam um acoplamento eletromecânico não linear, mas sim quadrático ( $\sim E^2$ ), recebendo o nome de efeito eletrostrictivo ou eletrostrição.<sup>4</sup> Existe também a possibilidade de que em um cristal que não apresente centro de simetria ocorra a superposição do efeito piezoelétrico e eletrostrictivo.<sup>10</sup>

Não existe efeito inverso para a eletrostrição e sua resposta mecânica independe da inversão da direção do campo elétrico aplicado. Essa invariância é consequência da existência de um centro de simetria que resulta em uma deformação mecânica idêntica para campos elétricos  $+E$  e  $-E$ . Além disso, a ausência de efeito inverso se dá, pois a aplicação de uma tensão em uma estrutura centrossimétrica resultará em pequenos movimentos de cargas simetricamente distribuídos ao redor do centro de simetria, compensando qualquer deslocamento relativo.<sup>4,10</sup>

#### 2.4.3 Piroeletricidade

A piroeletricidade é rigorosamente definida como a dependência da temperatura com a polarização espontânea em certos sólidos anisotrópicos.<sup>11</sup> Pode-se dizer que o conjunto dos materiais que apresentam a piroeletricidade é um subconjunto dos materiais piezoelétricos, formado apenas pelos materiais de polaridade intrínseca ou espontânea.<sup>10</sup> Lembrando que todo ferroelétrico é piroelétrico mas a recíproca não é verdadeira, como no caso dos piezoelétricos.

O efeito piroelétrico se dá quando um material dielétrico polar é submetido à variação de temperatura e, em resposta, uma diferença de potencial surge no material, e é proporcional a variação de temperatura a qual o material foi submetido. Isto é, a mudança de temperatura modifica ligeiramente as posições dos átomos na estrutura cristalina de tal modo que a polarização do material se altera e dá origem a um potencial elétrico temporário. Vale ressaltar que qualquer piezoelétrico, seja ele piroelétrico ou não, pode exibir uma diferença de potencial quando é submetido a uma variação de temperatura não uniforme, que é resultado de uma tensão interna do cristal devido a expansão térmica não uniforme e, portanto, não tem relação com o efeito piroelétrico.<sup>4,10</sup>

A primeira referência ao efeito piroelétrico encontra-se nos escritos de Teofrasto, 314 a. C., onde o mesmo percebeu que ao aquecer um cristal de Turmalina esse atraía palhas e cinzas. No entanto, o primeiro a descrever esse efeito – apesar de não tê-lo denominado como tal – foi Louis Lemery em 1717. O efeito piroelétrico foi assim denominado em 1824 por David Brewster. O termo piro- é derivado do grego *pyr* que significa fogo.<sup>4,11</sup>

O efeito piroelétrico é descrito em termos de um coeficiente. Se a variação de temperatura  $\Delta T$  no cristal é gradual e de pequena magnitude, a variação no vetor polarização espontânea será:

$$\Delta \vec{P}_s = \vec{p} \Delta T \quad (2.14),$$

sendo  $\vec{p}$  o vetor coeficiente piroelétrico, também conhecido como coeficiente eletrocalórico, que possui três componentes, ou seja:

$$\vec{p}_m = \partial \vec{P}_{sm} / \partial T, \quad (m = 1, 2, 3) \quad (2.15).$$

A unidade de medida do coeficiente piroelétrico (ou eletrocalórico) no sistema internacional de medidas (S. I.) é em Coulomb por metro quadrado Kelvin ( $C.m^{-2}.K^{-1}$ ).

Através de medidas experimentais é possível calcular o coeficiente piroelétrico (ou eletrocalórico) para cerâmicas piroelétricas (na forma de um capacitor), com o uso da seguinte relação:

$$p = i/sb \quad (2.16).$$

sendo  $i$  a corrente de despolarização medida,  $s$  a área do eletrodo e  $b$  a variação da temperatura em relação ao tempo ( $b = dT/dt$ ) ao qual o material piroelétrico testado é submetido.

Os materiais que apresentam piroeletricidade podem ser aplicados em sensores e como geradores de energia quando submetidos a repetidos ciclos de aquecimento e resfriamento. Além disso, existe a possibilidade futura de aplicação aproveitando o seu efeito inverso, conhecido como efeito eletrocalórico.

#### 2.4.4 Efeito Eletrocalórico

O efeito eletrocalórico (ECE – electrocaloric effect) pode ser definido como a variação de temperatura adiabática de um material dielétrico polar quando submetido à variação de um campo elétrico externo.<sup>12</sup> Este efeito foi descoberto por Kobeco & Kurtshatov<sup>13</sup> em 1930, ao estudarem as propriedades elétricas do Sal de Rochelle ( $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ).

O princípio básico do efeito eletrocalórico pode ser explicado devido ao acoplamento dipolo-rede (figura 2.7). Ao aplicar um campo elétrico em um material polarizável seus dipolos elétricos serão alinhados devido à presença deste campo. Esse alinhamento provocará uma mudança na entropia associada a esses dipolos. Assim, para que a entropia desse sistema se mantenha constante, uma variação da entropia da rede também ocorrerá e será proporcional a variação de entropia associada aos dipolos, o que provocará uma variação na temperatura adiabática do material testado.<sup>14</sup> Assim, as duas grandezas que quantificam o efeito eletrocalórico são:

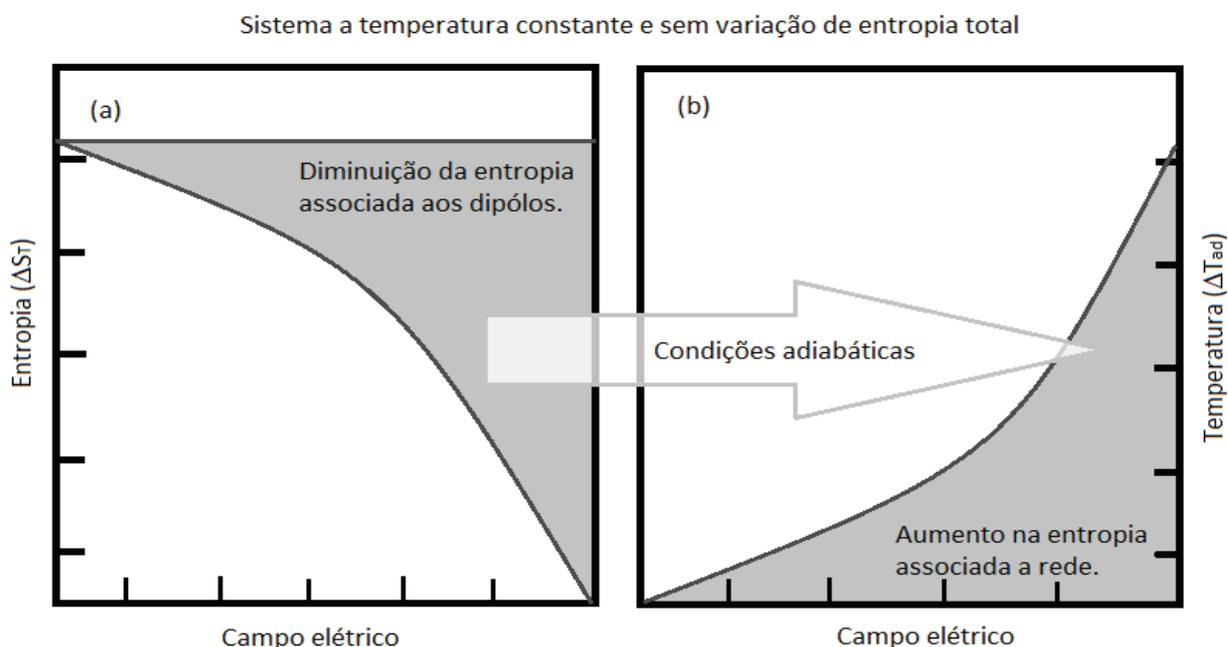
- a) Variação de temperatura adiabática ( $\Delta T_{ad}$ ):

$$\Delta T_{ad} = -T \int_{E_1}^{E_2} \frac{1}{C_E} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_E dE \quad (2.17);$$

- b) Variação de entropia isotérmica ( $\Delta S_T$ ):

$$\Delta S_T(T)_{\Delta E} = - \int_{E_1}^{E_2} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_E dE \quad (2.18).$$

sendo  $\partial P/\partial T$  o coeficiente piroelétrico,  $T$  a temperatura em que se observa o efeito,  $dE$  a variação do campo elétrico aplicado e  $C_E$  o calor específico do material testado.



**Figura 2.7** - (a) Diminuição na entropia do material causada pelo alinhamento dos dipólos elétricos em temperatura fixa; (b) Aumento da temperatura (efeito eletrocalórico) do material devido à variação da entropia associada à rede.

Desses parâmetros, somente  $\Delta T_{ad}$  pode ser obtido de maneira direta e indireta, ou seja, por meios de um experimento é possível medir diretamente, sem cálculos posteriores, a variação de temperatura que um material eletrocalórico sofre em um processo adiabático, e também com o auxílio de medidas calorimétricas ( $C_p \times T$  – capacidade térmica por temperatura).<sup>15</sup> Já a obtenção da variação de entropia isotérmica,  $\Delta S_T$ , se dá por meio de medidas calorimétricas e também de medidas de  $\vec{P} \times T$  (polarização por temperatura) e  $\vec{P} \times \vec{E}$  (polarização por campo elétrico).

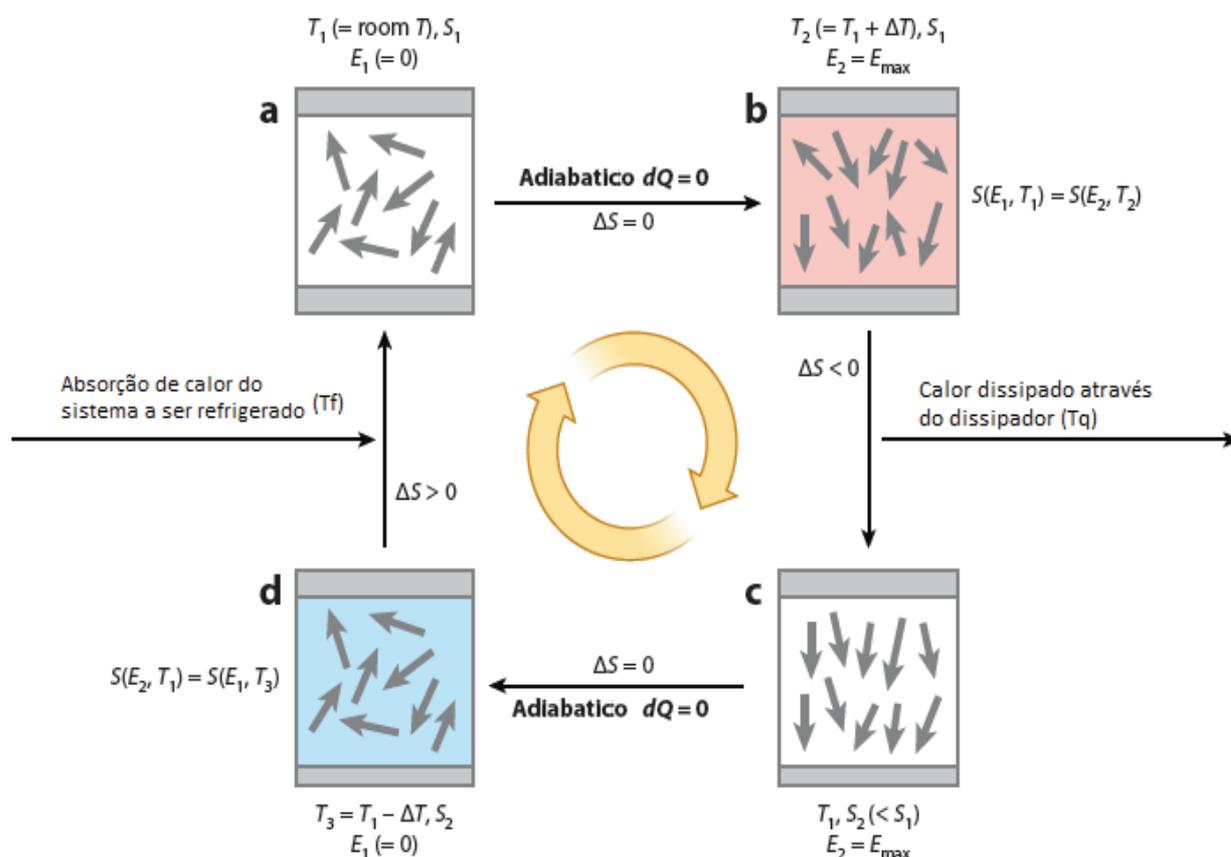
É importante ressaltar aqui que não há na literatura uma equação numérica utilizada para calcular a variação de entropia isotérmica do efeito eletrocalórico. Sendo assim, sugere-se que a relação que representa a  $\Delta S_T$  para o efeito EC seja dada por:

$$\Delta S_T(T)_{\Delta E} = -\frac{1}{2\delta T} (\delta P_1 \delta E_1 + 2 \sum_{k=2}^{n-1} \delta P_k \delta E_k + \delta P_n \delta E_n) \quad (2.19).$$

Esta relação (2.19) foi baseada na equação numérica da variação de entropia magnética utilizada no cálculo do efeito magnetocalórico publicada por Pecharsky e Gschneidner<sup>16</sup> em 1999. É possível utilizar a equação (2.19) para quantificar o ECE pois acredita-se que o efeito eletrocalórico é o análogo elétrico do efeito magnetocalórico.<sup>†</sup> Na relação (2.19),  $\delta T$  é o intervalo

de temperatura entre isotermas,  $\delta P$  é a diferença de polarização entre as duas isotermas para o mesmo campo elétrico aplicado e  $\delta E$  é o intervalo de campo elétrico entre dois pontos medidos.

A principal aplicação do efeito eletrocalórico é a de refrigeração. Neste caso, atuando como o elemento refrigerante. O material eletrocalórico compreendido no sistema de refrigeração libera energia na forma de calor quando submetido a um campo elétrico, em um processo reversível. O principal responsável por essa troca de calor é a variação de entropia isotérmica  $\Delta S_T$  já que o resfriamento ocorre devido à despolarização adiabática. A figura 2.8 ilustra um ciclo de refrigeração eletrocalórica.



**Figura 2.8** - Ciclo de refrigeração eletrocalórica que envolve duas transições adiabáticas e duas transições a campo elétrico constante.<sup>17</sup>

<sup>†</sup> O efeito magnetocalórico é definido como a variação de temperatura adiabática de um material na presença de um campo magnético.<sup>16</sup>

Esse ciclo se inicia pelo quadro a, que ilustra o estado inicial do material eletrocalórico para uma temperatura que pode ser a temperatura ambiente e campo elétrico nulo. Em seguida, um campo é rapidamente aplicado fazendo com que a temperatura do material eletrocalórico aumente, mas sem variação de entropia, representado pelo quadro b. Subsequentemente, o material eletrocalórico é resfriado vagarosamente em campo elétrico constante, liberando calor ( $\Delta S < 0$ ) e chegando ao quadro c. Neste ponto o campo elétrico é reduzido a zero e o material eletrocalórico se resfria via despolarização adiabática, atingindo o estado d. Do estado d o sistema recebe calor até o estado original a. Esse aquecimento se dá devido ao fato do material eletrocalórico absorver calor do sistema a ser refrigerado.

Esse é apenas uma maneira possível de utilizar o material eletrocalórico como elemento refrigerante. Outras maneiras envolvem transições isotérmicas, mas esse tipo de transição é mais lenta que a transição adiabática, sendo menos apropriado para aplicações em dispositivos comerciais.<sup>17</sup> Existe também a possibilidade de acoplamento dos efeitos eletrocalórico e piroelétrico em um mesmo sistema de refrigeração, proporcionando assim um ciclo provavelmente mais eficiente, onde o efeito piroelétrico pudesse ser usado para realimentar o sistema em si, fazendo uso racional de energia.

**REFERÊNCIAS**

1. ROBERTS, J.P e POPPER, P. *Non-Metallic Solids – A series of monographs*. Londres: Academic Press Inc, 1971. 302 p.
2. CALLISTER JR, W. D. *Ciência e Engenharia dos Materiais*. Rio de Janeiro: LTC, 2002. 589 p.
3. BARTNIKAS, R. *Engineering Dielectrics – Electrical properties of solid Insulating materials: Molecular structure and electrical behavior*. New Jersey: ASTM Special technical Publication. IIA, 1983. 721 p.
4. XU, Y. *Ferroelectric Materials and Their Applications*. Amsterdam. North-Holland, 1991. 391 p.
5. ZHELUDEV, I. S. *Physics of Crystalline Dielectrics. Crystallography and Spontaneous Polarization*. Moscow: Plenum Press. v. 1.1971. 346 p.
6. ZHELUDEV, I. S. *Physics of Crystalline Dielectrics. Crystallography and Spontaneous Polarization*. Moscow: Plenum Press. v. 2. 1971. 284 p.
7. GUARANY, C. A. *Estudo de transições de fases estruturais nos sistemas PZT e PMNPT por espectroscopia no infravermelho e espectroscopia de impedância*. 2009. 150 p. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Estadual “Júlio de Mesquita Filho”. Ilha Solteira, São Paulo.
8. JAFFE, B.; COOK JR, W. R.; JAFFE H. *Piezoelectric Ceramics*. London: Academic Press, 1971. 317 p.
9. KITTEL, C. *Introdução à física do estado sólido*. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1978. 598 p.
10. LINES, M. E. & GLASS, A. M. *Principles and applications of ferroelectrics and related materials*. Oxford: OUP, 2001. 680 p.
11. LANG, S. B. Pyroelectricity: From Ancient Curiosity to Modern Imaging Tool. *Physics Today*, v. 58, p. 31 – 36, 2005.
12. LU, S. & ZHAN, Q. Electrocaloric Materials for Solid-State Refrigeration. *Advanced Materials*, v. 21, p. 1 – 5, 2009
13. KOBOKO, P. & KURTSCHATOV, J. Dielectric properties of ferroelectrics. *Z. Physics*, v. 66, p. 192 – 205, 1930.

14. DUNNE, J. L.; VALANT, M.; MANOS, G.; AXELSSON A. K. & ALFORD, N. Microscopic theory of the electrocaloric effect in the paraelectric phase of potassium dihydrogen phosphate. *Applied Physics Letters*, v. 93, p. 1 – 3, 2008.
15. LU, S. G.; ROŽIČ, B. & ZHANG, Q. M. Electrocaloric effect (ECE) in ferroelectric polymer films. *Ferroelectrics*, v. 06, p. 100 – 118, 2011.
16. PECHARSKY, V. K. & GSCHNEIDNER. Magnetocaloric effect from indirect measurements: Magnetization and heat capacity. *Journal of Applied Physics*, v. 86, p. 565 – 575, 1999.
17. SCOTT, J. F. Electrocaloric Materials. *Annual Review of Materials Research*, v. 41, p. 1 – 12, 2011.

# CAPÍTULO 3

## TEORIAS ENVOLVENDO OS MATERIAIS FERROELÉTRICOS

Para um melhor entendimento acerca dos materiais ferroelétricos faz-se necessário à discussão de teorias que expliquem algumas características particulares do mesmo. Assim, nesse capítulo, uma breve introdução às teorias envolvendo os materiais ferroelétricos será apresentada.

### 3.1 TRANSIÇÕES DE FASE

Sabe-se que grande parte dos cristais existentes pode apresentar mais de uma fase cristalina, sendo que tais fases são estáveis em determinados intervalos de temperatura e pressão. Quando ocorre a transição de uma fase para outra, vários parâmetros sofrem mudanças, tanto estruturais como termodinâmicos.<sup>1</sup>

Para os cristais ferroelétricos é conhecido que suas propriedades físicas são dependentes da fase cristalina em que se encontram. Por exemplo, a permissividade dielétrica é fortemente dependente da temperatura e será máxima quando, no aquecimento, houver a passagem do estado ferroelétrico para o estado paraelétrico em uma dada temperatura, indicando uma transição de fases. Quando a máxima constante dielétrica é observada significa que a polarização do material sofreu alterações devido à mudança de simetria.<sup>2</sup>

As transições de fase em ferroelétricos normais podem ser de primeira ou segunda ordem, entre as fases paraelétrica e ferroelétrica, a temperaturas bem definidas. A temperatura na qual se dá essa transição é conhecida como temperatura de Curie,  $T_c$ , como discutida no capítulo anterior. Acima de  $T_c$  o comportamento da permissividade dielétrica obedece à lei de Curie-Weiss:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + C/(T - T_0) \quad (3.1),$$

sendo  $C$  a constante de Curie,  $T$  a temperatura e  $T_0$  a temperatura de Curie – Weiss. Ou ainda:

$$\varepsilon \approx C/(T - T_0) \quad (3.2).$$

O termo da permissividade dielétrica no vácuo ( $\varepsilon_0$ ) em geral é omitido, sendo mais comum o uso da relação 3.2.

### 3.1.1 Teoria de Landau

Em ferroelétricos clássicos o parâmetro de ordem que define a transição de fase ferroelétrica – paraelétrica é a polarização. A teoria termodinâmica que é utilizada para explicar as transições de fase ferroelétricas pode ser construída considerando o formalismo da energia livre em função da polarização.<sup>3,4</sup> Para isso, considera-se então a expansão em série de potências da energia livre de Landau (F) em termos de um único componente de polarização em uma dimensão:

$$F(P, T) = \frac{1}{2}a(T)P^2 + \frac{1}{4}b(T)P^4 + \frac{1}{6}c(T)P^6 + \dots - EP \quad (3.3),$$

onde, por praticidade, trunca-se a série com termo até a sexta ordem. Os coeficientes  $a$ ,  $b$  e  $c$  dependem da temperatura. Além disso, a série não depende de termos com potências ímpares de  $P$  devido à energia livre de um cristal ser independente da direção da polarização. Ao encontrar uma posição de mínima energia para o cristal, pode-se encontrar o equilíbrio da polarização. Nesta condição:

$$\frac{\partial F}{\partial P} = 0, \quad \frac{\partial^2 F}{\partial P^2} > 0 \quad (3.4).$$

A partir das relações (3.3) e (3.4) encontra-se uma expressão para o campo elétrico como função da polarização:

$$E = a(T)P + b(T)P^3 + c(T)P^5 \quad (3.5).$$

Diferenciando a equação (3.5) em relação a  $P$  e considerando o fato de que  $P \approx \chi E$ , sendo  $\chi$  a susceptibilidade dielétrica, tem-se:

$$\frac{\partial E}{\partial P} = \frac{1}{\chi} = a(T) + 3b(T)P^2 + 5c(T)P^4 > 0 \quad (3.6).$$

Assim, é possível determinar a susceptibilidade dielétrica acima da temperatura de transição fazendo  $P = 0$  (fase paraelétrica):

$$\chi = 1/a(T) > 0 \quad (3.7).$$

Agora, considerando que a condição de contorno para a temperatura crítica (temperatura na qual o sistema se transforma de um estado paraelétrico estável para um estado ferroelétrico não estável) é  $a(T)|_{T_0} \geq 0$ , pode-se expandir  $a(T)$  como uma série de Taylor em  $(T - T_0)$  e considerar somente a primeira ordem do termo. Assim:

$$a(T) = a_0(T - T_0) \quad (3.8).$$

Ou ainda, com  $a_0 = 1/C$ :

$$a(T) = (T - T_0)/C \quad (3.9),$$

obtem-se uma relação que é o inverso da lei de Curie-Weiss, no qual  $C$  é a constante de Curie-Weiss. Um valor positivo para  $a$  implica em uma rede cristalina mais próxima da estabilidade ( $T > T_0$ ), enquanto um valor negativo implica em uma rede instável ( $T < T_0$ ).<sup>2</sup>

Retornando agora à relação (3.3) e associando a relação (3.8) a esta equação, tem-se:

$$F = -EP + \frac{1}{2}a_0(T - T_0)P^2 + \frac{1}{4}b(T)P^4 + \frac{1}{6}c(T)P^6 \quad (3.10).$$

O termo  $b$  da energia livre expresso acima traz informações a respeito da transição de fase. Quando este termo é analisado para valores positivos os resultados correspondem a transições de fase de segunda ordem. Por outro lado, quando o mesmo termo  $b$  é negativo trata-se de uma transição de fase de primeira ordem. Ambas as transições estão discutidas brevemente a seguir.

### 3.1.2 Transição de Fase de Segunda Ordem

A transição de fase de segunda ordem é caracterizada por apresentar uma diminuição contínua da polarização com a temperatura, próximo a  $T_c$ . Além disso, outra característica das transições de fase de segunda ordem é que, ao analisar sua energia livre, tem-se que  $b > 0$  e que o termo  $c$  pode ser desprezado, pois este não apresenta nenhuma contribuição substancial.<sup>2</sup>

Para um melhor entendimento desse tipo de transição considere a expressão (3.5) para campo elétrico nulo, isto é, considerando a polarização espontânea:

$$P_s(a + bP_s^2 + cP_s^4) = 0 \quad (3.11).$$

Lembrando que para a transição de fase de segunda ordem,  $b > 0$ ,  $c$  pode ser desprezado e  $a$  é dado pela relação (3.9), tem-se que a equação (3.11) será:

$$\frac{(T-T_0)}{c} P_s + bP_s^3 = 0 \quad (3.12).$$

As possíveis raízes para a equação (3.12) são:

$$\begin{cases} P_s^2 = \frac{(T_0-T)}{bc}, & T < T_0 \\ P_s = 0, & T \geq T_0 \end{cases} \quad (3.13).$$

Analisando as relações (3.13) percebe-se que para  $T < T_0$ , à medida que a temperatura se aproxima de  $T_c$ , a polarização decresce continuamente a zero, isto é, a temperatura de Curie-Weiss é a mesma que a temperatura de transição ( $T_0 = T_c$ ).

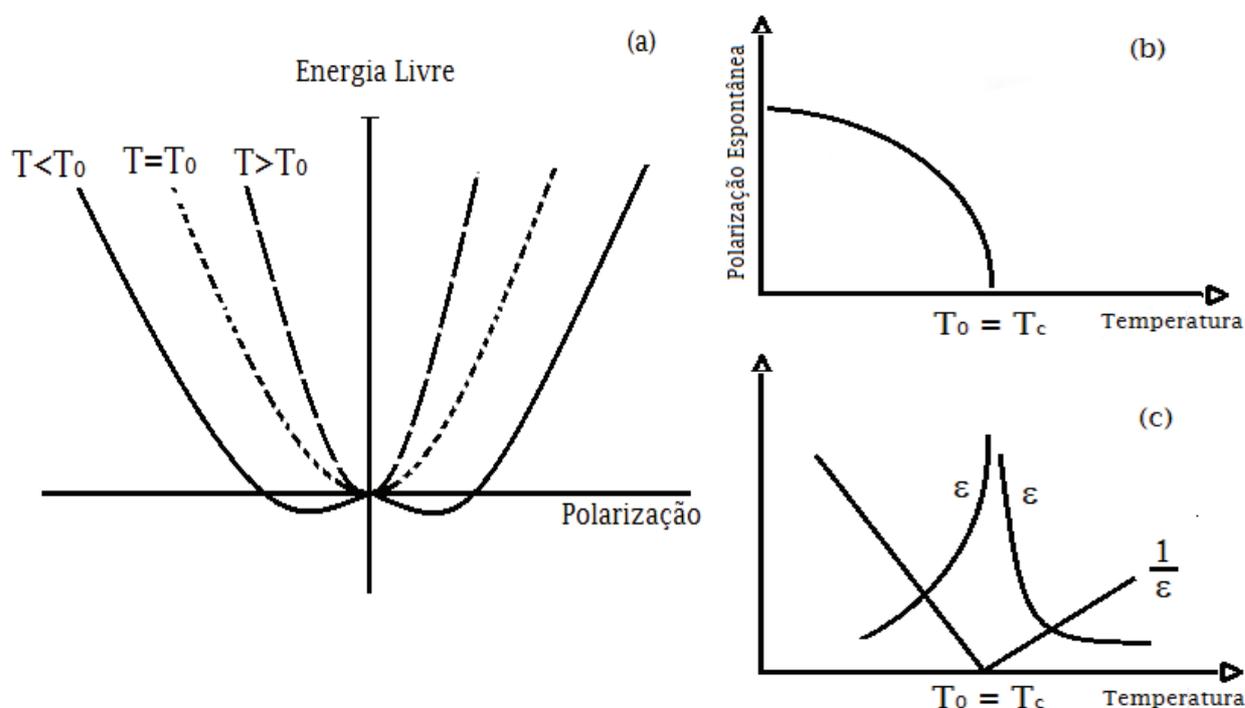
Considerando novamente a relação (3.5) e (3.9), e sabendo que  $\partial E / \partial P = 1/\epsilon$ , tem-se:

$$1/\epsilon = (T - T_0)/C + 3bP^2 \quad (3.14).$$

Para  $T < T_0$ , utilizando a equação (3.13) e substituindo na relação (3.14) obtém-se:

$$1/\epsilon = 2(T_0 - T)/C \quad (3.15).$$

Essa relação (3.15) demonstra qual o comportamento do recíproco da permissividade para uma transição de fase de segunda ordem. Como mencionado anteriormente, para a transição de fase de segunda ordem a polarização decresce de maneira contínua até zero em uma determinada temperatura  $T_0 = T_c$ . Além disso, a permissividade dielétrica tende ao infinito na temperatura de transição. A figura 3.1 – (a) ilustra o comportamento da energia livre para diferentes temperaturas e também o comportamento da polarização em relação à temperatura (figura 3.1 – b) e da permissividade em relação à temperatura (figura 3.1 – c).



**Figura 3.1** – Parâmetros físicos para a transição de fase de segunda ordem em ferroelétricos: a) Comportamento da energia livre para diferentes temperaturas; b) Comportamento da polarização espontânea em relação à temperatura e c) Comportamento da permissividade em relação à temperatura.<sup>6</sup>

### 3.1.3 Transições de Fase de Primeira Ordem

Conforme apresentado na seção anterior, na transição de fase de segunda ordem ocorre uma variação contínua da polarização até que a mesma se anule. Contudo, para a transição de fase de primeira ordem essa variação da polarização é descontínua. Para melhor entender esse processo, considere novamente a relação (3.5), sendo que neste caso o coeficiente  $b$  assume valores negativos e  $c$  assume valores positivos.<sup>2</sup> Assim, a relação (3.5) pode ser escrita como:

$$E = a(T)P - b(T)P^3 + c(T)P^5 \quad (3.16).$$

Lembrando que  $a(T) = (T - T_0)/C$  e considerando o campo elétrico externo nulo (polarização espontânea), tem-se:

$$[(T - T_0)/C]P_s - b(T)P_s^3 + c(T)P_s^5 = 0 \quad (3.17).$$

Ou ainda, isolando o termo para a polarização:

$$P_s \left( (T - T_0)/C - b(T)P_s^2 + c(T)P_s^4 \right) = 0 \quad (3.18).$$

A equação (3.18) possui duas soluções, representadas pelas relações 3.19 e 3.20:

$$P_s = 0 \quad (3.19);$$

$$P_s = \left[ (b(T) + \sqrt{b(T)^2 - (4c(T)(T - T_0))/C}) / (2c(T)) \right]^{1/2} \quad (3.20).$$

Já, para determinar a temperatura de transição  $T_c$  em uma transição de fase de primeira ordem, deve-se minimizar a energia livre (equação 3.3). Assim, tem-se a condição para o estado paraelétrico dada por:

$$\partial F / \partial P = E = a(T)P + b(T)P^3 + c(T)P^5 = 0 \quad (3.21).$$

Deve-se considerar também a condição para o estado ferroelétrico em que, até atingir a temperatura de Curie ( $T_c$ ), a energia livre para uma polarização não nula deve ser igual a zero:

$$F = \left(\frac{1}{2}\right) a(T)P^2 + \left(\frac{1}{4}\right) b(T)P^4 + \left(\frac{1}{6}\right) c(T)P^6 = 0 \quad (3.22).$$

Quando essas condições (equação 3.21 e equação 3.22) são satisfeitas, então é possível determinar qual a temperatura de Curie ( $T_c$ ). Estas equações podem ser reduzidas na forma:

$$\begin{cases} a(T) + b(T)P^2 + c(T)P^4 = 0 \\ a(T) + \left(\frac{1}{2}\right)b(T)P^2 + \left(\frac{1}{3}\right)c(T)P^4 = 0 \end{cases} \quad (3.23).$$

A fim de encontrar uma solução para o sistema de equações (3.23), primeiramente multiplica-se a primeira expressão por  $(-1/3)$ . Logo em seguida, somam-se as duas expressões, que resultará em uma equação para o quadrado da polarização, dada por:

$$P^2 = -4a(T)/b(T) \quad (3.24).$$

Substituindo a equação (3.24) na primeira expressão da equação (3.23), tem-se:

$$-3a(T) + 16c(T)[a(T)/b(T)]^2 = 0 \quad (3.25).$$

Agora, isolando  $a(T)$  na equação (3.25), lembrando ainda que  $a(T) = (T - T_0)/C$  e fazendo  $T = T_c$ , encontra-se que a temperatura de transição é dada por:

$$T_c = T_0 + (3/16) b(T)^2 C / c(T) \quad (3.26).$$

Deve-se salientar que a temperatura de Curie-Weiss,  $T_0$ , é ligeiramente menor que a temperatura de Curie,  $T_c$ , e um discreto salto na polarização ocorre em  $T_c$ .

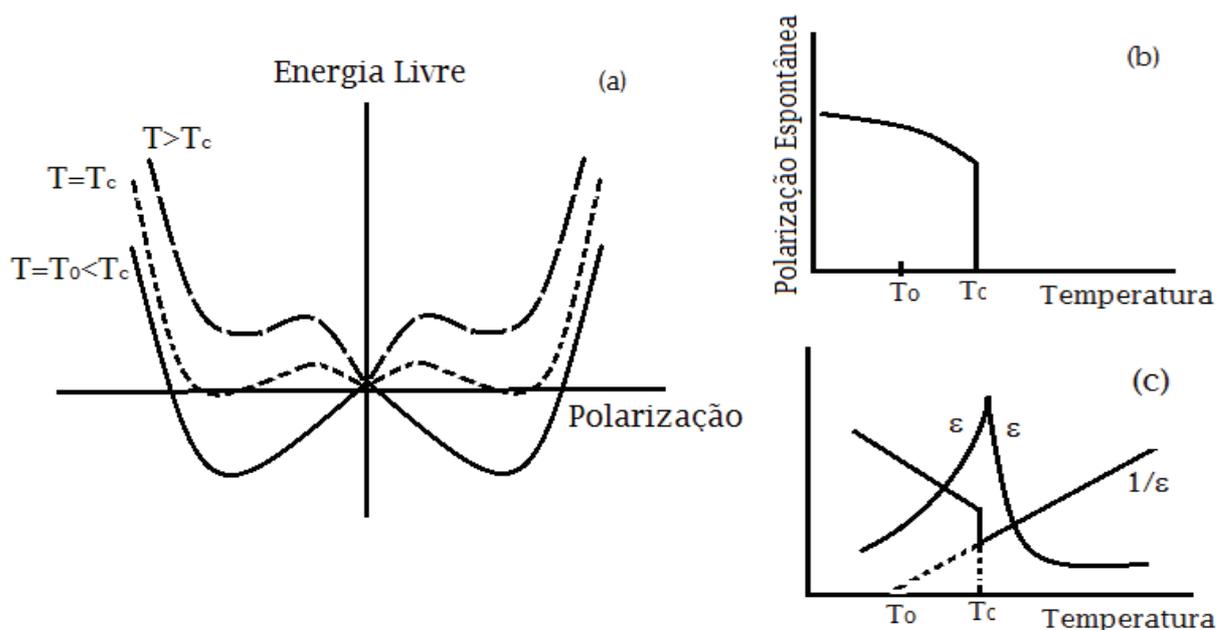
Como calculado anteriormente para a transição de fase de segunda ordem, a expressão para o recíproco da permissividade dielétrica para a transição de fase de primeira ordem pode ser obtida a partir da derivada da equação (3.21) em relação a  $P$ , assim:

$$1/\varepsilon = a(T) + 3b(T)P^2 + 5c(T)P^4 \quad (3.27).$$

Ou ainda, lembrando que  $a(T) = (T - T_0)/C$ , tem-se:

$$1/\varepsilon = (T - T_0)/C + 3b(T)P^2 + 5c(T)P^4 \quad (3.28).$$

Para a transição de fase de primeira ordem a permissividade apresenta um máximo finito na temperatura de Curie (figura 3.2 – c). A figura 3.2 – (a) apresenta o comportamento da energia livre em diferentes temperaturas e a figura 3.2 – (b) ilustra o comportamento da polarização para transição de fase de primeira ordem.



**Figura 3.2** – Parâmetros físicos para transição de fase de primeira ordem em ferroelétricos: a) Comportamento da energia livre para diferentes temperaturas; b) Comportamento da polarização espontânea em relação à temperatura e c) Comportamento da permissividade e do recíproco da permissividade em relação à temperatura.<sup>6</sup>

Ainda, pode-se dizer que para uma transição de segunda ordem, caso em que  $b > 0$ , a transição não tem associada a ela nenhum calor latente, mas apresenta um salto no calor específico. No entanto, para transições de primeira ordem, caso em que  $b > 0$ , a transição exibe um calor latente com um máximo da permissividade em  $T_c$  seguida de uma descontinuidade na polarização espontânea.<sup>6</sup>

### 3.2 TRANSIÇÕES DE FASE TIPO DISPLACIVA E TIPO ORDEM – DESORDEM

Os materiais ferroelétricos podem ser caracterizados segundo a transição de fase que apresentam, sendo ela displaciva e/ou ordem-desordem (OD). Essas transições estão relacionadas com o

deslocamento dos íons fora do centro de simetria da cela unitária e possuem propriedades significativamente diferentes.<sup>7</sup>

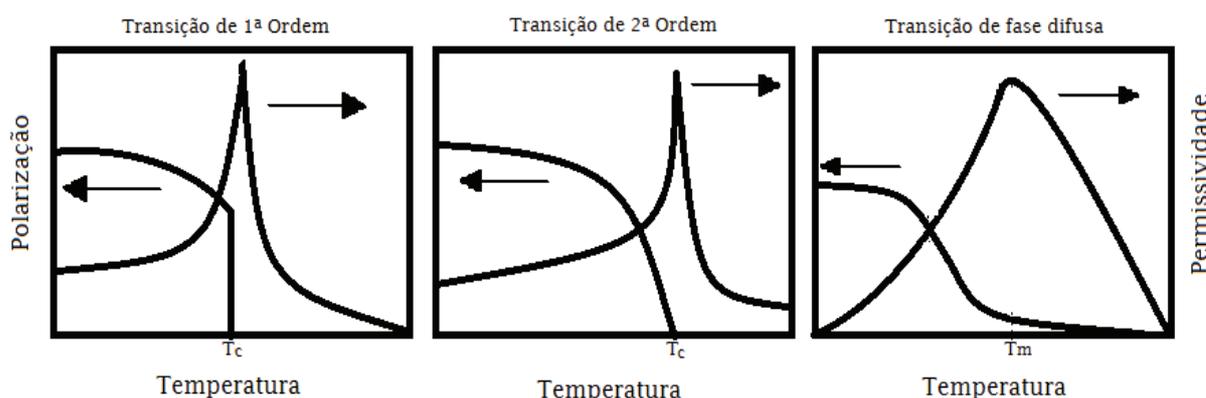
Nas transições de fase tipo displaciva o material apresenta ambas as fases, acima e abaixo de  $T_c$ , ordenadas. No entanto, essas fases não possuem a mesma simetria, isto é, seus íons estão ordenados de modos diferentes. Como exemplo pode-se citar o sistema  $\text{BaTiO}_3$  que apresenta estrutura perovskita e os seus deslocamentos fundamentais são deslocamentos de todos os íons. Para esse material, em sua fase paraelétrica o cátion  $\text{Ti}^{4+}$  encontra-se situado no centro de simetria do octaedro formado pelos íons oxigênio. Contudo, em sua fase ferroelétrica o caráter polar está caracterizado por pequenos deslocamentos dos íons fora do centro de simetria do octaedro.<sup>7</sup>

Para os sistemas ferroelétricos com transição de fase do tipo ordem-desordem o cristal encontra-se desordenado acima da temperatura de transição e parcialmente ordenado abaixo de  $T_c$ . Ou seja, para transições de fase do tipo OD, os átomos estão fora de sua posição de equilíbrio (centro de simetria) para a região paraelétrica, mas originam uma polarização localizada fazendo com que exista dentro da fase paraelétrica algumas regiões polares. Como exemplo de transição de fase do tipo OD pode-se citar o  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , no qual os deslocamentos fundamentais são atribuídos aos átomos de hidrogênio. Esses deslocamentos formam ângulos retos com a polarização resultante, mas sem influenciar diretamente a polarização. Abaixo de  $T_c$  os hidrogênios estão ordenados, mas acima de  $T_c$  esse ordenamento se desfaz. Esse arranjo ordenado resulta em forças que alteram os demais íons e conseqüentemente levam a uma distorção do cristal como um todo, produzindo assim um momento permanente.<sup>6,7</sup>

### 3.3 TRANSIÇÃO DE FASE DIFUSA

Em alguns materiais ferroelétricos a transição de fase ferroelétrica - paraelétrica ocorre para uma temperatura bem definida conhecida como temperatura de Curie ( $T_c$ ). No entanto, existem também alguns ferroelétricos em que essa transição abrange um amplo intervalo de temperatura em torno da temperatura de máxima permissividade dielétrica ( $T_m$ ), não ocorrendo uma transição brusca do estado ferroelétrico para o paraelétrico. Esse comportamento é conhecido como transição de fase difusa (TFD).<sup>8</sup>

Ao analisar uma curva do recíproco da permissividade em função da temperatura, observa-se um comportamento linear (tipo Curie-Weiss) a temperaturas superiores a  $T_c$  em materiais que apresentam transição de fase de primeira ou segunda ordem. Já para materiais que apresentam TDF, o comportamento Curie-Weiss só é observado a temperaturas muito superiores à temperatura de máxima constante dielétrica ( $T_m$ ). Além disso, dentro deste intervalo de temperatura, ( $T_m$ ), as suas propriedades físicas são intensificadas.<sup>7,8</sup> A figura 3.3 ilustra o comportamento da polarização e da permissividade em relação à temperatura para os três tipos de transições observadas em materiais ferroelétricos, que são: transição de fase de primeira e segunda ordem (ferroelétricos normais), e transição de fase difusa (ferroelétrico relaxor, que será apresentado na próxima seção).



**Figura 3.3** – Comportamento da permissividade e da polarização em relação à temperatura para as transições de fase de primeira ordem, segunda ordem e difusa.

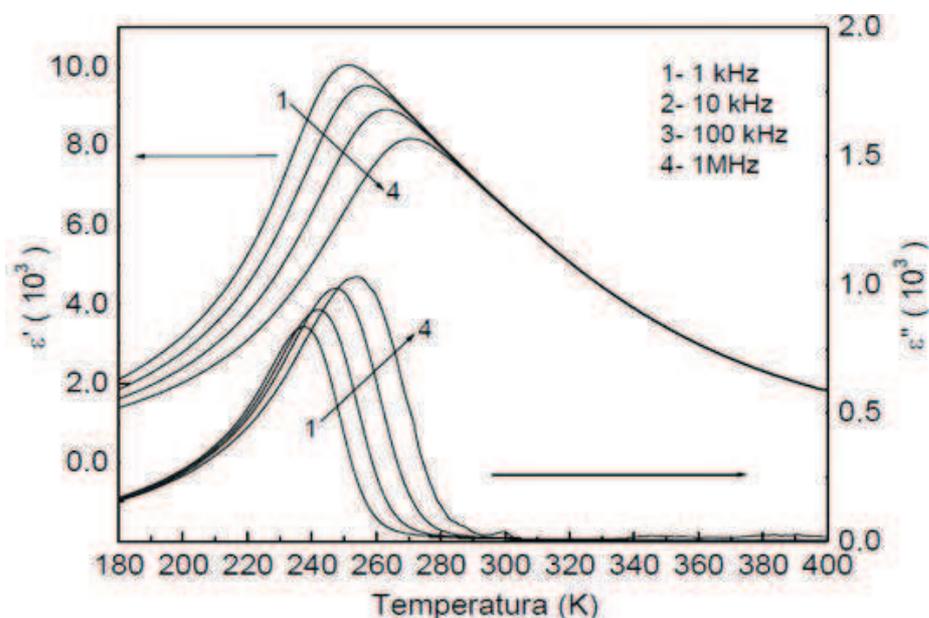
A transição de fase difusa em geral acontece devido a dois tipos de distorções: a distorção de origem eletrostática e a de origem mecânica. A primeira delas é gerada devido a um desbalanço de cargas na rede cristalina, enquanto a outra é atribuída às diferenças entre os raios atômicos dos cátions. Estas duas distorções provocam uma destruição da simetria do cristal que produz dipolos permanentes e aleatórios, frustrando o crescimento de domínios e causando um transição de fase difusa.<sup>7,8,9</sup>

### 3.3.1 Ferroelétricos Normais e Relaxores

Em tópicos anteriores apresentou-se as principais características dos ferroelétricos ditos normais como a temperatura de transição de fase paraelétrica – ferroelétrica ( $T_c$ ), o comportamento da

polarização em relação à temperatura de transição e ainda as transições de fases que esses materiais sofrem, sendo de primeira ou de segunda ordem. No entanto, na década de 1950 Smolenskii<sup>10</sup> apresentou a descoberta de uma nova classe de materiais ferroelétricos, os chamados ferroelétricos relaxores.

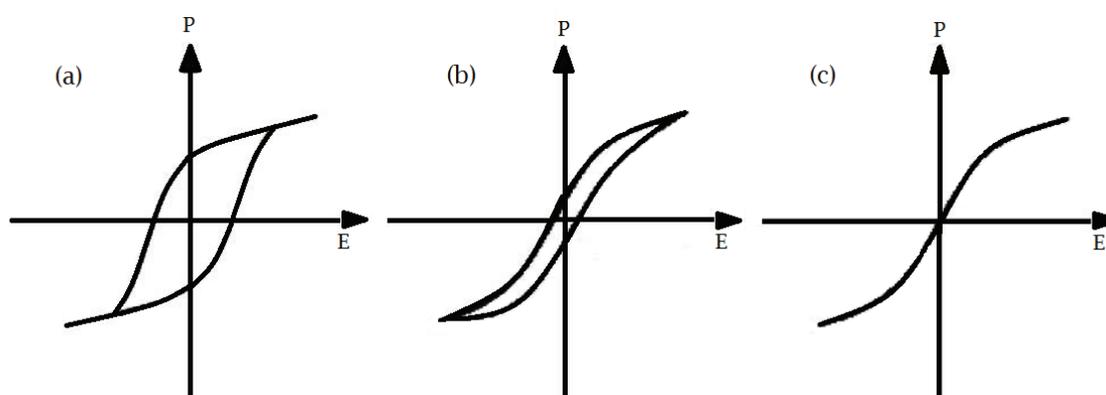
A principal característica desses materiais é que os mesmos apresentam uma transição de fase do tipo difusa, explicada anteriormente.<sup>9</sup> Para os ferroelétricos relaxores a permissividade dielétrica apresenta uma dispersão com a frequência, sendo que essa dispersão ocorre de maneira distinta para as permissividades real e imaginária. No caso da permissividade real a dispersão acontece em temperaturas inferiores a  $T_m$  enquanto para a permissividade imaginária ela é observada para temperaturas acima daquela em que a curva apresenta seu valor máximo ( $T_m$ ). Ocorre também uma diminuição para os valores de permissividade real e um aumento da permissividade imaginária com o aumento da frequência. A figura 3.4 ilustra o comportamento da constante dielétrica real e imaginária para um ferroelétrico tipo relaxor com transição de fase difusa.



**Figura 3.4** – Constante dielétrica real e imaginária em função da temperatura e frequência para ferroelétrico relaxor com transição de fase difusa.<sup>8</sup>

Nos relaxores a polarização remanescente decai suavemente ao longo de uma ampla faixa de temperatura. Além disso, a polarização em função do campo elétrico apresenta características

similares a ferroelétricos normais somente a temperaturas muito inferiores a  $T_m$ . Ou seja, apresentam curvas de histerese típicas nessa região. Com o aumento da temperatura a curva de polarização em função do campo elétrico vai se estreitando e mesmo após a temperatura de transição ( $T_m$ ) é possível verificar uma polarização residual. A figura 3.5 apresenta o comportamento da curva de polarização em função do campo elétrico para um ferroelétrico relaxor a diferentes temperaturas.



**Figura 3.5** – Comportamento da curva de histerese para um material relaxor em diferentes temperaturas. a) Temperatura muito abaixo de  $T_m$ ; b) Temperatura próxima a  $T_m$  e c) Temperatura acima de  $T_m$ .<sup>9</sup>

Os relaxores pertencem a uma variedade de ferroelétricos, não só os que possuem estrutura perovskita (apresentada no capítulo anterior), mas também em materiais com estrutura tungstênio bronze e Aurivillius.<sup>9</sup> Além disso, são caracterizados por apresentarem altos valores de constante dielétrica e também elevados acoplamentos eletromecânicos. A tabela 3.1 apresenta um comparativo entre os ferroelétricos normais e relaxores.

**Tabela 3.1** – Principais diferenças entre ferroelétricos normais e relaxores.<sup>9</sup>

PROPRIEDADE	FERROELÉTRICO NORMAL	FERROELÉTRICO RELAXOR
Dependência Temperatura com a permissividade	Transição de fase de 1 <sup>a</sup> ou 2 <sup>a</sup> ordem no ponto de Curie	Ampla faixa de transição de fase com o máximo em $T_m$
Dependência com a frequência	Muito Fraca	Forte
Comportamento dielétrico na faixa paraelétrica ( $T > T_c$ )	Segue lei de Curie – Weiss ( $T > T_c$ )	Lei de Curie – Weiss ( $T \gg T_m$ )
Polarização remanescente	Forte	Fraca

### 3.3.2 Modelos Para o Comportamento Relaxor

Quando os materiais ferroelétricos relaxores são resfriados, os mesmos sofrem uma transição do estado paraelétrico para um estado ergódico, e então de um estado ergódico para um não-ergódico. O estado ergódico ocorre bem acima de  $T_m$  e é caracterizado pela existência de nanodomínios não correlacionados e distribuídos ao acaso em uma matriz paraelétrica. O estado não-ergódico ocorre na região próxima a  $T_m$  e em geral preserva-se em baixas temperaturas. Nele, os nanodomínios interagem somente em uma escala intermediária sem a formação de domínios ferroelétricos necessários para caracterizar o material como ferroelétrico normal.<sup>9</sup>

A explicação para esse comportamento se baseia na desordem composicional ou frustrações das interações responsáveis pela ferroeletricidade em um ferroelétrico com estrutura perovskita. A existência de íons de diferentes tamanhos e valências e a polarizabilidade nos sítios A e B da rede produzem defeitos dipolares introduzindo um grau de desordem composicional, levando à uma descontinuidade nas interações de longo alcance que levam à formação do estado ferroelétrico. Isto é, essas flutuações conduziram ao surgimento de regiões ferroelétricas com diferentes composições e conseqüentemente diferentes temperaturas de transição associadas às suas características. Entretanto, a presença de impurezas dipolares em determinados sítios da rede pode induzir dipolos de celas unitárias vizinhas e formar nanoregiões polares ou nanodomínios, que apresentam menor simetria estrutural, mas estão imersos em uma matriz não polar, de maior simetria. As nanoregiões acontecem em temperaturas muito superiores a  $T_m$  e à medida que a temperatura diminui essas nanoregiões podem aumentar, mas sem atingir as dimensões suficientes para formar os domínios ferroelétricos característicos dos materiais ferroelétricos normais.<sup>9,11</sup>

Para descrever a dispersão da máxima permissividade, ou constante dielétrica em relação à frequência, costuma-se utilizar a lei de Vogel - Fulcher (VF), apresentada a seguir:

$$f = f_0 \cdot \exp\left[-E_a/K_B (T_m - T_f)\right] \quad (3.29);$$

sendo  $f$  a frequência de medida,  $E_a$  a energia de ativação,  $K_B$  a constante de Boltzmann,  $T_m$  a temperatura de máximo da constante dielétrica (parte real) e  $T_f$  a temperatura de “congelamento” dos dipolos (freezing). O parâmetro  $f_0$  é uma constante e deve apresentar valores próximos da frequência de Debye.<sup>12</sup>

A temperatura de freezing ( $T_f$ ) indica em qual temperatura a mobilidade do vetor polarização em regiões polares tenderiam a um congelamento. A energia de ativação  $E_a$  representa a energia necessária para a ocorrência de flutuações de polarização em uma microrregião polar. Já o fator  $f_0$  indica o limite de maior frequência à qual o material em estudo deixa de responder aos campos aplicados.<sup>12</sup>

## REFERÊNCIAS

1. CALLEN, H. B. *Thermodynamics and an introduction to thermostatistics*. Singapore: John Wiley, 1985. 485 p.
2. XU, Y. *Ferroelectric Materials and Their Applications*. Amsterdam: North-Holland, 1991. 391 p.
3. JONA, F. & SHIRANE, G. *Ferroelectric crystals*. Oxford: Pergamon Press, 1962. 402 p.
4. LINES, M. E. e GLASS, A. M. *Principles and applications of ferroelectrics and related materials*. Oxford: OUP, 2001. 680 p.
5. KITTEL, C. *Introdução à física do estado sólido*. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1978. 598 p.
6. GUARANY, C. A. *Estudo de transições de fases estruturais nos sistemas PZT e PMNPT por espectroscopia no infravermelho e espectroscopia de impedância*. 2009. 150 p. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Estadual “Júlio de Mesquita Filho”. Ilha Solteira, São Paulo.
7. ZHONG, W.; VANDERBILT, D.; RABE, K.M. Phase Transitions in BaTiO<sub>3</sub> from First Principles. *Physical Rev. Lett.*, v. 73, p. 1861 – 1864, 1994.
8. YOU, H. e ZHANG, Q. M. Diffuse x-ray scattering study of lead magnesium niobate single crystals. *Physical Review Letters*, v. 79, p. 3950 – 3953, 1997.
9. CROSS, L. E. Relaxor Ferroelectrics. *Ferroelectrics*, v. 76, p. 241 – 267, 1987.
10. SMOLENSKII, G.; AGRANVSKAYA, A. Dielectric Polarization and losses of some complex compounds. *Soviet Physics-Technical Physics*. v. 3, p. 1380-1382, 1958.
11. SANTOS, I. A.; ARANTES, V. L.; GARCIA, D.; EIRAS, J. A. Transição de fase difusa e propriedades dielétricas de cerâmicas ferroelétricas de (Pb, Ba)Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. *Materials Research*, v. 5, p. 13 – 19, 2002.
12. PIRC, R. e BLINC, R. Vogel-Fulcher freezing in relaxor ferroelectrics. *Phys. Rev. B*. v. 76, p. 1 – 3, 2007.

# CAPÍTULO 4

## PRECURSORES

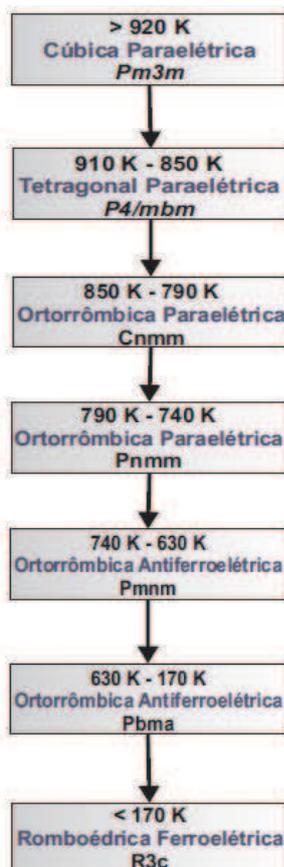
Para que o sistema estudado neste trabalho pudesse ser entendido e avaliado da melhor maneira possível, é indispensável que as particularidades de seus constituintes sejam apresentadas e discutidas. Assim, esse capítulo discutirá de forma sucinta, as características dos precursores que constituem o composto aqui estudado e apresentará também uma breve revisão da literatura do sistema de estudo deste trabalho, ou seja, o  $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Na}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{Nb}_x\text{O}_3$ .

### 4.1 O PRECURSOR NIOBATO DE SÓDIO – $\text{NaNbO}_3$ (NN)

O Niobato de Sódio foi reportado pela primeira vez pelo físico L. Eric Cross<sup>1</sup> e, a princípio, foi classificado como um material ferroelétrico, não somente por Cross, mas também por B. Matthias<sup>2</sup>. Contudo, pesquisas posteriores, de P. Vousden<sup>3</sup>, mostraram que havia deslocamentos anti-polares do nióbio em diversas celas unitárias na rede do  $\text{NaNbO}_3$ . Assim, concluiu-se que o Niobato de Sódio era, na verdade, antiferroelétrico. Entretanto, alguns trabalhos encontrados na literatura afirmam que é possível encontrar  $\text{NaNbO}_3$  ferroelétrico à temperatura ambiente, quando da aplicação de um campo elétrico externo ou por meio da dopagem do NN. Isto é, ao se aplicar um campo elétrico ou adicionar outro composto ao NN, o mesmo facilmente passa a ser ferroelétrico à temperatura ambiente.<sup>4</sup>

Como citado anteriormente, NN possui estrutura perovskita, com alta constante dielétrica, grande acoplamento eletromecânico e alta polarização.<sup>5</sup> Suas propriedades piroelétricas, e principalmente piezoelétricas são as mais destacadas entre os trabalhos recentemente publicados. Outra aplicação muito citada é a de armazenamento de dados ópticos de alta densidade onde destacam suas excelentes propriedades ópticas não lineares.<sup>6</sup>

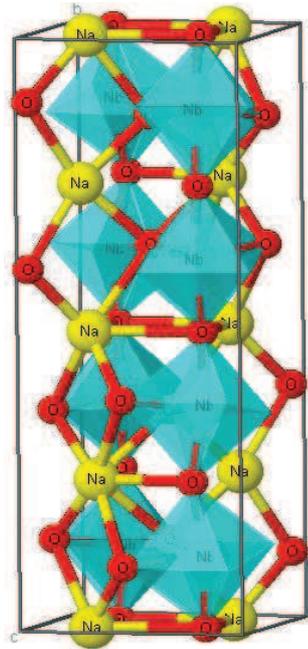
Entretanto, o que mais chama a atenção a respeito do  $\text{NaNbO}_3$  são as suas sucessivas transições estruturais. Ou melhor, o NN é o material que mais possui transições polimórficas dentre todos os compostos com estrutura perovskita.<sup>6</sup> A figura 4.1 apresenta um diagrama, de forma resumida, essas transições.



**Figura 4.1** – Características estruturais das diversas fases de  $\text{NaNbO}_3$ .<sup>4</sup>

Como pode ser observado no diagrama da figura 4.1, acima de 920 K o NN apresenta simetria cúbica, passando para simetria tetragonal se resfriado até 850 K. Já, entre 850 K até 170 K, o que se observa são sucessivas transições, todas com a manutenção da simetria ortorrômica. Finalmente, ao ser resfriado abaixo de 170 K, o NN apresenta estrutura do tipo romboédrica. É possível observar também que NN sofre diferentes transições entre a fase paraelétrica, antiferroelétrica e ferroelétrica. Contudo, K. Konieczny<sup>4</sup> reporta que há coexistência da fase ferroelétrica e antiferroelétrica entre a temperatura ambiente até 550 K. Já, Tyunina & Levoska<sup>7</sup> afirmam que essa coexistência se estende desde 200 K até 610 K. A figura 4.2 ilustra a cela unitária do  $\text{NaNbO}_3$ , a temperatura ambiente, com estrutura ortorrômica e grupo espacial *Pbma*.

Uma possível explicação para que essas sucessivas transições ocorram é dada devido ao deslocamento do Nb do centro de simetria do octaedro formado pelos oxigênios que o coordenam. Outra justificativa para tais transições se baseia na inclinação sofrida pelos octaedros. Ou seja, os octaedros se comportam como corpos rígidos ligados uns aos outros por seus vértices. O átomo localizado nos interstícios dos octaedros deve ser pequeno o suficiente para permitir a inclinação desse octaedro, como é o caso do sódio.<sup>9</sup>



**Figura 4.2** – Cella unitária do  $\text{NaNbO}_3$ , a temperatura ambiente, com estrutura ortorrômbica e grupo espacial  $Pbma$ .<sup>8</sup>

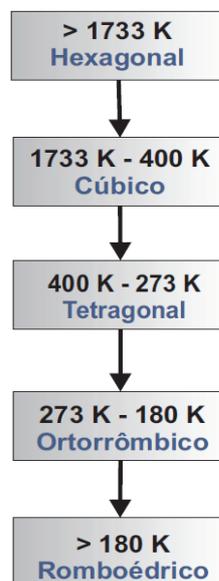
Em relação às rotas de síntese do niobato de sódio, poucos reportam sua obtenção via moagem em altas energias seguida por tratamentos térmicos. Contudo, quase todos os trabalhos publicados utilizam o pentóxido de nióbio  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e o carbonato de sódio  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  como precursores para a síntese. E, além disso, há na literatura vários trabalhos publicados que utilizam  $\text{NaNbO}_3$  em conjunto com outros sistemas a fim de melhorar suas propriedades. Um desses sistemas é o Titanato de Bário ( $\text{BaTiO}_3$ ), que é uma ótima alternativa para a formação de um sistema em conjunto com  $\text{NaNbO}_3$ , pois é um material que apresenta estrutura perovskita e é um ferroelétrico livre de metais pesados. Por essa razão, o  $\text{BaTiO}_3$  é o outro precursor deste trabalho e será apresentado com mais detalhes a seguir.

#### 4.2 O PRECURSOR TITANATO DE BÁRIO – $\text{BaTiO}_3$ (BT)

O Titanato de Bário é um dos materiais dielétricos mais pesquisados pela comunidade científica e é o mais estudado entre todos aqueles ferroelétricos livres de metais pesados, como chumbo (Pb) ou Bismuto (Bi). Isso se deve ao fato de que o BT é um ferroelétrico normal, que se destaca atualmente por sua alta constante dielétrica, baixa perda dielétrica e ótimas propriedades piroelétricas.<sup>5,10</sup> Possui aplicações em dispositivos eletrônicos, atuando como capacitor, atuador, memórias DRAMs (“dynamic random access memories”),

transdutor piezoelétrico, além de dispositivos eletro-ópticos, semicondutores e eletrocalóricos.<sup>10</sup>

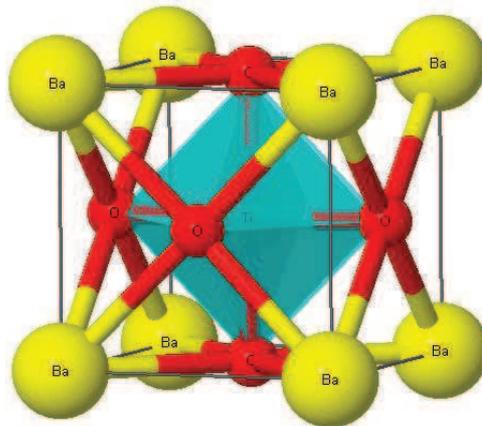
A cerâmica piezoelétrica de Titanato de Bário foi a primeira a ser desenvolvida e utilizada em grande escala.<sup>5</sup> Suas propriedades ferroelétricas e piezoelétricas foram reportadas pela primeira vez em 1947 por S. Robert<sup>11</sup> e também por Matthias & Hippel<sup>12</sup>. A forma mais comum de obtenção do composto  $\text{BaTiO}_3$  se dá por meio da reação de estado sólido dos precursores  $\text{BaCO}_3$  e  $\text{TiO}_2$ , no polimorfo rutilo. São muitas as rotas de síntese do BT. Contudo, é comum encontrar na literatura trabalhos que fazem uso da moagem em altas e baixas energias, somada a tratamentos térmicos. Em 2001, V. Berbenni e colaboradores<sup>13</sup> publicaram um trabalho sobre a influência da técnica de moagem em altas energias para a obtenção de Titanato de Bário. Os mesmos afirmaram que a técnica de moagem em altas energias em conjunto com tratamentos térmicos é a mais indicada para a obtenção do  $\text{BaTiO}_3$  sem a presença de outras fases, como a  $\text{Ba}_2\text{TiO}_4$  e  $\text{BaTi}_3\text{O}_7$ , comumente obtidas em conjunto com BT, via reação de estado sólido. Já, M. Alves e colaboradores<sup>14</sup> reportaram a obtenção de BT em escala nanométrica via moagem de alta energia e sinterização “Spark Plasma”. Esses autores observaram uma polarização de saturação próxima à dos monocristais de BT. Sabe-se também que o Titanato de Bário tem seu ponto de fusão em 1898 K, e que estudos acerca da estrutura deste material mostram que o mesmo apresenta diferentes simetrias, isto é, apresenta diferentes transições de fase estruturais com a variação da temperatura. A forma hexagonal é observada acima de 1733 K e abaixo dessa temperatura, o BT apresenta diferentes distorções quando resfriado. A figura 4.3 ilustra um diagrama com as diferentes transições do Titanato de Bário.



**Figura 4.3** – Simetrias apresentadas por  $\text{BaTiO}_3$  quando submetido ao resfriamento.<sup>5</sup>

A temperatura de Curie para o  $\text{BaTiO}_3$  se dá próximo a 400 K. Nessa faixa de temperatura a célula unitária sofre uma distorção, os íons  $\text{Ti}^{4+}$  ocupam posições fora do centro de simetria que resultam na mudança da estrutura cristalina de cúbica para tetragonal. Pode-se dizer que a forma ferroelétrica (tetragonal – grupo espacial  $P4mm$ ) do  $\text{BaTiO}_3$  é estável entre 278 K e 390 K. Ao diminuir ainda mais a temperatura até atingir 273 K, novamente ocorre uma distorção, mas desta vez se trata de uma mudança na estrutura cristalina, passando de tetragonal para ortorrômbica. Quando BT é submetido a uma temperatura de 180 K ou menos, esse assume a simetria romboedral.<sup>5</sup> A figura 4.4 ilustra a cela unitária do BT, a temperatura ambiente, com simetria tetragonal e grupo espacial  $P4mm$ .

Para monocristais de Titanato de Bário Takeuchi e colaboradores<sup>15</sup> propuseram que o mesmo era constituído de um núcleo tetragonal recoberto por uma camada externa cúbica. Por outro lado, Wada e colaboradores<sup>16</sup> reportaram que monocristais de Titanato de Bário, a temperatura ambiente, podem ter sua estrutura modificada de tetragonal para monoclínica sob a aplicação de um campo elétrico de 10 kV/cm e subsequentemente, para a estrutura romboedral para um campo elétrico de 30 kV/cm. Essa desestabilização da fase tetragonal foi atribuída à existência de um campo de despolarização que ocorre para compensar possíveis cargas superficiais.



**Figura 4.4** – Cella unitária do  $\text{BaTiO}_3$ , a temperatura ambiente, com simetria tetragonal e grupo espacial  $P4mm$ .<sup>5</sup>

Além disso, são inúmeros os trabalhos publicados que utilizam  $\text{BaTiO}_3$  em conjunto com outros sistemas. No entanto, alguns desses sistemas adicionais não são ambientalmente amigáveis, como no caso do  $\text{PbTiO}_3$  e  $\text{BiFeO}_3$ , por exemplo. Por outro lado, são poucos os trabalhos encontrados na literatura para o composto  $\text{BaTiO}_3\text{-NaNbO}_3$ . Portanto, munida destas informações a respeito do BT e do NN apresenta-se a seguir uma revisão bibliográfica do composto  $\text{BaTiO}_3\text{-NaNbO}_3$ , que é o objeto de estudo deste trabalho.

### 4.3 A SOLUÇÃO SÓLIDA DE TITANATO NIOBATO DE BÁRIO SÓDIO - $Ba_{(1-x)}Na_xTi_{(1-x)}Nb_xO_3$

O sistema  $(1-x)BaTiO_3 - (x)NaNbO_3$  ou  $Ba_{(1-x)}Na_xTi_{(1-x)}Nb_xO_3$ , também chamado de BTNN1-x / x atrai a atenção dos pesquisadores por ser uma alternativa aos compostos cerâmicos à base de metais pesados, principalmente àqueles a base de chumbo como as soluções sólidas de PZT. O BTNN é um composto que se encaixa na classe dos chamados “lead – free”, com estrutura perovskita e tem apresentado bons resultados, mostrando que as cerâmicas de BTNN são substitutos à altura das cerâmicas à base de metais pesados. Em geral, os trabalhos publicados sobre o sistema BTNN exploram suas propriedades dielétricas e observou-se que esse sistema apresenta algumas particularidades, sendo ferroelétrico normal e também ferroelétrico relaxor, dependendo do valor de x na solução sólida.

Um dos primeiros trabalhos publicados a respeito desse composto data de 1978, em que I. P. Raevskii e colaboradores,<sup>17</sup> afirmaram que esse sistema tem ótima aplicação como capacitor. Eles reportaram que a solubilidade de  $NaNbO_3$  em  $BaTiO_3$  não era superior a 1 mol.% e que acima dessa porcentagem há início da formação de uma segunda fase, que é a  $BaNb_2O_6$ .

Já, trabalhos mais recentes publicados por H. Khemakhem e colaboradores<sup>18,19</sup> em 2000 e 2001 exploram as propriedades dielétricas de BTNN para diferentes valores de x. Estes autores produziram cerâmicas com os precursores  $BaCO_3$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $TiO_2$  e  $Nb_2O_5$ , com calcinação à 1420 K por 15 h e sinterização à 1470 – 1670 K por 3 h em atmosfera de oxigênio. Por meio de medidas de constante dielétrica, eles observaram que para valores de x entre 0 e 0.075 as amostras apresentaram características ferroelétricas normais. No entanto, quando x se encontrava em um intervalo acima de 0.075 e abaixo de 0.55, as medidas de constante dielétrica apresentaram dispersão com a frequência, indicando que essas amostras são ferroelétricas do tipo relaxoras. Acima de  $x = 0.55$ , novamente obtiveram medidas características de sistemas ferroelétricos normais. Os autores perceberam também que a temperatura de máxima constante dielétrica,  $T_m$ , diminuía para baixos valores de x, com mínimo em  $x = 0.30$ , e após esse valor,  $T_m$  aumentava com o aumento de x. Além disso, o composto com maior constante dielétrica observado foi o com  $x = 0.90$ , sendo  $\epsilon'_{max} = 9500$  em 1 kHz, a uma temperatura não informada. Por apresentar o melhor valor para a constante dielétrica, a amostra de composição  $Ba_{0.10}Na_{0.90}Ti_{0.10}Nb_{0.90}O_3$  (BTNN10/90), teve suas propriedades piroelétricas e piezoelétricas testadas, resultando em valores de 250 nC/cm<sup>2</sup>K à 500 K para o coeficiente piroelétrico, e 70 pm/V em 490 K para o coeficiente piezoelétrico

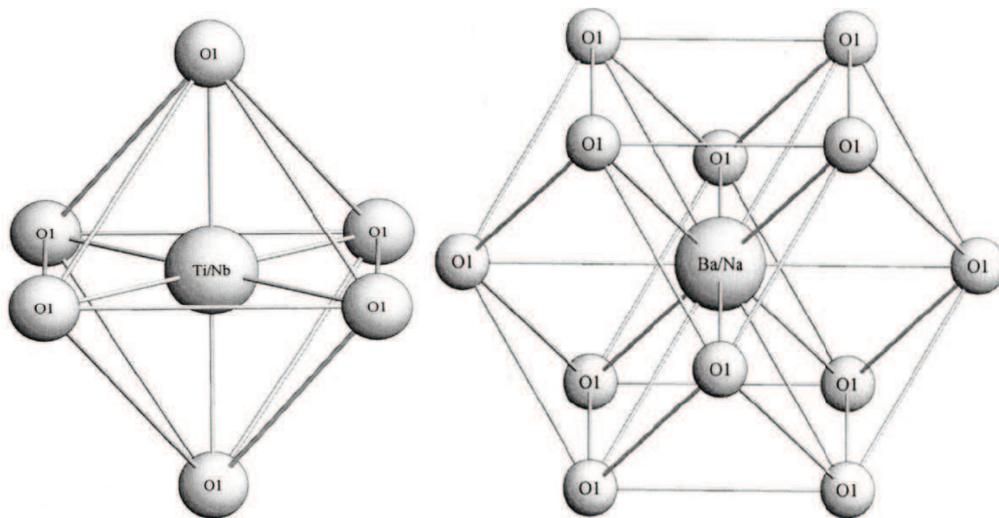
$d_{31}$ . Ao final, os autores concluíram também que, para valores pequenos de  $x$ , o sistema BTNN apresenta estrutura perovskita e simetria tetragonal.

Como observado pelos autores dos artigos anteriores, o composto  $Ba_{(1-x)}Na_xTi_{(1-x)}Nb_xO_3$  para  $x = 0.30$  apresenta o menor valor para  $T_c$  quando comparado com os demais valores para  $x$ . Por esse motivo, na tentativa de entender melhor esse composto, em 2003 S. Khemakhem e colaboradores<sup>20</sup> focaram seu trabalho somente no sistema BTNN70/30. A cerâmica de  $Ba_{0.70}Na_{0.30}Ti_{0.70}Nb_{0.30}O_3$  foi produzida a partir dos precursores  $BaCO_3$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $TiO_2$  e  $Nb_2O_5$ , em 15 h de calcinação à 1420 K e 3 h de sinterização à 1500 K. Ambos os tratamentos térmicos foram realizados em atmosfera de oxigênio. Os autores observaram que a transição ferroelétrica - paraelétrica se dá em aproximadamente 160 K. Já, as medidas de constante dielétrica são típicas de um sistema ferroelétrico relaxor. Além disso, o difratograma de raios X desse trabalho passou pelo processo de refinamento Rietveld, utilizando o programa FULLPROF, em que concluiu-se que o sistema BTNN70/30 possui simetria cúbica a temperatura ambiente.

F. Bahri e colaboradores,<sup>21</sup> em 2003, também focaram seu trabalho no composto BTNN70/30 a fim de entender o comportamento relaxor do mesmo. Contudo, investigaram também as propriedades ferroelétricas do composto BTNN30/70 a fim de comparar os dois sistemas. As cerâmicas de  $Ba_{(1-x)}Na_xTi_{(1-x)}Nb_xO_3$ , para  $x = 0.30$  e  $x = 0.70$ , foram obtidas a partir dos precursores  $BaCO_3$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $TiO_2$  e  $Nb_2O_5$ , misturados por 1 h e sinterizados por 3 h a 1573 K para  $x = 0.30$  e 1523 K para  $x = 0.70$ . Das medidas dielétricas, notaram que o BTNN30/70 apresentou um máximo em 380 K, com a constante dielétrica alcançando 3700 para 0.1 kHz. Os autores utilizaram a relação de Vogel – Fulcher, apresentada no capítulo anterior, para a caracterização da resposta dielétrica do BTNN70/30 com a frequência, e obtiveram uma temperatura freezing,  $T_f$ , para 93.4 K e uma energia de ativação  $E_a$  de 0.0094 eV. Os autores atribuíram o comportamento ferroelétrico relaxor desse composto a ocupação simultânea de dois sítios, com números de coordenação 12 (icosaedro) e 6 (octaedro), pelos cátions  $Ba^{2+}$  e/ou  $Na^{1+}$  e pelos cátions  $Ti^{4+}$  e/ou  $Nb^{5+}$ , respectivamente (figura 4.5).

No ano seguinte, em 2004, H. Abdelkefi e colaboradores<sup>22</sup> sintetizaram as cerâmicas de BTNN a partir dos precursores  $BaCO_3$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $TiO_2$  e  $Nb_2O_5$ , em 15 horas de calcinação à 1423 K e 2 h de sinterização de 1473 – 1573 K. A temperatura de sinterização variou em relação ao valor assumido para  $x$ , sendo a temperatura mais alta para os menores valores de  $x$ . Estes autores observaram que a constante dielétrica para  $x = 0.40$  atingiu valores próximos de 4000, com características de um ferroelétrico relaxor, e da relação de Vogel-Fulcher para essa composição, obtiveram  $E_a = 0.10$  eV, mas não informaram a temperatura de freezing,  $T_f$ . Para

$x = 0.025$  e  $x = 0.70$ , os valores de máxima constante dielétrica foram 6000 e 4000, respectivamente, ambas em 330 K. Já, em 2007, novamente H. Abdelkefi e colaboradores<sup>23</sup> publicaram um novo trabalho, porém dessa vez focando somente o composto  $Ba_{(1-x)}Na_xTi_{(1-x)}Nb_xO_3$  com  $x = 0.70$ . O mesmo foi sintetizado com os precursores  $BaCO_3$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $TiO_2$  e  $Nb_2O_5$  em 15 h de calcinação à 1423 K e 3 h de sinterização à 1523 K. A polarização remanescente ( $P_r$ ) e o campo coercitivo ( $E_c$ ) observado à temperatura ambiente, foram de  $1.5 \mu C/cm^2$  e 5 kV/cm, respectivamente. O coeficiente piezoelétrico,  $d_{31}$ , atingiu o valor de 40 pm/V a 175 K e diminuiu a zero próximo à temperatura de Curie ( $\approx 285$  K). Para a medida de corrente piroelétrica, reportou-se que a mesma atinge valores próximos a 1.8 nA a 285 K, e o coeficiente piroelétrico (ou eletrocalórico) observado foi de  $150 nC/cm^2K$ , também a 285 K. Por fim, os autores destacam que esses resultados são os melhores já observados em relação aos demais sistemas BTNN, sendo inferiores apenas ao sistema BTNN10/90. No ano seguinte, H. Abdelkefi e colaboradores<sup>24</sup> apresentaram um estudo sobre difração de raios X no sistema  $Ba_{(1-x)}Na_xTi_{(1-x)}Nb_xO_3$ , para  $x = 0.015$ , 0.40 e 0.70. Essas três composições foram submetidas ao refinamento Rietveld, com o uso do programa JANA, e os autores concluíram que o sistema BTNN possui uma estrutura cristalina do tipo tetragonal para  $x = 0.015$  e cúbica para  $x = 0.40$  e 0.70.



**Figura 4.5** – Representação das ligações do Ti/Nb e O (octaedro), e de Ba/Na e O (icosaedro), para o sistema  $Ba_{0.70}Na_{0.30}Ti_{0.70}Nb_{0.30}O_3$ , com simetria cúbica.<sup>20</sup>

Recentemente, S. Xie e colaboradores<sup>25</sup> investigaram as propriedades estruturais e elétricas de compostos BTNN com  $x = 0.96$ , 0.94, 0.92, 0.90, 0.88, 0.86 e 0.84. Para a síntese dos compostos os autores partiram dos precursores  $Na_2CO_3$  e  $Nb_2O_5$  para a formação de  $NaNbO_3$  e então misturaram ao  $BaTiO_3$  e submeteram o pó resultante a moagem. Após esse

processo, os autores produziram pastilhas que foram sinterizadas em 1523 K, sem informar por quanto tempo e em qual atmosfera a sinterização foi realizada. Os resultados obtidos para os difratogramas de raios X indicaram que para  $x \geq 0.92$  o sistema é ortorrômbico e que para  $x < 0.90$  é tetragonal. Contudo, para  $0.90 \leq x < 0.92$ , os mesmos afirmaram que há coexistência das simetrias ortorrômbica e tetragonal. Além disso, o composto BTNN10/90 apresentou os melhores resultados quando comparado aos outros sistemas com diferentes valores de  $x$ , que foram: densidade relativa de 90 %, coeficiente piezoelétrico  $d_{33} = 120$  pm/V, polarização remanescente ( $P_r$ )  $10.7 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  e campo coercitivo ( $E_c$ ) 1.8 kV/mm.

Outros dois trabalhos também publicados recentemente tem como único autor W. Bak.<sup>26,27</sup> Nestes trabalhos, Bak estuda as características relaxoras do composto  $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Na}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{Nb}_x\text{O}_3$  para  $x = 0.30$  e  $0.40$ ,<sup>26</sup> e também faz uma caracterização do sistema BTNN35/65.<sup>27</sup> As três diferentes composições foram sinterizadas a 1573 K, e o autor não informou por quanto tempo e em que atmosfera essa sinterização foi realizada. Para as cerâmicas BTNN60/40 e 70/30 a energia de ativação,  $E_a$ , encontrada foi de 0.48 eV e 0.79 eV, respectivamente.<sup>26</sup> Já as propriedades dielétricas do sistema BTNN 35/65 mostraram que até aproximadamente 200 K não há dispersão com a frequência. Contudo, acima de 280 K há dependência da constante dielétrica com a frequência, ou seja, características de um ferroelétrico relaxor, o que o autor atribui à falta de homogeneidade da amostra.<sup>27</sup>

Exatamente um ano depois, W. Bak apresenta novamente seus estudos, desta vez para o sistema BTNN68/32<sup>28</sup> e com o auxílio de colaboradores pesquisando o composto BTNN96/04.<sup>29</sup> Ambas as cerâmicas foram produzidas a partir dos precursores  $\text{BaC}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , submetidos a moagem em um moinho de bolas por 2 h e posteriormente calcinadas por 15 h, a 1320 K, para  $x = 0.32$ , e 1340 K, para  $x = 0.04$ . Depois de prensar o pó calcinado as amostras foram sinterizadas em 1420 K e 1460 K, respectivamente. Para a amostra BTNN68/32, os autores observaram um sistema relaxor com  $T_m$  em aproximadamente 150 K. Já para a amostra de BTNN 96/04 a temperatura de Curie foi observada em 220 K.

Todos os artigos apresentados anteriormente estudaram as propriedades dielétricas e ferroelétricas do sistema BTNN em cerâmicas na forma de pastilhas. Contudo, S-T. Zhang e colaboradores,<sup>30</sup> investigaram o sistema  $(1-x)\text{BaTiO}_3 - (x)\text{NaNbO}_3$  ( $x = 0.025, 0.050$  e  $0.075$ ), na forma de filme fino. Os precursores  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  foram moídos em um moinho de bolas por 24 h e então sinterizados a 1723 K por um pouco mais de 3 h em atmosfera livre. Os filmes foram fabricados em substratos de Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si à 973 K pelo método de deposição por laser pulsante. Esses filmes apresentaram espessura de 360, 370 e

350 nm, e uma polarização remanescente ( $P_r$ ), à temperatura ambiente, de  $4.1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,  $2.7 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  e  $0.6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , para  $x = 0.025$ ,  $0.050$  e  $0.075$ , respectivamente. Essa diminuição da polarização remanescente em relação ao aumento de  $x$  é atribuída à transição gradual de um ferroelétrico normal para um ferroelétrico relaxor. Contudo, as medidas de constante dielétrica para as três composições não apresentaram variações significativas.

A revisão bibliográfica apresentada revela claramente que não são muitos os trabalhos publicados na literatura a respeito do composto BTNN. Constatou-se que não há uma análise dielétrica e ferroelétrica completa deste sistema. De fato, quando se analisa a tabela 4.1, que apresenta um resumo com os parâmetros obtidos na literatura referentes às soluções sólidas de  $(1-x)\text{BaTiO}_3 - (x)\text{NaNbO}_3$ , nota-se que muitos parâmetros físicos importantes ainda precisam ser determinados para os diferentes valores de  $x$ . A primeira coluna é referente à amostra estudada em diferentes composições, seguida por: temperatura de sinterização ( $T_s$ ), temperatura de Curie ( $T_c$ ), temperatura de máxima constante dielétrica ( $T_m$ ) e máxima constante dielétrica ( $\epsilon'_{\text{máx.}}$ ), polarização remanescente ( $P_r$ ), campo coercitivo ( $E_c$ ), coeficientes piezoelétricos ( $d_{31}$  e  $d_{33}$ ), corrente piroelétrica ( $i$ ), coeficiente piroelétrico (ou eletrocalórico) ( $p$ ), densidade relativa ( $\rho$ ), grupo espacial a temperatura ambiente, tipo de ferroeletricidade (FE) à temperatura ambiente e as referências utilizadas (Ref.).

**Tabela 4.1** – Dados obtidos da literatura referente às soluções sólidas de  $(1-x)\text{BaTiO}_3 - (x)\text{NaNbO}_3$ .

Amostra x (%)	$T_s$ (K)	$T_c$ (K)	$T_m$ (K)	$\epsilon'_{\text{máx}}$	$P_r$ ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	$E_c$ (kV/cm)	$d_{33}, d_{31}$ (pm/V)	i (nA)	p (nC/cm <sup>2</sup> K)	$\rho$ (%)	Simetria (300 K)	FE	Re f.
1.5	1718									95.18	Tetragonal	Normal	24
2.5	1673	340		6000								Normal	18
2.5	1673	332		5800								Normal	21
2.5	1573	330		5900								Normal	22
2.5	1723			550	4.1							Normal	30
4	1460	220		1800								Normal	29
5	1723			530	2.7							Normal	30
7.5	1623		150	5500						95.23	Tetragonal	Relaxor	24
7.5	1723			540	0.6							Relaxor	30
30			150	3500								Relaxor	18
30	1553		160	3500							Cúbica	Relaxor	20
30			130	3300								Relaxor	21
30	1573		170	2100								Relaxor	26
32	1420		150	2300								Relaxor	28
40			180	3800								Relaxor	22
40	1493									95.41	Cúbica	Relaxor	24
40	1573		180	1800								Relaxor	26
55	1543		210	3300						95.88		Relaxor	24
65	1573	220	400									Ambos	27
70		390		3700								Normal	21
70		330		4000								Normal	22
70	1523	300		4000	1.5	5	>2	1.8	150		Cúbica	Normal	23
70										96.03	Cúbica	Normal	24
84							110			85	Tetragonal	Normal	25
86							115			87	Tetragonal	Normal	25
88	1523						118			88	Tetragonal	Normal	25
90	1523				10.7	18	120			90	Tetra./Orto.	Normal	25
90	1473	500		5000			30.8		240	88	Normal	Normal	18

90	1473	500	9500	35	2	240	90	Normal	19
92				55			86	Ortorrômbico	25
94				38			85	Ortorrômbico	25
96				30			85	Ortorrômbico	25

## REFERÊNCIAS

1. CROSS L. E. FERROELECTRICITY: The Early Years. *Ferroelectricity Newsletter*, v. 2, p. 5 – 9, 1994.
2. MATTHIAS, B. T. New ferroelectric crystal. *Physical Review*, v. 75, p. 1771, 1949.
3. VOUSDEN, P. The structure of ferroelectric sodium niobate at room temperature. *Acta Crystallographica*, v. 4, p. 545 – 551, 1951.
4. KONIECZNY, K. Pyroelectric and dielectric study of  $\text{NaNbO}_3$  single crystals. *Mat. Science and Eng.*, v. B60, p. 124 – 127, 1999.
5. JAFFE, B.; COOK JR, W. R.; JAFFE H. *Piezoelectric Ceramics*. London: Academic Press, 1971. 317 p.
6. MISHRA, K. K.; SIVASUBRAMANIAN, V.; ARORA, A. K. Low-temperature Raman spectroscopic studies in  $\text{NaNbO}_3$ . *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 42, p. 517 – 521, 2011.
7. TYUNINA, M.; LEVOSKA, J. Unstable state in epitaxial films of sodium niobate. *Applied Physics Letters*, v. 95, p. 102903 1 – 3, 2009.
8. KUROIWA, Y.; AOYAGI, S.; SAWADA, A.; IKAWA, H.; YAMASHITA, I.; INOUE, N.; ATAKE, T. Structural study of perovskite-type fine particles by synchrotron radiation powder diffraction. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 69, p. 933 – 938, 2003.
9. MEGAW, H. D. The seven phases of sodium niobate. *Ferroelectrics*, v. 7, p. 87 – 89, 1974.
10. FANG, C.; ZHOU, D.; GONG, S. Core-shell structure and size effect in barium titanate nanoparticle. *Physica B*, v. 406, p. 1317 – 1322, 2011.
11. ROBERTS, S. Dielectric and Piezoelectric Properties of Barium Titanate. *Physical Review*, v. 71, p. 890 – 895, 1947.
12. MATTHIAS, B.; HIPPEL, V. Structure, Electrical and Optical Properties of Barium Titanate. *Physical Review*, v. 73, p. 268, 1947.
13. BERBENNI V.; MARINI, A.; BRUNI, G. Effect of mechanical milling on solid state formation of  $\text{BaTiO}_3$  from  $\text{BaCO}_3$  –  $\text{TiO}_2$  (rutile) mixtures. *Thermochimica Acta*, v. 372, p. 151 – 158, 2001.

14. ALVES, M. F. S.; GOTARDO, R. A. M.; CÓTICA, L. F.; SANTOS, I. A.; NASCIMENTO, W. J.; GARCIA, D.; EIRAS, J. A. High-dense nanostructure BaTiO<sub>3</sub> ceramics obtained under extreme conditions. *Scripta Materialia*, In press, Accepted Manuscript. 2012.
15. TAKEUCHI, T.; TABUCHI, M.; ADO, K.; HONJO, K.; NAKAMURA, O.; KAGEYAMA, H.; SUYAMA, Y.; OHTORI, N.; NAGASAWA, M. Grain-size dependence of dielectric properties of ultrafine BaTiO<sub>3</sub> prepared by a sol-crystal method. *J. Mater. Sci.*, v. 32, p. 1259 – 1270, 1994.
16. WADA, S.; SUZUKI, S.; NOMA, T.; SUZUKI, T.; OSADA, M.; KAKIHANA, M.; PARK, S.E.; CROSS, L.E.; SHROUT, T.R. Enhanced piezoelectric property of barium titanate single crystals with engineered domain configurations. *J. Appl. Phys.*, v. 38, p. 5505 – 5511, 1999.
17. RAEVSKII, I. P.; PROSKURYAKOVA, L. M.; REZNICHENKO, L. A.; ZVORYKINA, E. K.; SHILKINA, L. A. Obtaining solid solutions in the NaNbO<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub> system and investigation of its properties. *Russian Physics Journal*, v. 21, p. 259 – 261, 1978.
18. KHEMAKHEM, H.; SIMON, A.; VON DER MÜHLL, R.; RAVEZ, J. Relaxor or classical ferroelectric behavior in ceramics with composition Ba<sub>1-x</sub>Na<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>O<sub>3</sub>. *J. Phys.: Condens. Matter*, v. 12, p. 5951 – 5959, 2000.
19. VON DER MÜHLL, R.; SIMON, A.; KHEMAKHEM, H.; RAVEZ, J. Pyroelectric and piezoelectric properties of new lead-free ceramics with composition Ba<sub>1-x</sub>Na<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>O<sub>3</sub>. *Ann. Chim. Sci. Mat.*, v. 26, p. 127 – 130, 2001.
20. KHEMAKHEM, S.; YAHYAOU, S.; BEN HASSEN, R.; KHEMAKHEM, H.; BEN SALAH, A. Crystal structure and electrical behavior of the new ceramic Ba<sub>0.7</sub>Na<sub>0.3</sub>Ti<sub>0.7</sub>Nb<sub>0.3</sub>O<sub>3</sub>. *Solid State Sciences*, v. 5, p. 367 – 371, 2003.
21. BAHRI, F.; KHEMAKHEM, H.; GARGOURI, M.; SIMON, A.; VON DER MÜHLL, R.; RAVEZ, J. Dielectric and Raman studies on the solid solution (1-x)BaTiO<sub>3</sub>-(x)NaNbO<sub>3</sub> ceramics. *Solid State Sciences*, v. 5, p. 1229 – 1234, 2003.
22. ABDELKEFI, H.; KHEMAKHEM, H.; VÉLU, G.; CARRU, J. C.; VON DER MÜHLL, R. Dielectric properties of ferroelectric ceramics derived from the system BaTiO<sub>3</sub> – NaNbO<sub>3</sub>-based solid solutions. *Solid State Sciences*, v. 6, p. 1347 – 1351, 2004.
23. ABDELKEFI, H.; KHEMAKHEM, H.; SIMON, A.; MAGLIONE, M. Piezoelectric, pyroelectric, dielectric and ferroelectric properties of Ba<sub>0.3</sub>Na<sub>0.7</sub>Ti<sub>0.3</sub>Nb<sub>0.7</sub>O<sub>3</sub>. *Journal of App. Phys.*, v. 102, p. 114106 1 – 6, 2007.
24. ABDELKEFI, H.; KHEMAKHEM, H.; SIMON, A.; DARRIET, J.; X-ray diffraction study of Ba<sub>0.985</sub>Na<sub>0.015</sub>Ti<sub>0.985</sub>Nb<sub>0.015</sub>O<sub>3</sub>, Ba<sub>0.6</sub>Na<sub>0.4</sub>Ti<sub>0.6</sub>Nb<sub>0.4</sub>O<sub>3</sub> and Ba<sub>0.3</sub>Na<sub>0.7</sub>Ti<sub>0.3</sub>Nb<sub>0.7</sub>O<sub>3</sub> compositions. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 463, p. 423 – 427, 2008.

25. XIE, S.; ZHU, K.; QIU, J.; GUO, H. Microstructure and electrical properties of  $\text{NaNbO}_3 - \text{BaTiO}_3$  lead-free piezoelectric ceramics. *Front. Mech. Eng. China*, v. 4, p. 345 – 349, 2009.
26. BAK, W. Relaxor properties of  $\text{Ba}_{1-x}\text{Na}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  at low temperatures. *Arch. of Mat. Sci. and Eng.*, v. 34, p. 23 – 26, 2008.
27. BAK, W. Characterization of  $\text{Ba}_{1-x}\text{Na}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  ceramic by dielectric spectroscopy. *Arch. of Mat. Sci. and Eng.*, v. 34, p. 5 – 8, 2008.
28. BAK, W. Study of the relaxor behavior in  $\text{Ba}_{0.68}\text{Na}_{0.32}\text{Ti}_{0.68}\text{Nb}_{0.32}\text{O}_3$  ceramic. *Journal of Achi. in Mat. and Manuf. Eng.*, v. 37, p. 24 – 27, 2009.
29. BAK, W.; GABRYŚ, M.; KAJTOCH, C.; TEJCHMAN, W.; STARZYK, F. The dielectric behavior of polycrystalline  $\text{Ba}_{0.96}\text{Na}_{0.04}\text{Ti}_{0.96}\text{Nb}_{0.04}\text{O}_3$  solid solution. *Achi. in Mat. and Manuf. Eng.*, v. 40, p. 13 – 16, 2009.
30. ZHANG, S-T.; LU M-H.; CHEN, Y-F.; LIU, Z-G.; MING, N-B.; WANG, J.; CHENG, G-X. Composition-dependent structures and properties of  $(1-x)\text{BaTiO}_3-(x)\text{NaNbO}_3$  thin films. *Appl. Phys. Lett.*, v. 88, p. 092901 1 – 3, 2006.

# CAPÍTULO 5

## PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

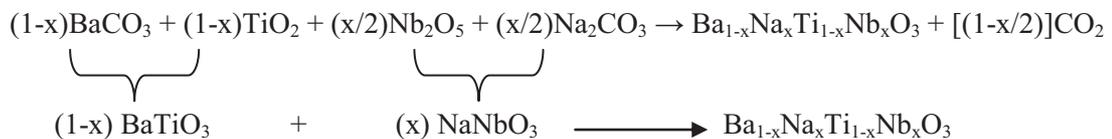
Muitas foram as técnicas experimentais empregadas na produção, análise e caracterização dos materiais aqui estudados. Por isso, esse capítulo apresentará esses procedimentos e uma breve fundamentação teórica sobre as técnicas experimentais utilizadas.

### 5.1 MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

No presente trabalho, produziu-se cerâmicas de  $Ba_{(1-x)}Na_xTi_{(1-x)}Nb_xO_3$  (BTNN1-x / x), com  $0.10 \leq x \leq 0.90$ . Para isso, utilizou-se os seguintes precursores:

PRECURSOR	MARCA	PUREZA
BaCO <sub>3</sub>	Alpha Aesar	99.9 %
TiO <sub>2</sub>	Alpha Aesar	99.8 %
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Alpha Aesar	99.8 %
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Alpha Aesar	99.9 %

A fórmula estequiométrica utilizada para a preparação das amostras foi a seguinte:



Após realizar as medidas das massas dos precursores para cada valor de x, os mesmos foram misturados manualmente em um almofariz de Ágata e posteriormente, submetidos à técnica de moagem em altas energias, apresentada a seguir.

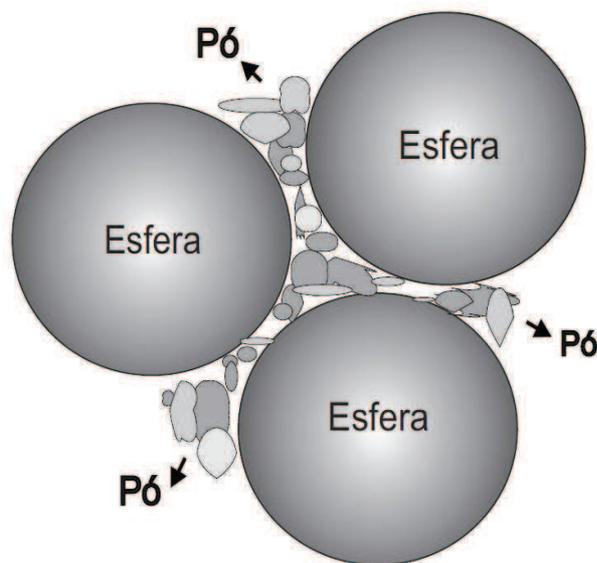
#### 5.1.1 Moagem em Altas Energias

Essa técnica foi desenvolvida no final da década de 1960 pela International Nickel Company (INCO). A moagem em altas energias, do termo em inglês *high-energy ball-milling* (HEBM),

foi desenvolvida para facilitar a dispersão de óxidos em ligas à base de níquel-ferro. Posteriormente, essa técnica despertou interesse da comunidade científica por ser uma técnica de processamento de fases fora do equilíbrio e também devido à capacidade de sintetizar ligas amorfas.<sup>1</sup>

A moagem consiste basicamente no processamento de materiais no estado sólido e na forma de pó, juntamente com o auxílio de esferas de aço endurecido ou de algum outro material de alta dureza. Estas esferas são introduzidas em um recipiente, chamado vaso de moagem, geralmente feito com o mesmo material das esferas. Então, o vaso de moagem é submetido a um movimento energético. Por vibração ou rotação do vaso gera-se um número elevado de impactos que envolvem as esferas, as paredes do recipiente e o pó. A cada impacto, ocorre um intenso processo de transferência de energia (figura 5.1), que possibilita transformações estruturais e microestruturais, como a nanoestruturação. Por outro lado, um grande número de defeitos é introduzido nas partículas como, por exemplo, vacâncias, falhas de empilhamento e aumento no número de contornos de grão.

São vários os fatores que influenciam no processo de moagem. Alguns desses fatores devem ser levados em conta em cada procedimento. Um deles é a razão entre a massa do pó e a massa das esferas. Quanto menos esferas se utilizar, maior mobilidade elas terão e conseqüentemente, alcançarão maior velocidade, o que proporciona um aumento da energia transferida ao pó. Por outro lado, a utilização de muitas esferas aumenta a probabilidade de choque entre elas e o pó, mas também diminui a mobilidade dessas esferas, e pode causar o aumento de temperatura dentro do vaso, o que provocaria a modificação das fases formadas.<sup>1</sup>



**Figura 5.1** – Ilustração de uma colisão entre esfera-pó-esfera durante um processo de moagem em altas energias.

A capacidade máxima dos vasos de moagem também deve ser respeitada, para que não ultrapassem 50% da capacidade total do recipiente. Se o volume de preenchimento for muito pequeno em relação ao tamanho do recipiente, a taxa de produção de material será muito baixa e a possibilidade de contaminação com o material do vaso aumenta. Por outro lado, se for muito alta, o pequeno espaço restringe o movimento das bolas e a transferência de energia é prejudicada, ou simplesmente deixa de ocorrer. Outro fator a ser considerado é a atmosfera utilizada no momento da moagem. Os metais, quando submetidos à moagem em atmosfera livre sofrem oxidação. Por isso, frequentemente, faz-se uso de gases inertes para atmosfera de moagem, sendo argônio e hélio os gases mais utilizados.<sup>1,2,3</sup>

São vários os modelos de moinhos que operam em alta, média ou baixa energia. Os moinhos mais comuns nos laboratórios de pesquisa são o moinho tipo vibratório e o moinho tipo planetário. O moinho vibratório (*shaker*) é um aparelho com pequena capacidade de pó. Seu vaso de moagem é submetido a um enérgico movimento oscilatório lateral, levando as bolas a impactar entre si e as paredes do recipiente. É possível programar o tempo, e a força de impacto das bolas é alta, devido à velocidade alcançada por elas, por isso ele é classificado como um moinho de alta energia. A figura 5.2 ilustra um moinho de bolas do tipo vibratório da marca Sempleprep, modelo Spex 8000M Mixer/Mill.



**Figura 5.2** – Moinho do tipo vibratório, marca Spex e vaso de moagem.<sup>1</sup>

Já, em um moinho planetário, o vaso rotaciona a uma velocidade angular  $\omega$ , em um movimento oposto ao do suporte, que possui uma velocidade  $\Omega$  (de onde se originou o termo planetário). Normalmente neste tipo de moinho pode-se programar o tempo de moagem, a velocidade de rotação e também as pausas, que são imprescindíveis para o controle do

aquecimento, pois o vaso não costuma dispor de um sistema de refrigeração. A figura 5.3 ilustra o moinho do tipo planetário da marca Retsch, modelo PM 100 e o vaso de moagem.



**Figura 5.3** – Moinho do tipo planetário, marca Retsch, modelo PM 100 e vaso de moagem.

Para a moagem das amostras de  $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Na}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{Nb}_x\text{O}_3$ , utilizou-se o moinho do tipo planetário, marca Retsch, modelo PM 100 ilustrado pela figura 5.3. O vaso de moagem e as esferas utilizadas foram de aço VC 131 endurecido e a razão entre a massa de amostra e massa de esferas foi mantida constante em 1:12. O tempo de moagem foi estabelecido, após alguns testes, em 1 hora. Para a moagem, utilizou-se atmosfera livre e uma rotação de 300 RPM ( $32 \text{ rad.s}^{-1}$ ) que manteve-se constante para todas as amostras.

Após realizar a moagem dos pós para o sistema  $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Na}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{Nb}_x\text{O}_3$  com diferentes valores de  $x$ , submeteu-se o pó moído a tratamentos térmicos, inicialmente com o processo de calcinação e posteriormente a sinterização do pó calcinado, compactado.

### 5.1.2 Conformação, Compactação e Tratamento Térmico.

Depois de submeter às amostras a moagem em altas energias, iniciou-se uma nova etapa para a obtenção das cerâmicas densificadas. Primeiramente, o pó já moído foi submetido à calcinação, pois esse processo é útil na remoção de  $\text{CO}_2$ , já que dois dos precursores são carbonatos. Para isso, utilizou-se o forno tubular da marca Elite (figura 5.4) onde a temperatura de tratamento térmico variou de 1373 K a 1423 K, dependendo da concentração de  $\text{BaTiO}_3$  na amostra, visto que o ponto de fusão do Titanato de Bário é 1898 K. O tempo de calcinação foi mantido em 1 hora para todas as amostras, sob fluxo de oxigênio.



**Figura 5.4** – Forno tubular da marca Elite.

Após o processo de calcinação, o pó resultante passou por uma moagem simples em um almofariz de Ágata e depois foi peneirado em uma peneira granulométrica de 100 mesh. Então, esse mesmo pó foi conformado a frio no formato de um disco, ou pastilha, com 10 mm de diâmetro e aproximadamente 2 mm de espessura. Para isso, utilizou-se uma prensa uniaxial onde os pós foram moldados a frio e posteriormente prensados isostaticamente com uma pressão de 300 MPa por 30 min, também a frio. Ao final da etapa de preparação das amostras, as pastilhas foram submetidas ao processo de sinterização, apresentado a seguir.

#### 5.1.2.1 Sinterização

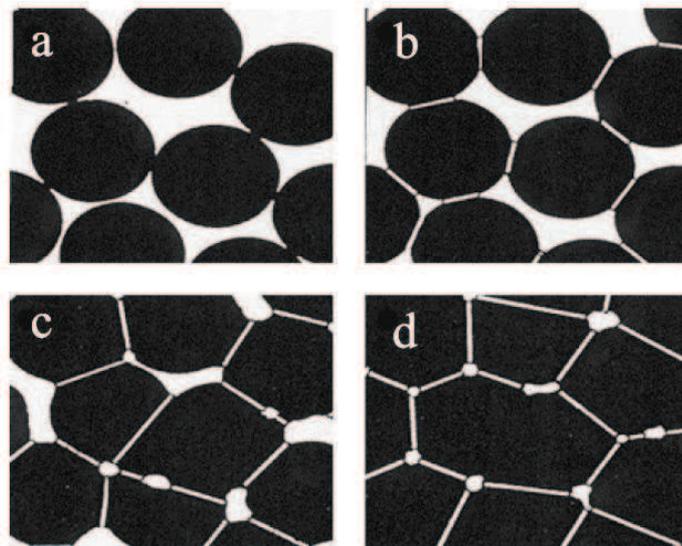
A sinterização pode ser definida como a união físico-química de um sistema de partículas empacotadas pela formação de ligações entre estas partículas, acompanhada por um fluxo de massa entre elas. O processo de sinterização em cerâmicas aumenta a resistência mecânica, a condutividade térmica e também a densidade do material.<sup>4</sup>

A sinterização é um fenômeno de caráter universal. Ela ocorre, por exemplo, quando partículas de no máximo poucas centenas de micrômetros de diâmetro encontram-se em estreito contato e a temperatura do ambiente é suficientemente alta para produzir a união por coalescência, isto é, pela fusão de superfícies adjacentes.<sup>5</sup> Além disso, para que a sinterização ocorra é necessário que o sistema de partículas esteja o mais empacotado possível e que os vazios existentes entre elas sejam também, no máximo, micrométricos.<sup>5</sup> A figura 5.5 ilustra as etapas da sinterização.

A figura 5.5-(a) ilustra uma amostra antes do processo de sinterização. Já em (b) o processo de sinterização se inicia e começa a transferência de massa entre os materiais constituintes. Em (c), o processo de sinterização é intermediário, a área de contato entre as

partículas aumenta e os poros começam a ser suavizados. Na última etapa (figura 5.5 – d), o processo de sinterização está finalizado, os poros foram fechados (não se comunicam entre si) e estão localizados nos contornos de grão. A densificação completa ocorre quando todos os poros são fechados.<sup>5</sup>

A sinterização é um processo não linear e tem sua fase final caracterizada pelo crescimento de grãos e com poros fechados e isolados nos contornos de grão. Com o crescimento dos grãos os poros fechados são pressionados e há uma tendência do gás aprisionado nos poros se difundir pelo contorno dos grãos. Com essa difusão os poros diminuem de tamanho e a densidade real do material se aproxima da densidade teórica do mesmo.<sup>5</sup>



**Figura 5.5** – Etapas do processo de sinterização.<sup>5</sup>

Para a sinterização das amostras de  $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Na}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{Nb}_x\text{O}_3$  ( $0.10 \leq x \leq 0.90$ ), novamente utilizou-se o forno tubular da marca Elite e cada amostra foi sinterizada a uma temperatura diferente da outra, desde 1473 K a 1603 K, dependendo da concentração de  $\text{BaTiO}_3$  para cada pastilha, sendo o tempo de sinterização de 1 hora, mantido constante para todas as amostras. Durante toda a sinterização houve fluxo de oxigênio. A tabela 5.1 apresenta as temperaturas de tratamento térmico realizados para cada composição produzida neste trabalho.

Todas as amostras sinterizadas foram polidas até alcançarem a espessura de 1 mm e, posteriormente, submetidas a um ataque térmico. Isto é, foram aquecidas até suas respectivas temperaturas de sinterização e mantidas nessa temperatura por 1 minuto na tentativa de

eliminar tensões mecânicas induzidas pelo processo de polimento. Após essa etapa as cerâmicas foram submetidas às caracterizações físicas, apresentadas a seguir.

**Tabela 5.1** – Temperaturas de calcinação e sinterização, com tempos fixos de 1h, para diferentes valores de x.

$\text{Ba}_{(1-x)}\text{Na}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{Nb}_x\text{O}_3$	Temperatura de Calcinação (K)	Temperatura de Sinterização (K)
x = 0.10	1423	1603
x = 0.20	1423	1573
x = 0.30	1423	1553
x = 0.40	1373	1528
x = 0.50	1373	1518
x = 0.60	1373	1513
x = 0.70	1373	1493
x = 0.80	1373	1483
x = 0.90	1373	1473

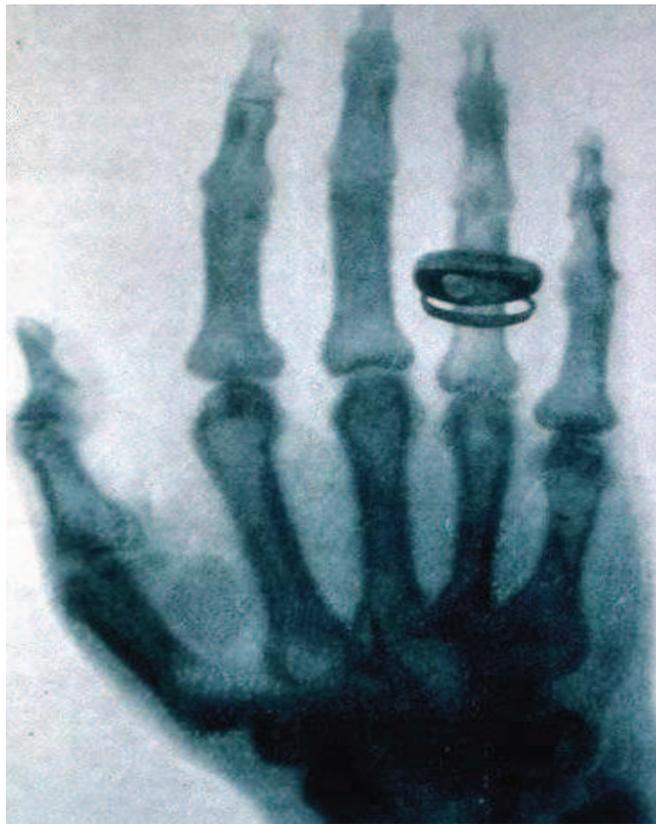
## 5.2 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

### 5.2.1 Difração de Raios X

Os raios X foram descobertos acidentalmente pelo físico alemão Wilhelm Conrad Röntgen (1845-1923), ao fim da tarde do dia 8 de novembro de 1885, sexta-feira. A descoberta recebeu inicialmente esse nome, pois até então sua natureza era desconhecida e rendeu ao pesquisador o Prêmio Nobel de Física em 1901.<sup>6</sup>

Röntgen era reitor da Universidade Würzburg na Alemanha e tinha como temas prediletos para estudo as propriedades físicas dos cristais e a física aplicada. Na época, dispensava seu tempo na observação da condução de eletricidade através de um tubo de Crookes, que nada mais era que um tubo de raios catódicos inventado pelo inglês William Crookes (1832-1919). O tubo era constituído de vidro dentro do qual um condutor metálico aquecido emitia elétrons, então chamados raios catódicos, em direção a outro condutor. Essa emissão de elétrons produzia luz, iluminando todo o tubo. Este dispositivo foi envolvido por uma caixa de papelão negro e guardado em uma câmara escura. Quando Röntgen ligou o tubo, uma placa de material fluorescente recoberto por Platino Cianeto de Bário, que se encontrava próxima ao tubo, brilhou. Intrigado, ele expôs materiais opacos à luz visível entre o tubo e a placa. Percebeu que a luz emitida foi diminuída, mas não eliminada, indicando assim, que a energia atravessava facilmente os objetos e se comportava como luz visível.<sup>6,7</sup>

Após exaustivas experiências com objetos inanimados, Röntgen pediu a sua esposa para colocar a mão entre o tubo e um papel fotográfico. Passados 15 minutos, a foto revelou a estrutura óssea da mão, se tornando a primeira radiografia da história (figura 5.6). Posteriormente, Wilhelm descobriu que a exposição aos raios X sem proteção causava vermelhidão na pele, ulcerações e em casos mais graves, sérias lesões cancerígenas, morte das células e leucemia.<sup>6</sup>



**Figura 5.6** - Radiografia da mão da esposa de Röntgen, a primeira da história.<sup>7</sup>

Assim, pode-se definir os raios X como ondas eletromagnéticas de natureza semelhante à luz visível. Possuem comprimento de onda ( $\lambda$ ) curto, da ordem de  $1 \text{ \AA}$  ( $10^{-10} \text{ m}$ ), aproximadamente. Além disso, como toda energia eletromagnética de natureza ondulatória, os raios X sofrem interferência, polarização, refração, entre outros efeitos. São produzidos por feixes de elétrons acelerados em direção a um alvo metálico (anodo). O choque desses feixes com o alvo produz dois tipos de raios X, o espectro contínuo, resultante da desaceleração dos elétrons durante a penetração no alvo, e os raios X característicos do material do anodo, devido à excitação dos elétrons do alvo. Logo, cada espectro de raios X é a superposição de um espectro contínuo e de uma série de linhas espectrais características do anodo.<sup>8</sup>

Desde sua descoberta, os raios X são utilizados na medicina, em pesquisas de fraturas, tratamentos de tumores, câncer, doenças ósseas, etc. Na indústria, são utilizados no exame de fraturas de peças, condições de fundição, entre outros empregos correlatos. É também uma das ferramentas mais importantes na investigação de estruturas cristalinas.

Até o fim do século XIX e início do século XX, cristalógrafos e mineralogistas haviam acumulado uma série de informações a respeito dos cristais pelos ângulos formados pelas faces, composição química e propriedades mecânicas, mas pouco se sabia sobre sua estrutura atômica. Os átomos do século XIX eram considerados esferas perfeitas, agrupadas lado a lado e unidas pelas ligações químicas que se assemelhavam a molas. Assim, em 1848, o cristalógrafo francês Bravais determinou matematicamente que esferas poderiam ser arranjadas no espaço por meio de, no máximo, 14 arranjos. Esses arranjos ficaram conhecidos como os 14 sólidos de Bravais (figura 5.7).<sup>9</sup>

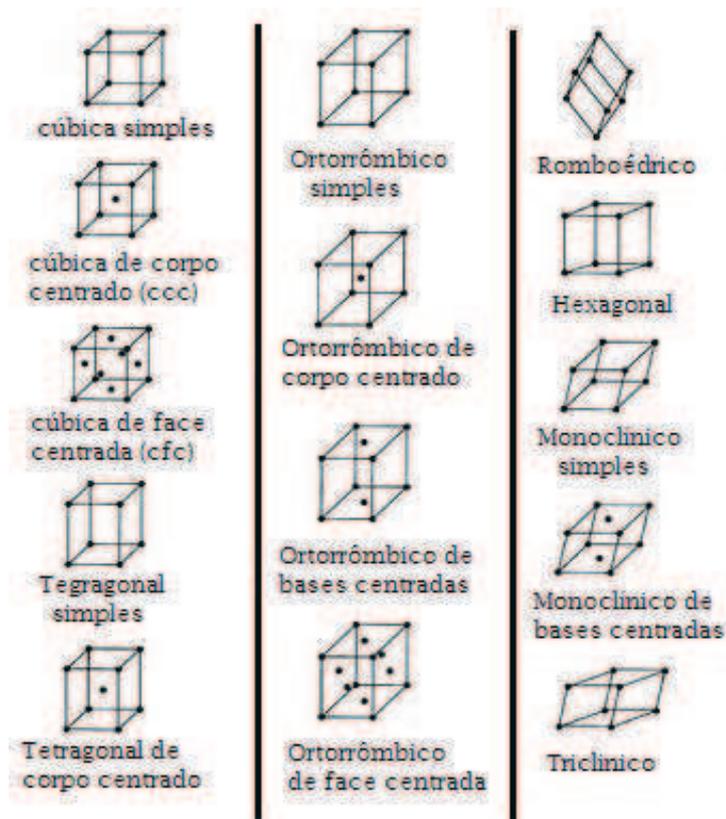


Figura 5.7 – As 14 redes de Bravais.<sup>9</sup>

Entretanto, ainda era necessário comprovar todas as teorias apresentadas. Foi então que, em 1912, a Física do Estado Sólido surgiu como ramo autônomo da Física associado à publicação do primeiro artigo sobre difração de raios X em cristais, que tinha como autores Walther Friedrich, Paul Knipping e Max von Laue. Eles sugeriram que os átomos apresentam

uma estrutura cristalina, organizados de forma periódica ao longo do espaço. Em suas experiências, fizeram passar por uma amostra monocristalina um feixe de raios X, sendo que atrás dessa amostra havia um filme fotográfico, que apresentou pontos sensibilizados pelos raios X difratados. Isso ocorreu porque, a radiação interage com as nuvens eletrônicas dos átomos das substâncias e produzem padrões de difração característicos da forma como os átomos se distinguem nessa estrutura, permitindo também estimar a distribuição eletrônica e a partir daí, estimar a estrutura cristalográfica, ou seja, a localização dos átomos no espaço. Esta publicação rendeu a Max von Laue o Prêmio Nobel de Física em 1914.<sup>7</sup>

Um pouco antes, em 1913, Willian Henry Bragg e seu filho Sir William Lawrence Bragg estudavam a difração de radiação eletromagnética na matéria quando notaram que as substâncias cristalinas produzem padrões de difração de raios X muito nítidos, ao contrário do que acontece em líquidos ou sólidos não cristalinos. Isto é, observaram que iluminando um cristal com raios X em um dado comprimento de onda, a radiação é reemitida apenas em certas direções bem determinadas. Ao repetir a experiência em substâncias não cristalinas, a radiação era difundida em todas as direções. Para explicarem este fato, os Bragg supuseram que esta reemissão da radiação é resultado da reflexão especular (como em um espelho) nos diferentes planos cristalinos e que as reflexões em planos paralelos consecutivos devem interferir construtivamente para que se possam observar estes padrões de interferência.<sup>8</sup> A figura 5.8 ilustra o percurso de um feixe incidente de raios X sofrendo difração pela estrutura cristalina. Ela apresenta dois planos paralelos de átomos A e B, que são separados por uma distância  $d$ .

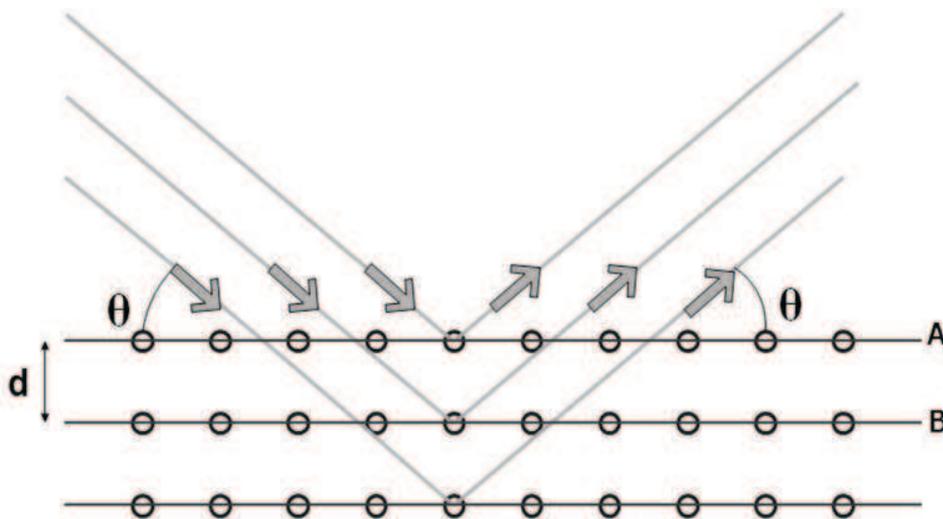


Figura 5.8 - Difração de raios X por planos de átomos A e B.<sup>10</sup>

O comprimento de onda do raio X é  $\lambda$  e o ângulo do feixe incidente e do feixe refletido com relação ao plano de átomos é  $\theta$ . A diferença de caminhos percorridos pelos dois raios é de  $2d \sin \theta$  e a relação de interferência construtiva é:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (5.1).$$

Essa relação é conhecida como lei de Bragg. A reflexão de Bragg só ocorre para comprimentos de onda  $\lambda \leq 2d$  relacionando o comprimento de onda dos raios X e o espaçamento interatômico (espaço  $d$ , entre os planos de átomos) com ângulo do feixe difratado. Na equação 5.1,  $n$  é um número inteiro, definido como o número de ordem do máximo de intensidade da reflexão dos raios X, sendo consistente com o fato de que  $\sin \theta$  não pode ser maior que 1.<sup>9</sup>

Quando uma radiação com comprimento de onda bem definido incide em um cristal, somente as famílias de planos que apresentam uma dada distância interplanar e uma dada orientação relativa à radiação incidente, satisfazendo a lei de Bragg, participam da reflexão. Essa, contribui para a interferência construtiva da radiação numa dada região do plano de observação. Porém, pode não haver reflexão se não houver nenhuma família de planos nessas condições e para este caso a radiação incidente não é espalhada pelo cristal.<sup>9</sup>

Como visto anteriormente, os raios X são produzidos devido a desaceleração de elétrons. Os elétrons são acelerados desde um filamento, mantido negativo, até um anteparo metálico, mantido positivo por uma diferença de potencial da ordem de milhares de volts. Ao se chocarem com o anteparo, a energia cinética adquirida pelos elétrons é convertida em calor e raios X (cerca de 1%). Esses raios X são policromáticos e, posteriormente, passam por um monocromador. Feito isso, seu comprimento de onda depende do metal usado como anteparo no tubo. Os anteparos mais comuns são o de Molibdênio (Mo), o de Cobre (Cu) e o de Cobalto (Co).<sup>9</sup>

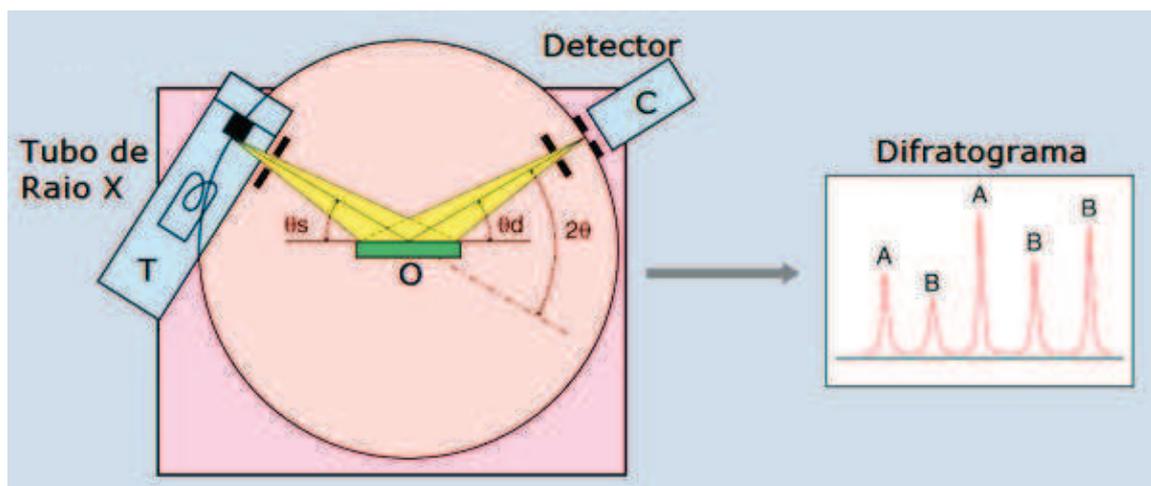
Há, basicamente, três métodos para a obtenção de padrões de difração de cristais: o de Laue; do cristal rotativo e do pó. O método de Laue faz-se incidir raios X com uma gama contínua de comprimentos de onda sobre um cristal imóvel. Este cristal espalha as componentes da radiação incidente para os quais existem no cristal famílias de planos com distâncias interplanares capazes de satisfazer a lei de Bragg. Esses componentes irão, após a difração, incidir em uma placa fotográfica ou um detector eletrônico de raios X, para análise posterior. Se a radiação for monocromática poderá não se verificar qualquer interferência

construtiva, por não haver no cristal nenhuma família de planos orientados de forma a satisfazer a lei de Bragg. Os padrões de interferência consistem em uma série de distribuições de intensidade, dispostas de forma simétrica relativamente ao ponto onde a direção da radiação incidente intercepta o plano do alvo.<sup>10</sup>

Para o método do cristal rotativo, o cristal roda no interior de um cilindro cujas paredes interiores estão revestidas com uma película fotográfica. Um orifício na parede lateral do cilindro permite a entrada do feixe monocromático incidente. Em cada instante apenas algumas famílias de planos participam no processo de difração. Essas famílias devem estar alinhadas e apresentar uma distância interplanar capaz de satisfazer a lei de Bragg.

O método do pó consiste em usar um cristal fragmentado em grãos (reduzido a pó), na região de incidência do feixe monocromático, onde cada cristal fique orientado de maneira arbitrária. Assim, mesmo com a amostra fixa, qualquer família de planos em algum cristal teria a orientação necessária para satisfazer a lei de Bragg, podendo participar da difração. Por esse motivo, o método do pó pode ser considerado o mais clássico entre os três apresentados neste trabalho.

Atualmente, o aparelho usado para determinar o ângulo no qual ocorre a difração em amostras policristalinas é o difratômetro, representado na figura 5.9. O retângulo verde (ponto O) é a amostra a ser analisada. Em T são gerados os feixes de raios X e em C tem-se um contador onde os feixes difratados são detectados.



**Figura 5.9** - Diagrama esquemático de um difratômetro de raios X (Shimadzu, modelo XRD 7000).<sup>11</sup>

A amostra está fixa no ponto O. O tubo de raios X e o contador estão montados sobre uma plataforma e giram em torno da amostra. Esse tubo e o contador estão acoplados de tal forma que quando a rotação do tubo de raio X é  $\theta$  o contador rotaciona de igual forma, mas

com um ângulo  $2\theta$  em relação ao tubo, assegurando assim que os ângulos de incidência e reflexão sejam mantidos iguais entre si. A velocidade angular do tubo de raios X e do contador é mantida constante para que um registrador construa o gráfico automaticamente da intensidade do feixe difratado em função do ângulo de difração  $2\theta$  (difratograma). Surgirão picos quando a condição de difração de Bragg (equação 5.1) for satisfeita por algum conjunto de planos cristalográficos.<sup>11</sup>

As medidas de difratometria de raios X das amostras  $Ba_{(1-x)}Na_xTi_{(1-x)}Nb_xO_3$ , foram realizadas por um difratômetro da marca SHIMADZU, modelo 7000, operando na geometria convencional  $\theta$ - $2\theta$ , à temperatura ambiente, com radiação  $k_\alpha$  do Cobre ( $\lambda_1=1,54060\text{\AA}$  e  $\lambda_2=1,54439\text{\AA}$ ). Os difratogramas foram analisados e submetidos ao refinamento estrutural Rietveld, apresentado a seguir.

#### 5.2.1.1 Método Rietveld de Refinamento

Hugo Rietveld foi o pioneiro na utilização de um computador no tratamento de dados de difração na década de 1960. Ele criou o hoje conhecido *Método de Rietveld* de refinamento de parâmetros envolvidos em um experimento de difração com policristais.<sup>12</sup>

O método de Rietveld tem como característica fundamental o ajuste de um difratograma observado experimentalmente a um padrão difratométrico, permitindo extrair informações da estrutura cristalina e informações analíticas dos materiais.<sup>13</sup> Isto é, esse método é baseado na construção de um perfil de difração calculado em função de um modelo estrutural padrão. O perfil calculado é obtido por meio da introdução direta dos dados cristalográficos da estrutura padrão, tais como simetria do grupo espacial, posições atômicas, fatores de ocupação, parâmetros de rede, entre outros. Quando o perfil de difração calculado se ajusta ao difratograma observado experimentalmente, obtém-se os dados dos parâmetros estruturais do material e parâmetros do perfil de difração.<sup>14</sup>

O padrão difratométrico de um material cristalino pode ser entendido como um conjunto de picos individuais. As características desses picos como, por exemplo, altura, posição, largura e forma, estão relacionadas ao tipo de átomo e sua posição na estrutura cristalina.

Um padrão de difração pode ser simulado com o uso de uma equação ou modelo que fornece a intensidade de cada reflexão, sugerida por Rietveld<sup>14</sup> na forma:

$$y_{ci} = s \sum_K L_K |F_K|^2 \Phi(2\theta_i - 2\theta_K) P_K A + y_{bi} \quad (5.2).$$

Sendo  $s$  o fator de escala (constante que ajusta a intensidade do pico em relação à altura deste),  $K$  representa os índices de Miller (h, k, l) para a reflexão de Bragg,  $L_K$  é o fator que contém os fatores de Lorentz, polarização e multiplicidade,  $F_K$  é o fator de estrutura da  $k$ -ésima reflexão de Bragg (fornece a principal dependência da intensidade simulada, depende da posição do átomo na célula unitária e de seu poder de espalhamento),  $\Phi$  a função perfil de reflexão,  $2\theta_i$  o ângulo do  $i$ -ésimo ponto no padrão,  $2\theta_k$  o ângulo de Bragg calculado,  $P_k$  a função de orientação preferencial (surge quando há uma forte tendência dos cristais da amostra em serem orientados de algum modo),  $A$  o fator de absorção e  $y_{bi}$  a intensidade da linha de base no  $i$ -ésimo passo.

A posição de cada reflexão é obtida pelos parâmetros de rede e grupo espacial por meio da lei de Bragg. Os parâmetros que são específicos de cada fase e que variam durante o refinamento são os parâmetros estruturais (posições atômicas, parâmetros de rede, ocupação de sítio, fator de escala, parâmetros de vibração térmica) e os parâmetros não estruturais (parâmetros de largura a meia altura (U, V, W), assimetria,  $2\theta$ -zero, orientação preferencial, e coeficientes de background). Além disso, para que o refinamento seja preciso é necessário um modelo inicial para a estrutura cristalina próxima à estrutura real do material em estudo e também medidas precisas de intensidade do feixe difratado.<sup>14</sup>

É importante ressaltar que a adaptação de uma função matemática que defina adequadamente a forma, largura e posições das reflexões de Bragg é uma etapa fundamental na obtenção do padrão calculado. As funções mais usadas são as Gaussianas e as Lorentzianas. Porém, existem ainda muitas outras funções disponíveis na maioria dos programas utilizados para o Refinamento Rietveld. A função que melhor se ajusta aos padrões de difração de raios X é uma convolução das funções Gaussiana e Lorentziana, que resulta nas funções Voigt e pseudo-Voigt.<sup>14</sup>

Ao término do refinamento, as grandezas utilizadas para avaliar o progresso do refinamento e a concordância entre o perfil observado experimentalmente e o perfil calculado são os chamados Resíduos. Tais parâmetros são obtidos a partir das diferenças das intensidades observadas e calculadas.

O primeiro resíduo a ser apresentado é o chamado  $R_{wp}$  (resíduo padrão ponderado), que representa quantitativamente a qualidade do refinamento realizado, dado por:

$$R_{wp} = \left\{ \sum_i w_i [y_i(obs) - y_i(calc)]^2 / \sum_i w_i [y_i(obs)]^2 \right\}^{1/2} \quad (5.3).$$

Outro importante parâmetro é o resíduo  $R_{exp}$ , que representa uma análise estatística dos dados com intenção de se prever o valor final do refinamento, dado por:

$$R_{exp} = [(N - P) / \sum_i^N w_i y_i(obs)^2]^{1/2} \quad (5.4).$$

Sendo, das equações (5.3) e (5.4),  $y_i(obs)$  a intensidade observada no  $i$ -ésimo passo,  $y_i(calc)$  a intensidade calculada no  $i$ -ésimo passo,  $w_i = 1/y_i$ ,  $N$  o número de observações e  $P$  o número de parâmetros variáveis. Quanto mais próximo  $R_{exp}$  estiver de  $R_{wp}$ , melhor será o refinamento.

Além desses dois resíduos, tem-se ainda o parâmetro  $\chi^2$  que é o índice do padrão de qualidade do refinamento, dado pela razão entre  $R_{wp}$  e  $R_{exp}$ , ou seja:

$$\chi^2 = R_{wp} / R_{exp} = \{\sum_i w_i [y_i(obs) - y_i(calc)]^2 / (N - P)\}^{1/2} \quad (5.5).$$

Por fim, existe mais um resíduo conhecido como  $R_{Bragg}$ , que é uma porcentagem obtida em função das intensidades e é o único parâmetro que avalia a qualidade do modelo estrutural refinado.  $R_{Bragg}$  é descrito por:

$$R_{Bragg} = 100 \frac{\sum_h |I_{obs,h} - I_{calc,h}|}{\sum_h |I_{obs,h}|} \quad (5.6).$$

Da equação (5.6),  $I_{obs,h}$  e  $I_{calc,h}$  são as intensidades observadas e calculadas, respectivamente, para o  $h$ -ésimo ponto. Assim, ao avaliar os valores de  $\chi^2$  e  $R_{Bragg}$  ao término do refinamento, quanto mais próximo de um eles estiverem, melhor será o ajuste obtido.

Assim sendo, o programa utilizado para o refinamento Rietveld dos dados de difração de raios X das amostras BTNN foi o FULLPROF-SUIT.<sup>16</sup> Após realizar os ajustes dos difratogramas, as amostras foram submetidas a medidas de densidade.

### 5.2.2 Densidade Aparente Total, Teórica e Relativa

É de extrema importância o estudo da densidade em um material cerâmico ferroelétrico eletricamente polarizável, visto que a rigidez dielétrica relaciona-se diretamente com a porosidade. Quando um material cerâmico apresenta poros em seu interior, estes vão atuar

como pequenos capacitores com dielétricos de ar e, ao realizar-se uma medida ferroelétrica, podem ocorrer faíscas quando submetidos a altos campos.<sup>17</sup>

Assim, para se determinar o quão denso um material cerâmico está, utiliza-se calcular três tipos de densidade, que são: a densidade teórica, a densidade aparente total e a densidade relativa. A densidade teórica,  $\rho_T$ , é definida como a densidade da cela unitária, isto é, a razão entre a massa dos átomos que a constituem e o seu volume. É possível obter essa densidade por meio de cálculos utilizando-se um difratograma de raios X (Apêndice A – Cálculo da densidade teórica por difratometria de raios X) e também com o auxílio dos resultados de refinamento.

A densidade aparente total,  $\rho_{AT}$ , é a razão entre toda a massa da amostra pelo volume total, o que inclui todos os poros e os espaços ocupados por eles. Finalmente, a densidade relativa, que nos informa o quão próxima da densidade máxima possível encontra-se a amostra analisada, é obtida do cálculo da razão entre a densidade aparente total e a densidade teórica. Isto é:

$$\rho_r = \rho_{AT} / \rho_T \quad (5.6).$$

Na prática, a densidade aparente total,  $\rho_{AT}$ , é determinada por empuxo usando o método de Arquimedes. Este método consiste em relacionar a massa do material analisado imerso em um líquido de densidade conhecida, e a massa deste mesmo material em atmosfera livre. A relação matemática que descreve este princípio é:

$$\rho_{amostra} = \rho_l \frac{m_{seca}}{m_{seca} - m_{submersa}} \quad (5.7).$$

Da relação (5.7),  $m_{seca}$  é a massa da amostra medida em atmosfera livre,  $m_{submersa}$  é a massa da amostra submersa em um líquido de densidade conhecida na temperatura de medida e  $\rho_l$  é a densidade do líquido utilizado.

Para o cálculo da densidade relativa das amostras de BTNN, fez-se uso do método de Arquimedes, no qual o líquido utilizado para a medida foi água destilada à temperatura ambiente. Para a medida da densidade teórica utilizou-se o volume obtido com o refinamento Rietveld. Após as medidas de densidade, as amostras de BTNN foram submetidas à microscopia eletrônica de varredura, a fim de observar o nível de porosidade que estas apresentavam.

### 5.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

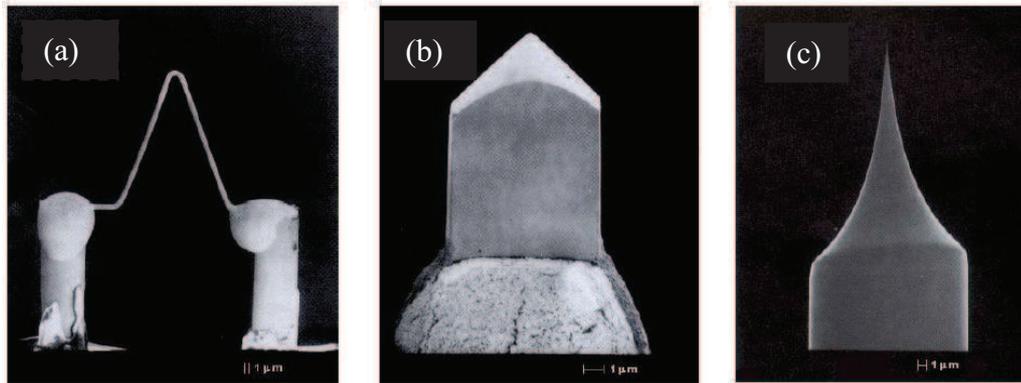
A principal função de qualquer microscópio é tornar visível ao olho humano o que for muito pequeno para tal. A forma mais antiga e usual é a lupa, seguida pelo microscópio óptico. No entanto, o limite máximo de um microscópio óptico é de um aumento de 2000 vezes. Assim, faz-se necessário outra alternativa, com maior poder de aumento e melhor resolução, e para tal, utiliza-se o microscópio eletrônico de varredura (MEV).

O MEV é um instrumento utilizado para a observação e análise de características microestruturais de objetos sólidos.<sup>18</sup> Para o estudo em materiais cerâmicos, o MEV permite o estudo de diversas propriedades e características como, por exemplo, a distribuição de tamanhos de grão, morfologia, defeitos, porosidade, composição e formação de fases secundárias. Sua utilização é comum em diversas áreas e a principal razão de sua utilidade é a alta resolução, podendo alcançar valores da ordem de 2 a 5 nanômetros em instrumentos comerciais e 1 nm ou menos em instrumentos de pesquisa avançada.<sup>19</sup>

Entretanto, não são apenas essas características que fazem do MEV uma ferramenta tão importante e tão utilizada na análise dos materiais. A elevada profundidade de foco (imagem com aparência tridimensional) e a possibilidade de combinar a análise microestrutural com a microanálise química são fatores que contribuem para o amplo uso da técnica.

Historicamente, a microscopia eletrônica de varredura foi apresentada pela primeira vez em um trabalho de M. Knoll<sup>20</sup>, em 1935, em que o autor descrevia a concepção do MEV. Mais tarde, em 1938, von Ardenne<sup>21</sup> construiu o primeiro microscópio eletrônico de transmissão e varredura, adaptando bobinas de varredura ao microscópio eletrônico de transmissão. As imagens obtidas neste microscópio apresentavam resolução de aproximadamente 50 nm.<sup>19</sup> O primeiro aparelho de MEV comercial foi lançado em 1965 pela Cambridge Instrumentos Científicos com o modelo Stereoscan. Desde então, esses aparelhos foram sendo aperfeiçoados ao longo dos anos até obter-se a tecnologia de operação atual.

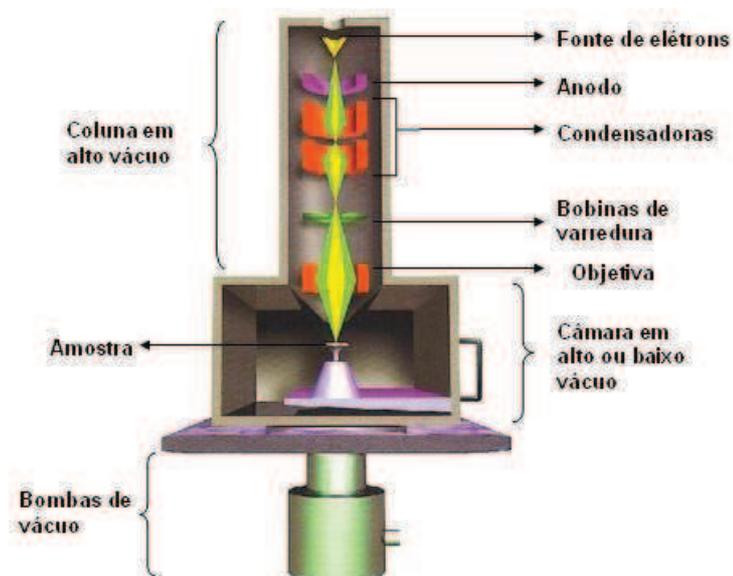
O princípio de funcionamento de um microscópio eletrônico de varredura consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra, ponto a ponto. A maioria dos instrumentos utiliza como fonte de elétrons um filamento de tungstênio (W) que emite elétrons por efeito termiônico. No entanto, existem outras fontes emissoras como o Hexaboreto de Lantânio (LaB<sub>6</sub>) e o Canhão Emissor de Elétrons (Field Emission Gun – FEG). A figura 5.10 ilustra os diferentes tipos de fontes emissoras de elétrons.



**Figura 5.10** – Micrografia eletrônica de um filamento de (a) Tungstênio, (b) Hexaboreto de Lantânio ( $\text{LaB}_6$ ) e (c) FEG.<sup>22</sup>

No caso da fonte de  $\text{LaB}_6$ , a energia necessária para que ocorra emissão termoiônica dos elétrons é aproximadamente metade da energia necessária para o caso do filamento de tungstênio. O valor típico da densidade de corrente de operação do  $\text{LaB}_6$  é de  $40 \text{ A/cm}^2$  a  $1880 \text{ K}$ , sendo que no caso do  $\text{W}$  é de  $3.4 \text{ A/cm}^2$  quando aquecido a uma temperatura de  $2700 \text{ K}$ . Contudo, esses valores estão muito abaixo da fonte FEG que apresenta densidade de corrente de  $10^5 \text{ A/cm}^2$ . Isso se dá devido a esse filamento ser constituído de um monocristal de tungstênio na forma de um fio com ponta extremamente fina, com cerca de  $100 \text{ nm}$  ou menos, obtido por polimento eletrolítico, como pode ser observado na figura 5.10 – (c).

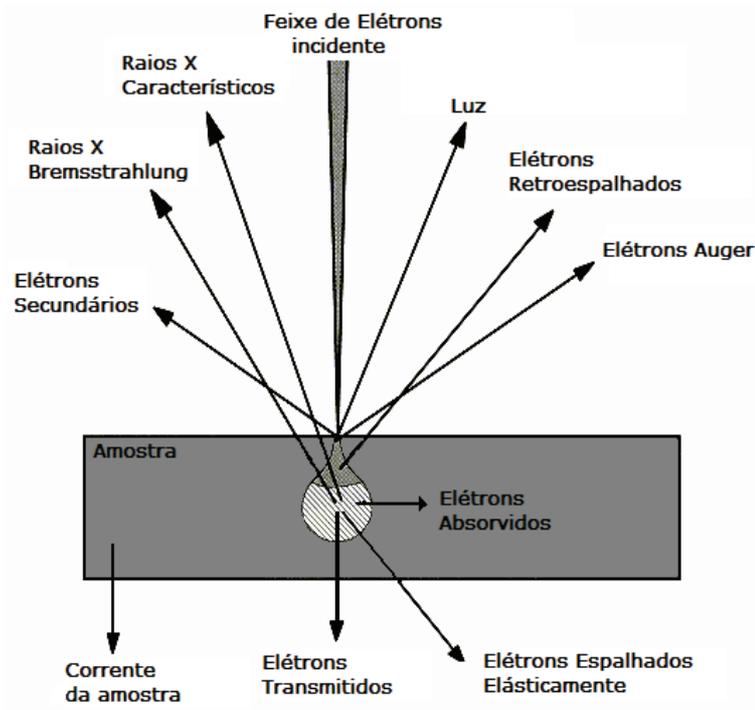
Os elétrons emitidos através dos filamentos apresentados anteriormente são acelerados por uma diferença de potencial que permite a variação da aceleração dos elétrons e também provoca o aquecimento do filamento. A figura 5.11 ilustra todos os componentes que constituem um microscópio eletrônico de varredura.



**Figura 5.11** – Representação esquemática dos componentes de um Microscópio Eletrônico de Varredura.

O microscópio eletrônico de varredura é constituído de uma coluna de alto vácuo, uma câmara de alto ou baixo vácuo onde fica a amostra a ser analisada e as bombas de vácuo. Dentro da coluna de alto vácuo está a fonte de elétrons. Quando o feixe de elétrons se forma, este é corrigido em percurso e diâmetro por um conjunto de lentes eletromagnéticas que agem como condensadoras. Essas lentes alinham os feixes na direção da abertura da objetiva, que ajusta o foco do feixe antes deste atingir a amostra analisada. Acima da objetiva encontram-se duas bobinas eletromagnéticas que são responsáveis pela varredura das amostras.<sup>22</sup>

Quando o feixe de elétrons interage com a amostra, gera-se uma série de sinais diferentes que são captados por detectores específicos e transformados em sinais elétricos (figura 5.12).<sup>18</sup>



**Figura 5.12** – Interação de um feixe de elétrons e a amostra analisada por MEV e respectivos sinais gerados desta interação.

Um microscópio eletrônico de varredura utiliza-se de dois dos sinais provenientes da interação elétron-amostra para gerar a imagem: os elétrons secundários e os elétrons retroespalhados. Os elétrons secundários são de baixa energia e são resultantes de interações inelásticas entre o feixe de elétrons e os átomos que compõem a superfície da amostra analisada. Eles também fornecem a imagem de topografia da superfície e são responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução. Os elétrons retroespalhados, por outro lado, possuem altas energias, podendo apresentar energia igual à do feixe de elétrons incidente, pois

resulta de colisões elásticas com a superfície da amostra, e são responsáveis por fornecer a imagem característica de variação da composição do local analisado.<sup>22</sup>

Para a formação das imagens em um microscópio eletrônico de varredura, utilizam-se dois detectores, cada um deles para uma fonte diferente de sinal. Os elétrons secundários, por possuírem baixa energia, são atraídos para o detector através de um potencial positivo. Já, o detector dos elétrons retroespalhados é posicionado de forma a capturar o maior número possível desses elétrons, pois esses são muito energéticos e difíceis de capturar. Em ambos os detectores, quando os elétrons os atingem, produzem uma corrente elétrica que é amplificada eletronicamente pelo microscópio e utilizada para construir a imagem da amostra.<sup>18,22</sup>

Como visto na figura 5.12, outro sinal obtido é a de raios X característicos. Esses são formados quando um elétron de uma camada energética mais interna do átomo é arrancado, gerando uma vacância. Esta vacância passa então a ser ocupada por um elétron de uma camada mais externa, que libera energia sob a forma de raios X. Assim, se um detector de energia dispersiva de raios X (EDX) for acoplado ao MEV, será possível a medição do valor dessa energia liberada, que é característica para cada elemento. Desta forma, esta técnica permite a identificação dos elementos químicos constituintes da amostra analisada.<sup>22</sup>

Para a análise da microestrutura dos pós e das amostras cerâmicas desenvolvidas neste trabalho, utilizou-se o microscópio eletrônico de varredura da marca Shimadzu, modelo SuperScan SS-550 que se encontra na central de microscopia e imagem CMI – COMCAP – UEM. As amostras micrografadas foram antes recobertas por um filme condutor de Au por “Sputtering”. Com as micrografias obtidas foi possível encontrar informações a respeito de tamanho e distribuição de tamanhos de partícula e de grão para todas as amostras. Os cálculos utilizados para tais informações serão apresentados a seguir.

#### 5.2.3.1 Determinação do Tamanho Médio de Grão

Considera-se como grão toda área interna de determinado contorno, sendo a definição de subgrão a parte de um cristal que apresenta orientação ligeiramente diferente da orientação das regiões vizinhas do mesmo cristal. Já, o contorno de grão é definido como a separação entre dois grãos com diferentes orientações cristalográficas.<sup>10</sup>

A determinação dos tamanhos de grãos não é só importante no sentido de caracterizar a cerâmica estudada, pois o tamanho de grão está intimamente relacionado à energia livre de um sistema físico. Isto é, em um processo de reação de estado sólido a cinética química depende do tamanho da interface entre os grãos. E em um material composto por grãos relativamente maiores, a área superficial é menor e, conseqüentemente, é menor a energia

livre. Logo, a estabilidade desses sistemas físicos depende do tamanho médio dos grãos que o constituem, sendo mais estável quanto maior forem seus grãos.

Para estimar o tamanho médio de grãos em um sistema utilizam-se as micrografias obtidas das análises por MEV. São duas as técnicas para se calcular qual o tamanho médio de grãos aproximado. Ambas as técnicas foram desenvolvidas pela Sociedade Americana para Testes e Materiais (ASTM – American Society for Testing Materials), e estão descritos na norma ASTM E112 – 96.

A primeira técnica é a do método da interceptação linear (Heyn 1903, seção 10 da ASTM E112) que consiste em traçar uma linha de tamanho conhecido em uma micrografia e contar a quantidade de grãos que são intersectados por essa linha. Se acaso a micrografia apresentar um sistema com microestrutura orientada e grãos não uniaxiais, é necessário traçar várias linhas em diferentes direções a fim de fazer a compensação devido a não uniformidade dos grãos individuais. Assim, a relação matemática entre o diâmetro dos grãos e as intersecções observadas é:

$$d = LA_1/MN \quad (5.8).$$

Sendo,  $d$  o diâmetro do grão,  $L$  o comprimento da linha superposta,  $A_1$  o fator de relação de forma,  $M$  a ampliação usada na micrografia analisada (magnificação) e  $N$  o número de grãos interceptados.

O outro método de determinação de tamanhos médios de grão é o método de interceptação circular (Hilliard 1964, E112), que consiste em traçar um círculo com área conhecida, utilizando também uma micrografia. É um método indicado para microestruturas orientadas e que não sejam uniaxiais. Nesse círculo, contam-se quantos grãos são interceptados e utiliza-se a seguinte relação matemática para calcular o diâmetro do grão:

$$d = CA_1/MN \quad (5.9).$$

Sendo,  $d$  o diâmetro do grão,  $C$  o comprimento (perímetro) da circunferência superposta,  $A_1$  o fator de relação de forma,  $M$  a ampliação usada na micrografia analisada (magnificação) e  $N$  o número de grãos interceptados.

O desvio padrão ‘s’ dos cálculos realizados anteriormente é obtido por meio da relação:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (d_i - \bar{d})^2}{N-1}} \quad (5.10).$$

Sendo,  $d_i$  o diâmetro de cada medida calculada por um dos métodos citados anteriormente,  $\bar{d}$  o diâmetro médio e  $N$  o número de grãos interceptados.

Após a análise microestrutural das amostras estudadas neste trabalho, realizou-se medidas dielétricas, ferroelétricas, piroelétricas, eletrocalóricos e piezoelétricas nas mesmas. Como dito anteriormente, as cerâmicas em forma de discos foram submetidas ao processo de deposição de um filme fino de ouro pelo método de “Sputtering” durante 15 minutos, antes de serem micrografadas. Após, suas bordas foram lixadas, mantendo o filme fino em ambas as superfícies. Essas cerâmicas foram então submetidas a medidas dielétricas e ferroelétricas.

#### 5.2.4 Caracterização Dielétrica

Sabe-se que, quando um sistema físico sofre alguma excitação externa que o leva a sair de seu estado de equilíbrio termodinâmico, o tempo necessário para que ele volte ao equilíbrio em resposta a essa excitação é chamado de tempo de relaxação. Especificamente, em se tratando de um dielétrico polar, quando este é submetido a um campo elétrico ocorrerá à polarização e/ou a condução elétrica. Se esse campo elétrico que polariza o material oscila no tempo, os dipólos elétricos não serão capazes de seguir instantaneamente a oscilação da excitação. Logo, o campo oscilante e a reorientação dos dipolos ficam defasados, originando uma dissipação de energia, e para esse efeito dá-se o nome de relaxação dielétrica.<sup>23</sup> A grandeza que quantifica este fenômeno é a permissividade dielétrica complexa:

$$\varepsilon^* = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega) \quad (5.11).$$

Da relação (5.11) tem-se que a parte real,  $\varepsilon'$ , é a permissividade dielétrica e a parte imaginária,  $\varepsilon''$ , é o fator de dissipação dielétrica do material, com o fator de perdas definido como  $\operatorname{tg}\delta = \varepsilon''/\varepsilon'$ .

Para analisar os efeitos relacionados a processos de relaxação em materiais ferroelétricos, determinam-se as dependências com a temperatura e frequência das partes real e imaginária da permissividade dielétrica utilizando a espectroscopia dielétrica. Para isso, como dito anteriormente, considera-se as amostras testadas como capacitores de placas paralelas com capacitância dada por:

$$C = \varepsilon\varepsilon_0 \frac{A}{d} \quad (5.12);$$

sendo  $\varepsilon_0$  a permissividade dielétrica do vácuo,  $\varepsilon$  a permissividade dielétrica do material estudado,  $A$  é a área do eletrodo e  $d$  a distância entre as placas do capacitor (no caso a espessura da amostra analisada que se refere à distância entre seus eletrodos).

Considere agora que esse capacitor é ideal. Assim, quando submetido a uma tensão elétrica senoidal ( $V = V_0 e^{-i\omega t}$ ), uma corrente de carga flui através do mesmo, sendo expressa por:

$$I = \frac{dQ(t)}{dt} = i\omega CV \quad (5.13).$$

Assim, é possível obter  $\varepsilon'$  e  $\varepsilon''$  se considerar a amostra como um circuito RC paralelo. Neste caso, a admitância complexa será dada por:

$$Y = G + iB \quad (5.14),$$

sendo  $G$  a condutância e  $B$  a susceptância. A parte real e imaginária da constante dielétrica pode então ser escrita na forma:

$$\varepsilon' = \frac{Bd}{\omega A \varepsilon_0} \quad \text{e} \quad \varepsilon'' = \frac{Gd}{\omega A \varepsilon_0} \quad (5.15).$$

Para as amostras estudadas neste trabalho, utilizou-se uma ponte RLC Agilent E4980. Além disso, as medidas foram realizadas em função da temperatura com o auxílio do criostato JANIS CCS-400H/204, além de um controlador de temperaturas Lake Shore 331T. Essas medidas também foram obtidas em função da frequência e foram realizadas no laboratório do Grupo de Desenvolvimento de Dispositivos Multifuncionais do Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá. Na sequência, utilizando o mesmo criostato, realizou-se medidas de corrente piroelétrica (ou corrente de despolarização), como descrito a seguir.

### 5.2.5 Caracterização Piroelétrica

Os cristais dielétricos lineares (piroelétricos) são aqueles que exibem polarização espontânea em todo o intervalo de temperatura de sua existência. Já os materiais ferroelétricos exibem normalmente fases polares no intervalo de temperaturas de existência da fase ferroelétrica. A principal diferença entre os piroelétricos e os ferroelétricos é que os ferroelétricos dividem-se em regiões de polarização espontânea, que são regiões de mínima energia livre, conhecido como domínios ferroelétricos, e os piroelétricos não.<sup>24</sup>

O fenômeno da piroeletricidade se dá quando um material piroelétrico é submetido à variação de temperatura, provocando mudanças na polarização espontânea do material testado e, conseqüentemente, o aparecimento de uma diferença de potencial em sua superfície.

O efeito piroelétrico só é observado em materiais que possuem polarização espontânea ou em materiais que apresentem polarização remanescente. Assim, pode-se expressar o coeficiente piroelétrico na forma:

$$p = (\partial P_s / \partial T)_E \quad (5.16).$$

Verifica-se então que o valor do coeficiente piroelétrico depende somente da variação de  $P_s$  com relação a  $T$ , não dependendo do valor absoluto de  $P_s$ .

Quando a temperatura do material sofre mudança, a polarização do mesmo também é mudada. Assim as cargas livres em excesso na superfície do material se concentram em suas faces, dando lugar a um fluxo de corrente no próprio material ou numa malha nele acoplada. Desta forma, para um campo elétrico constante, a corrente piroelétrica ou corrente de despolarização pode ser definida experimentalmente a partir da relação (2.16) como:

$$i = spb \quad (5.17).$$

sendo  $s$  a área do eletrodo,  $b$  a variação da temperatura em relação ao tempo ( $d = dT/dt$ ) ao qual o material piroelétrico testado é submetido e  $p$  o coeficiente piroelétrico.

É importante ressaltar aqui que o efeito inverso ao piroelétrico é conhecido como efeito eletrocalórico e, por muitas vezes na literatura, o coeficiente piroelétrico é também chamado de coeficiente eletrocalórico. Assim, neste trabalho adotou-se o termo “coeficiente eletrocalórico” ao apresentar os resultados obtidos no capítulo posterior, utilizando a relação (2.16) do capítulo 2.

Para a medida da corrente de despolarização, utilizou-se o criostato JANIS CCS-400H/204, como dito anteriormente. Também utilizou-se um controlador de temperaturas Lake Shore 331T e um eletrômetro Keithley, modelo 6514. Inicialmente as amostras foram submetidas a um campo elétrico estático. Logo depois foram resfriadas ainda na presença de campo elétrico. As amostras foram curto circuitadas a fim de eliminar possíveis cargas residuais. Em seguida, a amostra foi ligada aos terminais do eletrômetro e aquecida com o intuito de determinar sua corrente elétrica de despolarização. A taxa de aquecimento utilizada foi de 10 K/min.

### 5.2.6 Caracterização Ferroelétrica

As medidas de histerese ferroelétrica foram efetuadas com o objetivo de estudar o comportamento da solução sólida  $Ba_{(1-x)}Na_xTi_{(1-x)}Nb_xO_3$ , quando submetida à ação de um campo elétrico externo. Em geral, essas curvas são obtidas com o uso de um circuito Sawyer – Tower, ou em circuitos equivalentes. Os primeiros estudos utilizando circuitos dessa natureza foram realizados por C. B. Sawyer e C. H. Tower<sup>25</sup> quando estudavam as propriedades ferroelétricas do sal de Rochelle. A figura 5.13 ilustra um circuito Sawyer – Tower.

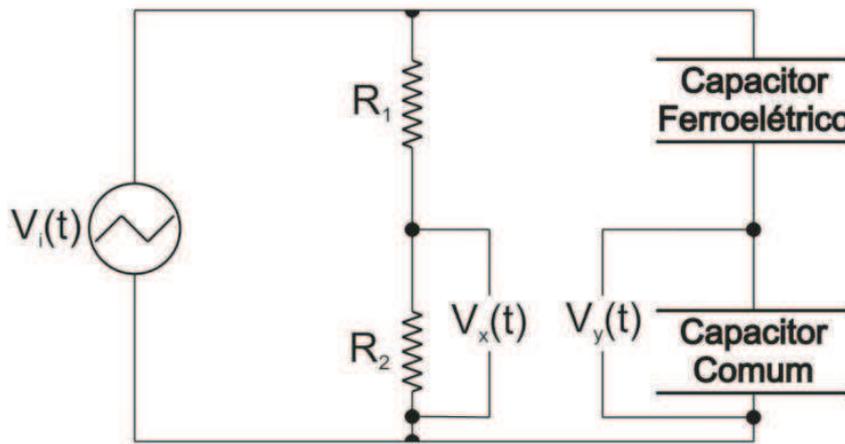


Figura 5.13 – Circuito Sawyer – Tower.<sup>25</sup>

Neste circuito a amostra atua como um capacitor ferroelétrico ligado em paralelo a um resistor e em série com outro capacitor comum de referência sobre o qual é realizada a medida de tensão de saída  $V_y(t)$ , que é proporcional a polarização  $P(t)$  da amostra. Esses, por sua vez, são ligados em paralelo a uma fonte alternada de alta tensão. As resistências  $R_1$  e  $R_2$  estão ligadas em série sendo que  $R_1$  simula o efeito de corrente de deslocamento através do capacitor ferroelétrico com resistência finita. Já a resistência  $R_2$  apresenta resistência mais baixa e representa a impedância de entrada do instrumento utilizado para a medida de voltagem de saída  $V_x(t)$ , que é proporcional ao campo  $E(t)$ , aplicado na amostra.

Quando a voltagem de entrada,  $V_i(t)$ , é nula a voltagem de saída ( $V_x(t)$  e  $V_y(t)$ ) também será. No entanto, quando essa tensão vai sendo aumentada, a tensão de saída será proporcional à resposta do capacitor ferroelétrico, no caso a amostra testada, e dos resistores. Ou seja, ao se remover a tensão de entrada, a tensão de saída observada sobre o capacitor comum será proporcional à polarização remanescente na amostra (capacitor ferroelétrico).<sup>25</sup>

Com o uso do circuito citado anteriormente, algumas equações são utilizadas para construir as curvas de histerese ferroelétrica, isto é, a relação para o campo elétrico e para a polarização.<sup>25</sup> Ou seja:

$$E(t) = R_1 V_x(t) / R_2 d \quad (5.18).$$

Da equação (5.18),  $R_1$  é a resistência do resistor  $R_1$ ,  $R_2$  a resistência do resistor  $R_2$ ,  $V_x(t)$  a tensão de saída sobre o resistor  $R_2$  e  $d$  a espessura da amostra. Ainda,

$$P(t) = C V_y(t) / A \quad (5.19);$$

sendo  $V_y(t)$  a tensão de saída sobre o capacitor de referência,  $A$  a área do eletrodo da amostra e  $C$  a capacitância do capacitor de referência.

As medidas de polarização elétrica em função de um campo elétrico oscilante externo aplicado para as amostras de BTNN foram realizadas com o auxílio de um circuito Sawyer – Tower, um osciloscópio da Marca Agilent modelo 54645A, um gerador de funções arbitrárias da marca Agilent modelo 33120A, uma fonte amplificadora de tensão da marca TREK modelo 610E, além de um microcomputador utilizado na aquisição de dados. As medidas foram obtidas à temperatura ambiente para uma frequência de 30 Hz, no laboratório do Grupo de Cerâmicas Ferroelétricas da Universidade Federal de São Carlos (GCFerr - UFSCAR).

### 5.2.7 Caracterização Piezoelétrica

As cerâmicas piezoelétricas apresentam alguns modos de vibração mecânica com uma ressonância fundamental e seus respectivos harmônicos. Assim, é possível excitar um determinado modo de vibração desde que este esteja desacoplado dos demais modos, fazendo com que sua frequência de ressonância se isole das frequências dos outros modos. Portanto, ao se conformar as amostras cerâmicas em determinadas geometrias específicas (comprimento, largura, espessura e diâmetro) é possível desacoplar esses modos de vibração. Logo, para realizar as medidas piezoelétricas em um material cerâmico é necessário seguir alguns padrões para a geometria ideal de medida e para as direções de polarização. A figura 5.14 ilustra as geometrias padrões e a direção de polarização das amostras para a obtenção dos coeficientes piezoelétricos.

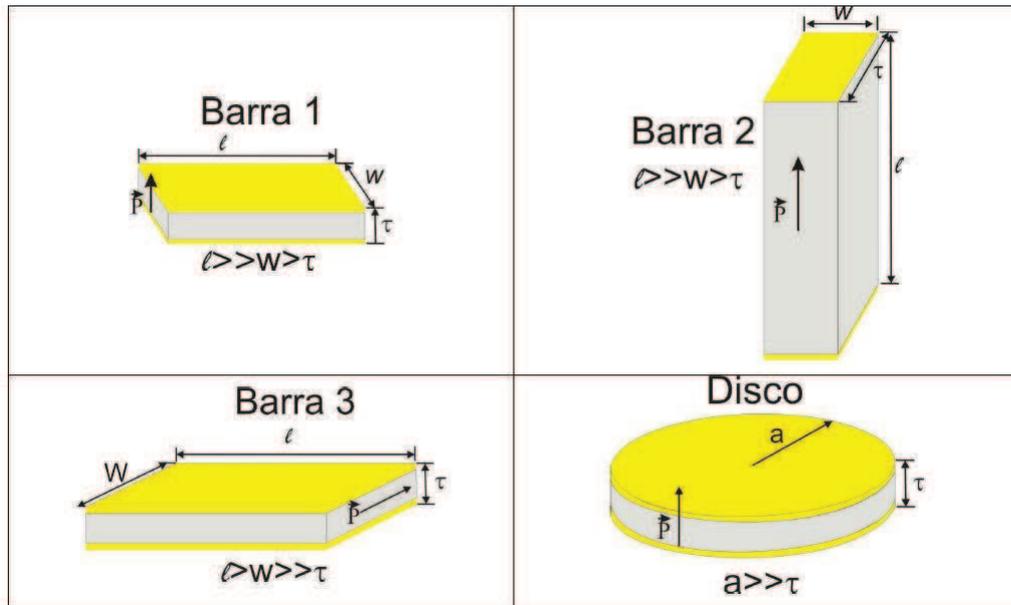


Figura 5.14 – Geometrias padrões e direção de polarização para a obtenção dos coeficientes piezoelétricos.<sup>26</sup>

Para a caracterização piezoelétrica das amostras costuma-se utilizar o método ressonante que consiste em se medir a impedância do material testado em função da frequência. As frequências de ressonância ( $f_r$ ) e antirressonância ( $f_a$ ) das cerâmicas piezoelétricas polarizadas são dependentes das dimensões da amostra e de algumas propriedades como constante dielétrica, constantes elásticas e coeficientes piezoelétricos. A partir dos valores de  $f_r$  e  $f_a$  é possível calcular então os coeficientes piezoelétricos. Um exemplo a ser citado aqui é o fator de qualidade mecânica ( $Q_m$ ), dada por:

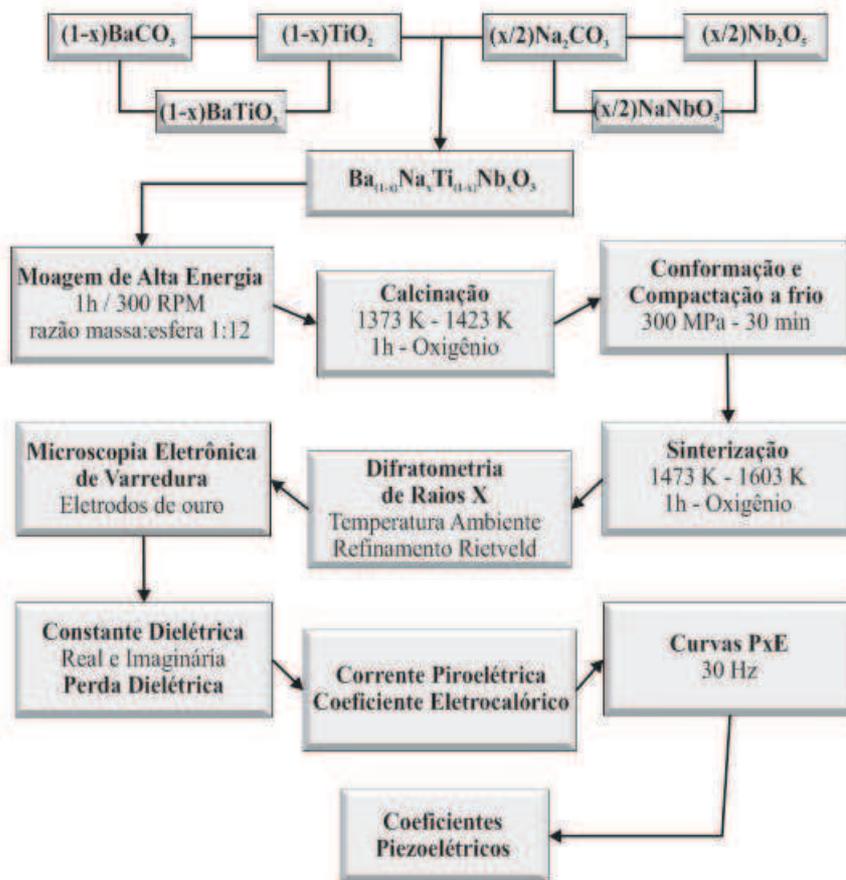
$$Q_m = f_a^2 / 2\pi f_r Z_r C_0 (f_a^2 - f_r^2) \quad (5.20).$$

sendo  $Z_r$  a impedância real e  $C_0$  a capacitância do material testado. Os demais coeficientes e suas respectivas equações em função de  $f_a$  e  $f_r$  são apresentados no Apêndice B – Coeficientes Piezoelétricos.

Para as medidas piezoelétricas realizadas com as amostras de BTNN utilizou-se uma ponte RLC Agilent E4980. Para tanto, as amostras foram conformadas nas dimensões apresentadas pela figura 5.14. Essas amostras foram submetidas a um campo elétrico de polarização de 10 kV/cm durante 3 h, mergulhadas em óleo de silicone. A impedância das amostras foi determinada em função da frequência, que variou de 1 kHz a 2 MHz, a fim de determinar as frequências fundamentais de ressonância ( $f_r$ ) e antirressonância ( $f_a$ ).

Posteriormente o intervalo de frequências foi reduzido para aumentar a resolução na determinação de  $f_r$  e  $f_a$ .

Por fim, como foram muitas as técnicas de produção e caracterização empregadas na produção da solução sólida  $Ba_{(1-x)}Na_xTi_{(1-x)}Nb_xO_3$  e discutidas nesse capítulo, construiu-se o fluxograma ilustrado pela figura 5.15, com o intuito de simplificar os passos para produção e caracterização seguidos durante esse trabalho.



**Figura 5.15** – Fluxograma contendo todos os passos de processamento e caracterização das amostras estudadas neste trabalho.

**REFERÊNCIAS**

1. SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. *Prog. Mat. Sci.* v. 46, p. 1 – 184, 2001.
2. SURYANARAYANA, C. *Non-equilibrium processing of materials*. Netherlands: Pergamon Press, 1999. 438 p.
3. FROES F. H.; SURYANARAYANA, C.; RUSSELL, K.; WARD-CLOSE, C. M. *Novel techniques in synthesis and processing of advanced materials*. Warrendale, PA: TMS, 1994. p. 1 – 21.
4. KONG, L. B.; ZHANG, T.S.; MA, J.; BOEY, F. Progress in synthesis of ferroelectric ceramic materials via high – energy mechanochemical technique. *Progress in Materials Science*, v. 53, p. 207-322, 2008.
5. Ciência dos Materiais Multimídia. Disponível em: <<http://www.cienciosmateriais.org>>. Acesso em: 19 dez. 2011.
6. ROMER, A. Accident and professor Röntgen. *American Journal of Physics*, v. 27, p. 275-277, 1959.
7. SANTOS, C. A. Raios X: Descoberta casual ou criterioso experimento?. *Ciência Hoje*, v. 19, p. 26-35, 1995.
8. CULLITY, B. D. *Elements of X-ray diffraction*. Department of metallurgical engineering and material science, University of Notre Dame, Notre Dame, USA: Addison-Wesley Publishing Company, 1956. 513 p.
9. KITTEL, C. *Introdução à física do estado sólido*. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1978. 598 p.
10. CALLISTER, W. D. *Ciência e engenharia dos materiais*. São Paulo: Ltc, 2002. 589 p.
11. Manual de Instruções: Difratorômetro de raios X – Shimadzu – Maxima\_X XRD – 7000. Disponível em: <[www.shimadzubrasil.com.br](http://www.shimadzubrasil.com.br)>. Acesso em: 19 dez. 2008.
12. RIETVELD, H. *A profile refinement method for nuclear and magnetic structures*. *J. Appl. Cryst.* v. 2, p. 65 -71, 1969.
13. YOUNG, R. A. *The Rietveld Method*. IUCr: Oxford University Press, 1995. 298p.
14. MCCUSKER, L.B.; VON DREELE, R.B.; COX, D.E.; LOUER D.; SCARDI, P. Rietveld refinement guidelines. *Journal of Applied Crystallography*, v.32, p. 36 – 50, 1999.
15. WEST, A. R. *Solid State Chemistry and its Applications*. Inglaterra: John Wiley & Sons, 1998. 742 p.
16. CARVAJAL, J. R. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. *Phys. B.* v. 192, p. 55 – 69, 1993.
17. VANVLACK, L. H. *Propriedades dos Materiais Cerâmicos*. São Paulo, Brasil: Edgar Blücher Ltda, 1973. 318 p.

18. GOODHEW, P.J.; HUMPHREYS, J.; BEAMLAND, R. *Electron Microscopy and Analysis*. London: Taylor & Francis, 2001. 251 p.
19. PADILHA, A. F.; FILHO, F. A. *Técnicas de Análises Microestrutural*. São Paulo, Brasil: Hemus, 1985. 343 p.
20. KNOLL, M. Aufladepotential und Sekundäremission elektronenbestrahlter Körper. *Z Tech. Phys.* v. 16, p. 467 – 475, 1935.
21. VON ARDENNE M. Das Elektronen-Rastermikroskop. Theoretische Grundlagen. *Z.Tech. Phys.* v. 109, p. 553 – 572, 1938.
22. GOLDSTEIN, J. I.; NEWBURY, D. E.; JOY, D. C.; LYMAN, C. E.; ECHLIN, P.; LIFSHIN, E.; SAWYER, L.; MICHAEL, J. R. *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*. Materials Scientists and Geologists. New York: Plenum Press, 1992. 586 p.
23. MCDONALD, J. R. *Impedance Spectroscopy – Emphasizing solid materials and system*. New York: John Wiley & Sons, 1987. 346 p.
24. SANTOS, I. A. *Comportamento Relaxor e Transição de Fase Difusa em Ferroelétricos com Estrutura Tungstênio Bronze*. 2001. 155 p. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, São Paulo.
25. SAWYER, C. B.; TOWER, C. H. Rochelle salt as a dielectric. *Physical Review*. v. 35, p. 269 – 273, 1930.
26. FREITAS, V. F. *Mecanosíntese e Caracterizações Ferróicas de Cerâmicas de  $(1-x)BiFeO_3 - (x)PbTiO_3$* . 2009. 119 p. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Paraná.

# CAPÍTULO 6

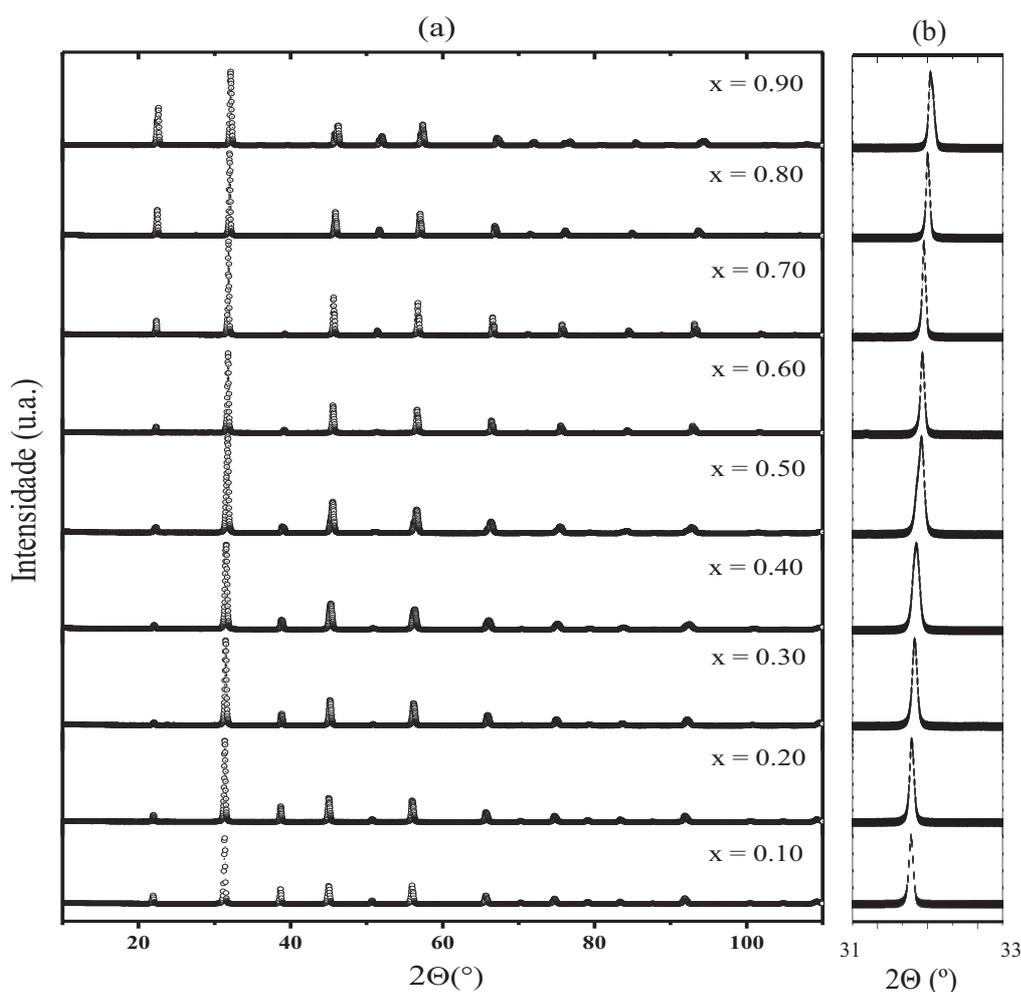
## RESULTADOS E DISCUSSÕES

Ao longo deste capítulo serão apresentados os resultados experimentais obtidos das análises físicas das amostras cerâmicas de  $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Na}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{Nb}_x\text{O}_3$ . Esses resultados serão analisados e discutidos, seguindo a presente ordem: Difratomia de raios X, microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia dielétrica, caracterizações ferroelétricas, caracterizações piroelétricas, eletrocalóricas e piezoelétricas. As discussões relativas a cada tipo de caracterização serão apresentadas em conjunto com os resultados a fim de facilitar o entendimento acerca dos fenômenos observados.

### 6.1 DIFRATOMIA DE RAIOS X

Inicialmente, o propósito do presente trabalho foi a síntese das amostras de  $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Na}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{Nb}_x\text{O}_3$  ( $x = 0.10; 0.20; 0.30; 0.40; 0.50; 0.60; 0.70; 0.80$  e  $0.90$ ) monofásicas, ou seja, sem a presença de fases espúrias ou secundárias. Essas fases espúrias usualmente surgem durante a síntese destas soluções sólidas e podem não conter as características físicas desejadas para as aplicações almejadas. Assim, como dito anteriormente, todas as amostras foram sintetizadas via moagem em altas energias, seguida pelo processo de calcinação e, posteriormente, sinterização. O tempo e as temperaturas de calcinação e sinterização, para cada uma das amostras analisadas, foram apresentados no capítulo 5, tabela 5.1. Os difratogramas de raios X foram obtidos à temperatura ambiente, e para tal utilizou-se o difratômetro da marca SHIMADZU, modelo XRD 7000. É importante destacar que a rota de síntese para a produção das cerâmicas de BTNN se mostrou eficiente, visto que ao compará-la com os dados da literatura percebe-se uma diminuição significativa em relação a tempo e temperaturas de tratamentos térmicos. H. Abdelkefi e colaboradores<sup>1</sup>, por exemplo, obtiveram a cerâmica BTNN30/70, com 15 h de calcinação à 1423 K e 3 h de sinterização à 1523 K. Já, neste trabalho, essa mesma cerâmica foi obtida em 1 h de moagem, 1 h de calcinação à 1373 K e 1 h de sinterização à 1493 K. Esse resultado mostra que a

transferência de energia proporcionada pela moagem em altas energias possibilitou a produção das cerâmicas estudadas neste trabalho, em menores tempos de tratamento térmico e em menores temperaturas. Assim sendo, a figura 6.1 ilustra os difratogramas para todas as composições analisadas neste trabalho, a fim de se fazer um comparativo entre eles e analisar como o sistema BTNN se comporta com o aumento de  $x$  na solução sólida  $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Na}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{Nb}_x\text{O}_3$ .

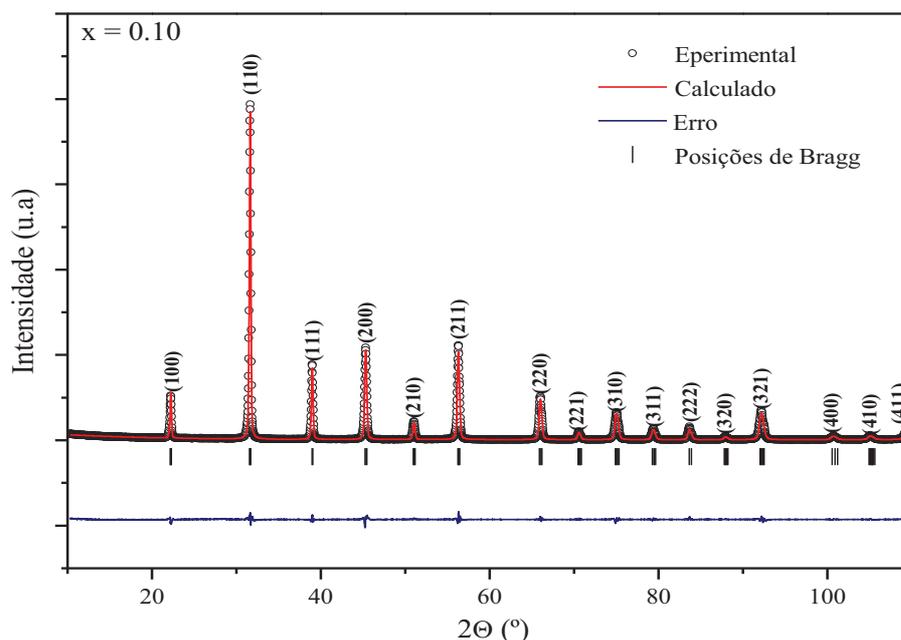


**Figura 6.1** – Difratogramas de raios X das amostras  $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Na}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{Nb}_x\text{O}_3$  para diferentes valores de  $x$ , com  $2\theta$  de (a)  $10^\circ$  a  $110^\circ$  e (b)  $31^\circ$  a  $33^\circ$ , à temperatura ambiente.

Ao analisar a figura 6.1 – (a), é possível observar que os difratogramas são semelhantes para todas as diferentes composições. É possível perceber também que, quando os valores de  $x$  aumentam, ocorre um deslocamento em uma mesma direção, de todos os picos observados e para todos os difratogramas. A figura 6.1 – (b) exemplifica essa observação para o pico de maior intensidade. Para a composição BTNN90/10, o difratograma obtido é muito semelhante ao do

BaTiO<sub>3</sub> e, na medida em que se aumenta o valor de  $x$ , os deslocamentos vão aumentando até obter-se um difratograma muito próximo àquele do NaNbO<sub>3</sub> puro, como observado para o composto BTNN10/90. De fato, com o aumento de  $x$ , diminui-se a quantidade de BaTiO<sub>3</sub> introduzida na estrutura do NaNbO<sub>3</sub> e o cátion Na<sup>+</sup> passa a ocupar o sítio do Ba<sup>2+</sup> bem como o cátion Nb<sup>5+</sup> passa a ocupar o sítio do Ti<sup>4+</sup>. Contudo, o raio iônico do bário (Ba) é maior que o do sódio (Na) para o mesmo número de coordenação (XII), e o titânio (Ti) e o nióbio (Nb) têm raios iônicos com valores muito próximos para o mesmo número de coordenação (VI). Conseqüentemente, quando os valores de  $x$  aumentam observa-se uma diminuição dos parâmetros de rede da estrutura cristalina, e essa diminuição é refletida no deslocamento dos picos nos difratogramas de raios X. O comportamento dos parâmetros de rede será melhor analisado posteriormente, com o auxílio dos resultados obtidos do refinamento estrutural Rietveld. Além disso, ao comparar os difratogramas obtidos com o banco de dados ICSD (“Inorganic Crystal Structure Database”) e os demais trabalhos apresentados na literatura, encontrou-se somente os dados catalogados para as amostras de  $x = 0.30, 0.40$  e  $0.70$ . Ao fazer um comparativo com os dados encontrados na literatura,<sup>1-4</sup> pode-se afirmar que as amostras produzidas neste trabalho são monofásicas, isto é, não há presença de fases espúrias. Contudo, devido à falta de referências para os demais compostos, utilizou-se o refinamento estrutural Rietveld, por meio do programa FULLPROF, com a pretensão de caracterizar os difratogramas obtidos, além de comparar os resultados com os difratogramas já catalogados.

A figura 6.2 apresenta o difratograma de raios X em conjunto com o refinamento estrutural Rietveld realizado para o composto Ba<sub>(1-x)</sub>Na<sub>x</sub>Ti<sub>(1-x)</sub>Nb<sub>x</sub>O<sub>3</sub> com  $x = 0.10$ . Após o término do refinamento, concluiu-se que o composto BTNN90/10 possui simetria tetragonal e grupo espacial *P4mm*, com parâmetros de rede próximos aos do BaTiO<sub>3</sub> puro, que também possui simetria tetragonal. Essa conclusão foi tomada baseando-se nos valores dos resíduos (capítulo 5, seção 5.2.1.1) obtidos ao término de cada refinamento. Além disso, ela está de acordo com H. Kkhemakhem e colaboradores,<sup>2-4</sup> que afirmaram que, para baixos valores de  $x$ , o sistema BTNN apresenta simetria tetragonal. Ainda, observando a figura 6.2, é possível perceber que o erro obtido (representado pela linha azul no gráfico) para esse refinamento estrutural Rietveld é de fato muito pequeno. Os demais parâmetros obtidos com esse refinamento são apresentados na tabela 6.1.

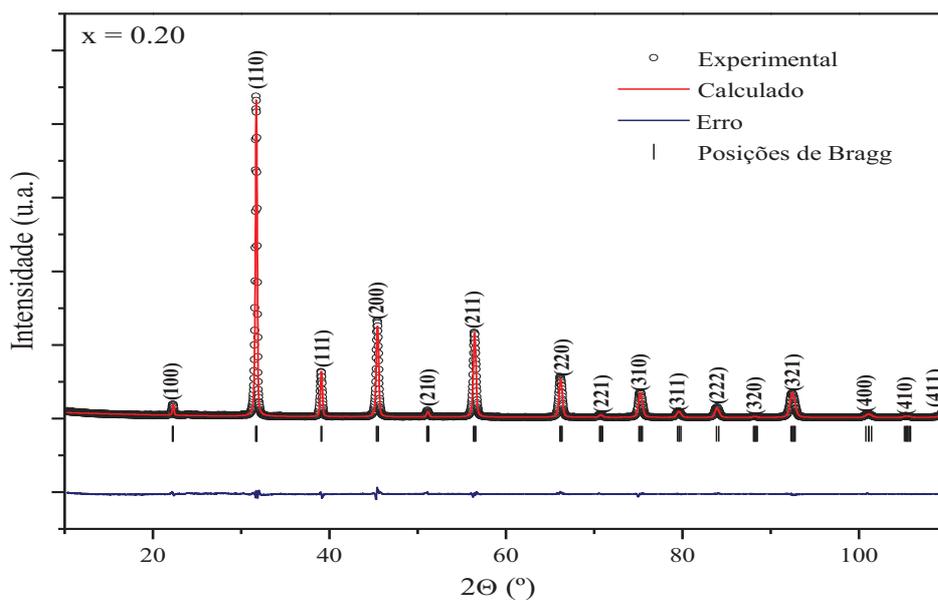


**Figura 6.2** – Difratoograma de raios X e refinamento estrutural Rietveld do composto  $\text{Ba}_{0.90}\text{Na}_{0.10}\text{Ti}_{0.90}\text{Nb}_{0.10}\text{O}_3$  (BTNN90/10), à temperatura ambiente.

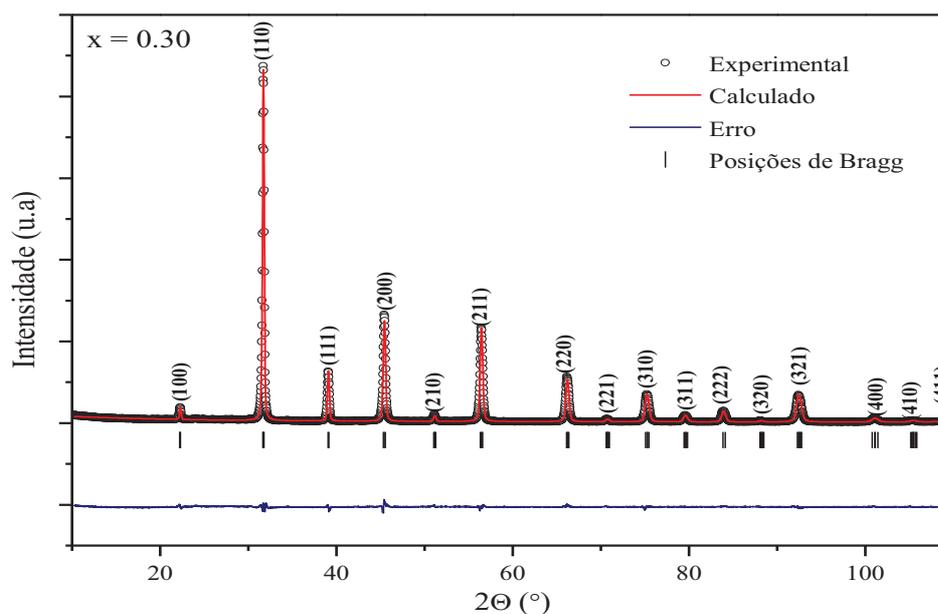
O mesmo protocolo foi empregado para o refinamento do difratograma do composto BTNN80/20. Novamente, ao analisar os valores dos resíduos obtidos (tabela 6.1) concluiu-se que esse sistema é monofásico e apresenta simetria tetragonal e grupo espacial  $P4mm$ , com parâmetros de rede menores do que os observados para o composto BTNN90/10. A figura 6.3 ilustra o difratograma de raios X da amostra  $\text{Ba}_{0.80}\text{Na}_{0.20}\text{Ti}_{0.80}\text{Nb}_{0.20}\text{O}_3$  em conjunto com o refinamento Rietveld.

Já, para os compostos BTNN  $x = 0.30$  (figura 6.4) e  $x = 0.40$  (figura 6.5) realizou-se o refinamento tomando-se como base os dados apresentados na literatura segundo S. Khemakhem e colaboradores<sup>4</sup> e também, H. Abdelkefi e colaboradores<sup>1</sup>, respectivamente. Esses autores afirmaram que os compostos BTNN para  $x = 0.30$  e  $x = 0.40$  apresentam simetria cúbica. De fato, ambos os refinamentos apresentaram ótimos resultados, com valores de resíduos satisfatórios. Contudo, a fim de sanar qualquer dúvida a respeito da simetria proposta para essas composições, realizou-se também o refinamento Rietveld, considerando a simetria tetragonal. Foi possível obter um refinamento estrutural Rietveld com resultados ainda melhores do que aqueles para a simetria cúbica. Isto é, para o resíduo  $\chi^2$ , que é a razão entre os resíduos  $R_{\text{wp}}$  e  $R_{\text{exp}}$ , o valor obtido propondo a simetria cúbica foi de 2.37 e 4.12, enquanto que para a simetria tetragonal foi de 1.25 e 2.37, para  $x = 0.30$  e  $x = 0.40$ , respectivamente. É sabido também que um sistema apresentando

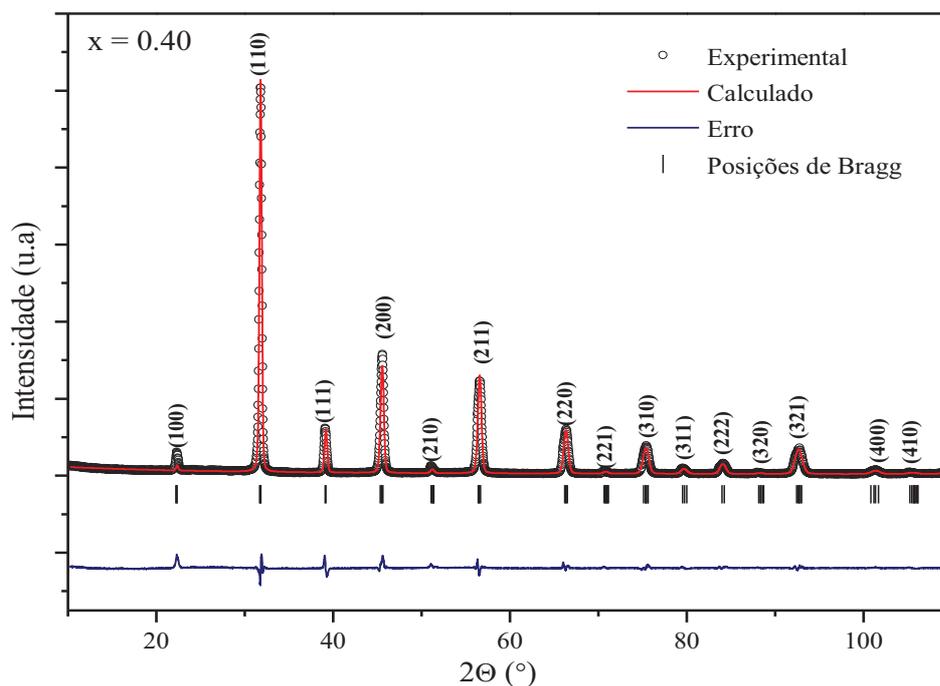
simetria cúbica não possui ferroeletricidade. Por essa razão, concluiu-se que esses sistemas são monofásicos e apresentam simetria tetragonal com grupo espacial  $P4mm$ . Essa afirmação será melhor entendida quando as propriedades ferroelétricas destes compostos forem apresentadas e discutidas na seção 6.4. Os demais parâmetros obtidos com o refinamento estrutura Rietveld são apresentados na tabela 6.1.



**Figura 6.3** – Difratoograma de raios X e refinamento estrutural Rietveld do composto  $\text{Ba}_{0.80}\text{Na}_{0.20}\text{Ti}_{0.80}\text{Nb}_{0.20}\text{O}_3$  (BTNN80/20), à temperatura ambiente.

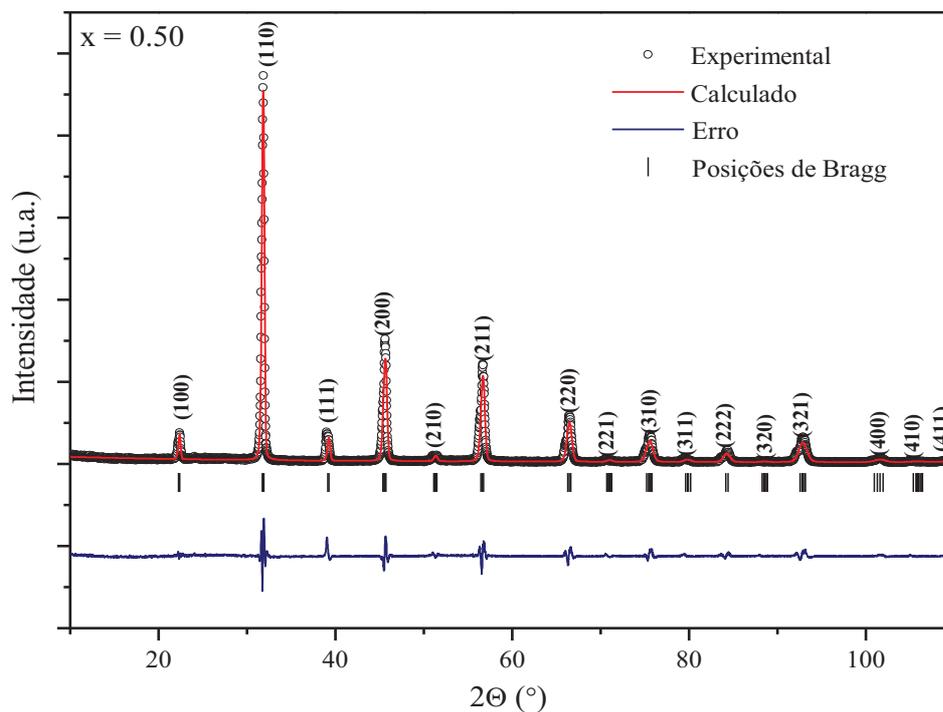


**Figura 6.4** – Difratoograma de raios X e refinamento estrutural Rietveld do composto  $\text{Ba}_{0.70}\text{Na}_{0.30}\text{Ti}_{0.70}\text{Nb}_{0.30}\text{O}_3$  (BTNN70/30), à temperatura ambiente.

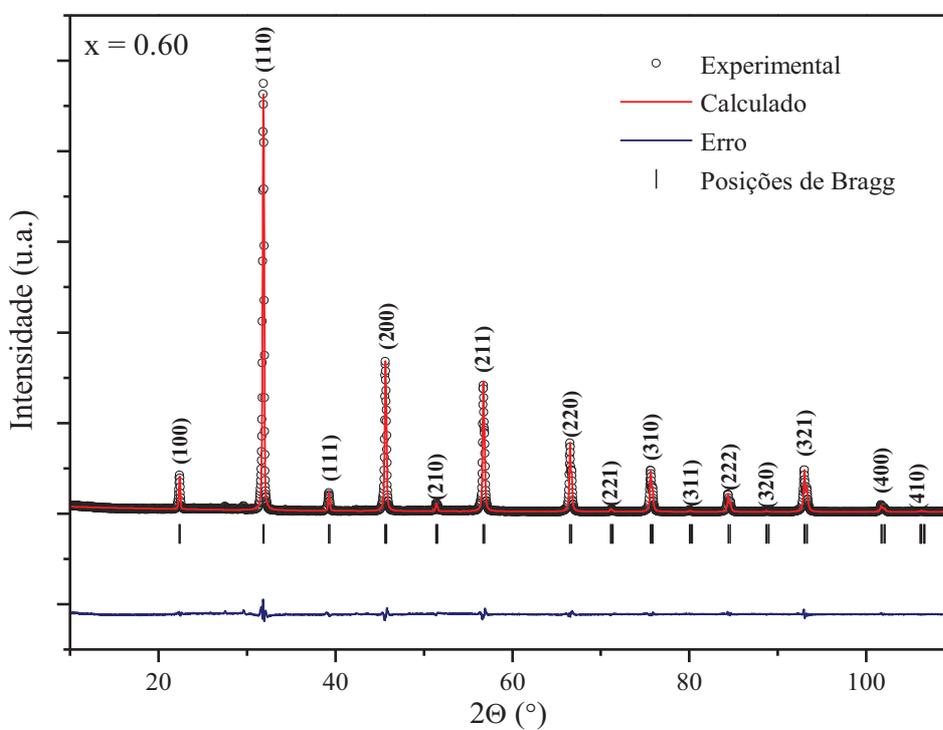


**Figura 6.5** – Difratoograma de raios X e refinamento estrutural Rietveld do composto  $\text{Ba}_{0.60}\text{Na}_{0.40}\text{Ti}_{0.60}\text{Nb}_{0.40}\text{O}_3$  (BTNN60/40), à temperatura ambiente.

Os refinamentos estruturais Rietveld para os compostos  $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Na}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{Nb}_x\text{O}_3$  com  $x = 0.50$ ;  $0.60$ ;  $0.70$  e  $0.80$  (figuras 6.6, 6.7, 6.8 e 6.9, respectivamente) foram ajustados, considerando a simetria tetragonal e grupo espacial  $P4mm$ . Os valores dos parâmetros obtidos para estes refinamentos estão dispostos na tabela 6.1. Ao realizar o refinamento para BTNN50/50, cogitou-se a hipótese do mesmo apresentar uma simetria diferente da tetragonal, visto que os resultados obtidos com o refinamento e o erro apresentado, não se mostraram tão satisfatórios quando comparado aos demais refinamentos para as outras composições ( $\chi^2 = 3.94$ ). Contudo, ao testar diferentes simetrias e analisar os resultados obtidos com o refinamento, concluiu-se que, sem dúvida, o sistema BTNN 50/50 é tetragonal. Para essa composição propôs-se as simetrias cúbica ( $\chi^2 = 5.19$ ), ortorrômbica ( $\chi^2 = 9.12$ ), monoclinica ( $\chi^2 = 8.56$ ) e romboédrica ( $\chi^2 = 11.71$ ). Além disso, diferentemente do que foi reportado na literatura por H. Abdelkefi e colaboradores,<sup>1,5</sup> em que os mesmos afirmaram que o composto BTNN30/70 apresentava simetria cúbica, neste trabalho esse composto apresentou simetria tetragonal. Essa afirmação será melhor entendida quando as propriedades ferroelétricas desse composto forem apresentadas e discutidas na seção 6.4.

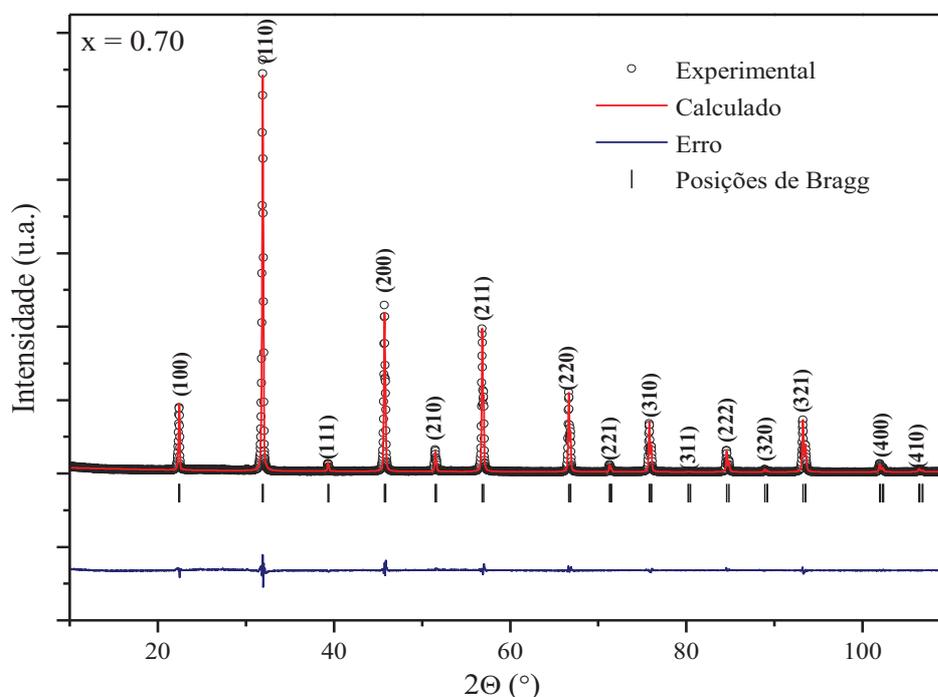


**Figura 6.6** – Difratoograma de raios X e refinamento estrutural Rietveld do composto  $\text{Ba}_{0.50}\text{Na}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{Nb}_{0.50}\text{O}_3$  (BTNN50/50), à temperatura ambiente.

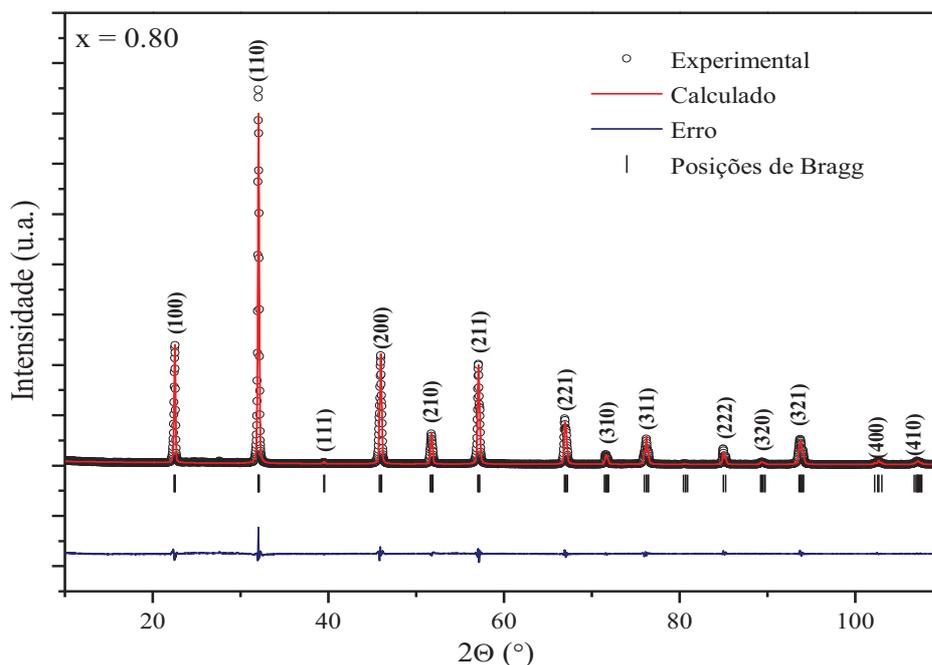


**Figura 6.7** – Difratoograma de raios X e refinamento estrutural Rietveld do composto  $\text{Ba}_{0.40}\text{Na}_{0.60}\text{Ti}_{0.40}\text{Nb}_{0.60}\text{O}_3$  (BTNN40/60), à temperatura ambiente.

Em 2009, S. Xie e colaboradores<sup>6</sup> publicaram um trabalho em que afirmaram que o composto BTNN08/92 apresentava simetria ortorrômbica e que para  $x < 0.90$  a simetria é tetragonal. Esses autores afirmaram também que, para  $0.90 \leq x < 0.92$ , há coexistência das simetrias ortorrômbica e tetragonal, o que configura a presença de um contorno de fases morfotrópico nesse sistema. Assim, com base nessas informações, procedeu-se ao refinamento estrutural Rietveld do composto BTNN10/90. Inicialmente, comparou-se o difratograma do sistema  $\text{Ba}_{0.10}\text{Na}_{0.90}\text{Ti}_{0.10}\text{Nb}_{0.90}\text{O}_3$  com o difratograma do sistema  $\text{NaNbO}_3$  puro, que possui simetria ortorrômbica, e observou-se grande semelhança entre os picos de difração. Realizou-se também o refinamento Rietveld, considerando três modelos para BTNN10/90, como um composto monofásico com simetria tetragonal, como monofásico e simetria ortorrômbica e, por fim, com a presença de duas fases, uma ortorrômbica e outra tetragonal. Os valores de  $\chi^2$  observados foram, respectivamente, 8.92, 3.90 e 12.5. Após analisar os resultados obtidos, concluiu-se que o sistema BTNN10/90, produzido neste trabalho, é monofásico e apresenta simetria ortorrômbica com grupo espacial *Pbcm*. Ao comparar as composições anteriores a esta, estudadas neste trabalho, conclui-se que o BTNN apresenta uma transição de fases estrutural em  $x = 0.90$ , entre as fases com simetria tetragonal e simetria ortorrômbica.

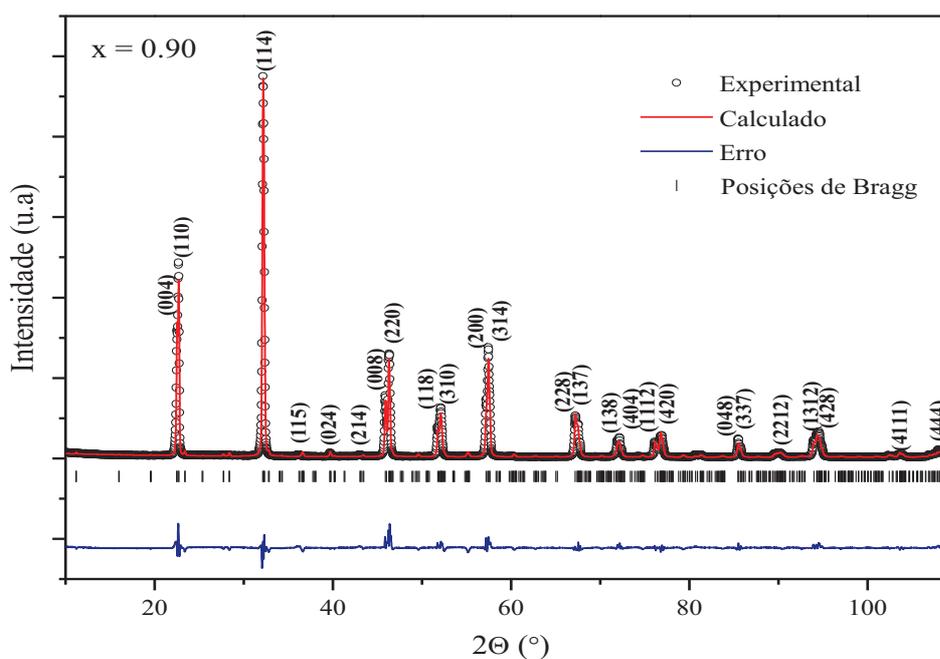


**Figura 6.8** – Difratograma de raios X e refinamento estrutural Rietveld do composto  $\text{Ba}_{0.30}\text{Na}_{0.70}\text{Ti}_{0.30}\text{Nb}_{0.70}\text{O}_3$  (BTNN30/70), à temperatura ambiente.



**Figura 6.9** – Difratoograma de raios X e refinamento estrutural Rietveld do composto  $\text{Ba}_{0.20}\text{Na}_{0.80}\text{Ti}_{0.20}\text{Nb}_{0.80}\text{O}_3$  (BTNN20/80), à temperatura ambiente.

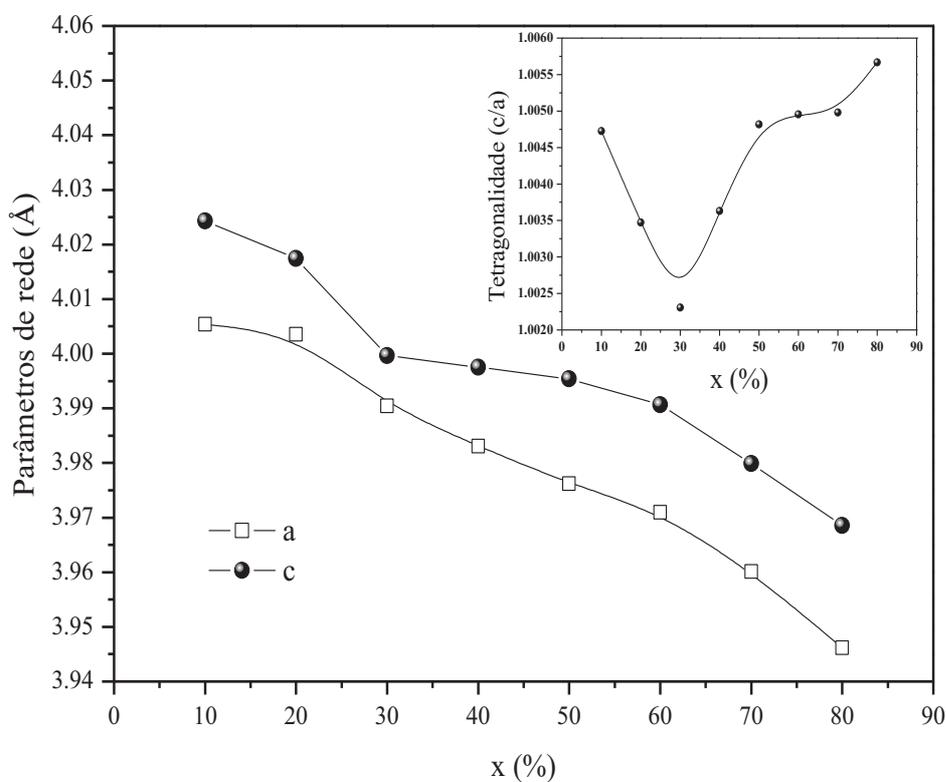
A figura 6.10 apresenta o difratograma de raios X e o refinamento estrutural Rietveld do composto BTNN10/90. As posições de Bragg para esse composto foram indexadas somente para os picos de maior intensidade.



**Figura 6.10** – Difratoograma de raios X e refinamento estrutural Rietveld do composto  $\text{Ba}_{0.10}\text{Na}_{0.90}\text{Ti}_{0.10}\text{Nb}_{0.90}\text{O}_3$  (BTNN10/90), à temperatura ambiente.

Como dito anteriormente, todos os parâmetros obtidos com o refinamento Rietveld, para todas as amostras testadas, são apresentados na tabela 6.1. Nesta tabela, estão dispostos, como segue, os diferentes valores de  $x$ , o grupo espacial, os parâmetros de rede  $a$ ,  $b$  e  $c$ , os ângulos  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ , o volume da cela unitária, os parâmetros da largura a meia altura  $U$ ,  $V$  e  $W$ , e os resíduos  $R_{\text{exp}}$ ,  $R_{\text{wp}}$  e também  $\chi^2$ . Além disso, as posições atômicas e os fatores de ocupação para toda a série estão dispostos no APÊNDICE C – Posições Atômicas Obtidas com o Refinamento Estrutural Rietveld.

Analisando os dados da tabela 6.1 e a figura 6.11 é possível observar a diminuição dos parâmetros de rede em relação ao aumento no valor de  $x$  para os compostos que apresentam a simetria tetragonal. Além disso, esses resultados mostram que a rota de síntese utilizada neste trabalho proporcionou a formação de amostras majoritariamente tetragonais, que são favoráveis à ferroeletricidade. Ainda, ao analisar o fator de tetragonalidade ( $c/a$ ) (figura 6.11 – inset) percebe-se uma diminuição de  $c/a$  com mínimo em  $x = 0.30$ , e na sequência observa-se um aumento dessa razão em relação ao aumento de  $x$ .



**Figura 6.11** – Variação dos parâmetros de rede  $a$  e  $c$  para diferentes valores de  $x$  da solução sólida de  $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Na}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{Nb}_x\text{O}_3$  com simetria tetragonal e grupo espacial  $P4mm$ . Inset: Tetragonalidade ( $c/a$ ) em função de  $x$ .

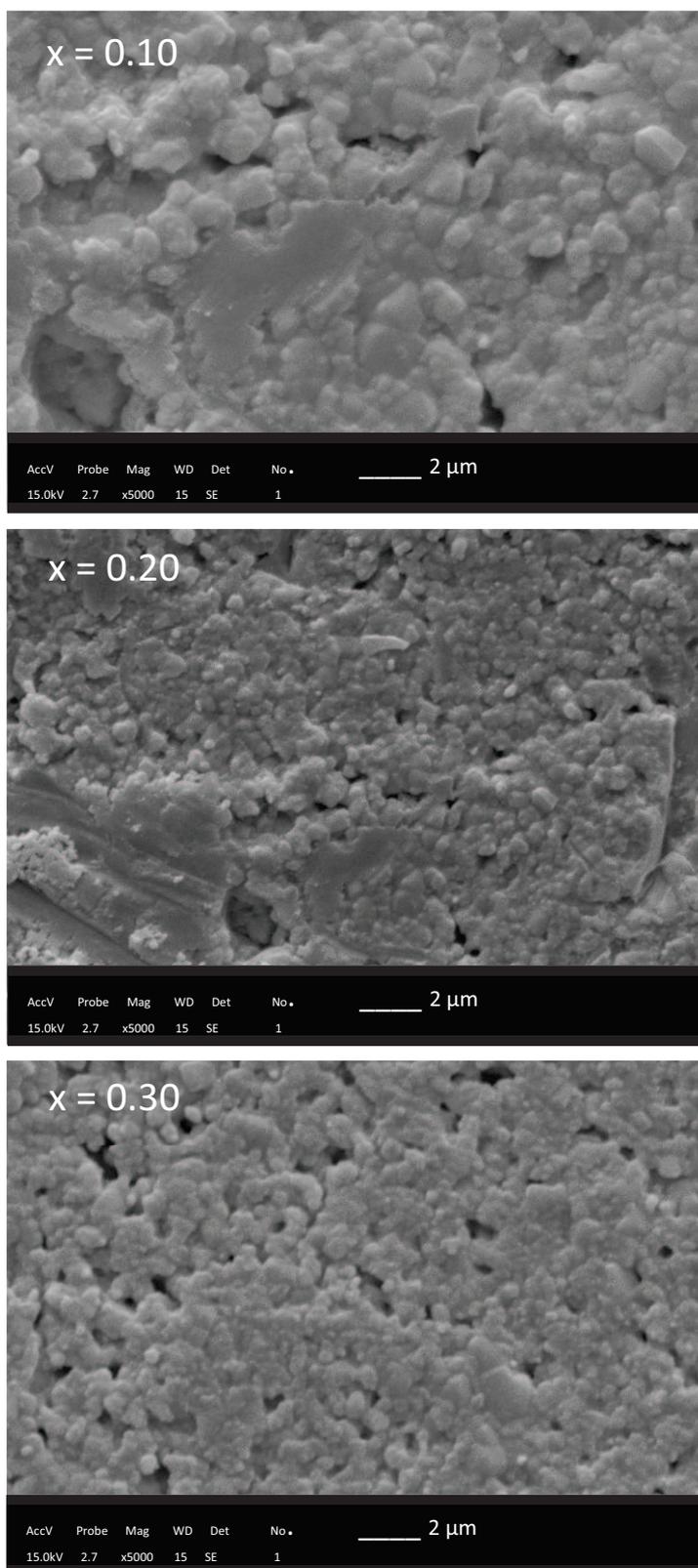
**Tabela 6.1** – Parâmetros obtidos do refinamento Rietveld utilizando o programa FULLPROF-SUIT.

$\text{Ba}_{(1-x)}\text{Na}_x$ $\text{Ti}_{(1-x)}\text{Nb}_x\text{O}_3$	Grupo Espacial	Parâmetros de rede (Å)	Ângulo $\alpha, \beta, \gamma$ (°)	V (Å <sup>3</sup> )	U	V	W	R <sub>exp</sub> (%)	R <sub>wp</sub> (%)	$\chi^2$
<b>x = 0.10</b>	P4mm (n° 99)	a = 4.005(3) c = 4.024(8)	$\alpha = 90$	64.562	0.157129	-0.052173	0.037713	7.97	9.01	1.28
<b>x = 0.20</b>	P4mm (n° 99)	a = 4.003(5) c = 4.017(4)	$\alpha = 90$	64.392	0.112584	-0.039002	0.038851	7.06	9.02	1.67
<b>x = 0.30</b>	P4mm (n° 99)	a = 3.990(4) c = 3.999(6)	$\alpha = 90$	63.688	0.192566	-0.028380	0.045231	8.01	8.94	1.25
<b>x = 0.40</b>	P4mm (n° 99)	a = 3.983(0) c = 3.997(5)	$\alpha = 90$	63.420	0.830546	-0.331385	0.145505	7.44	11.4	2.37
<b>x = 0.50</b>	P4mm (n° 99)	a = 3.976(2) c = 3.995(3)	$\alpha = 90$	63.172	0.166039	-0.436714	0.126064	7.75	15.4	3.94
<b>x = 0.60</b>	P4mm (n° 99)	a = 3.970(9) c = 3.990(6)	$\alpha = 90$	62.864	0.038673	-0.045945	0.039526	8.63	10.1	1.37
<b>x = 0.70</b>	P4mm (n° 99)	a = 3.960(1) c = 3.979(8)	$\alpha = 90$	62.416	0.041303	-0.044949	0.028383	8.09	8.44	1.09
<b>x = 0.80</b>	P4mm (n° 99)	a = 3.946(1) c = 3.968(5)	$\alpha = 90$	61.799	0.051330	-0.034812	0.027691	7.23	8.39	1.35
<b>x = 0.90</b>	Pbcm (n° 57)	a = 5.542(4) b = 5.546(8) c = 15.808(4)	$\alpha = 90$	486.124	0.089470	-0.044609	0.037739	8.26	16.3	3.90

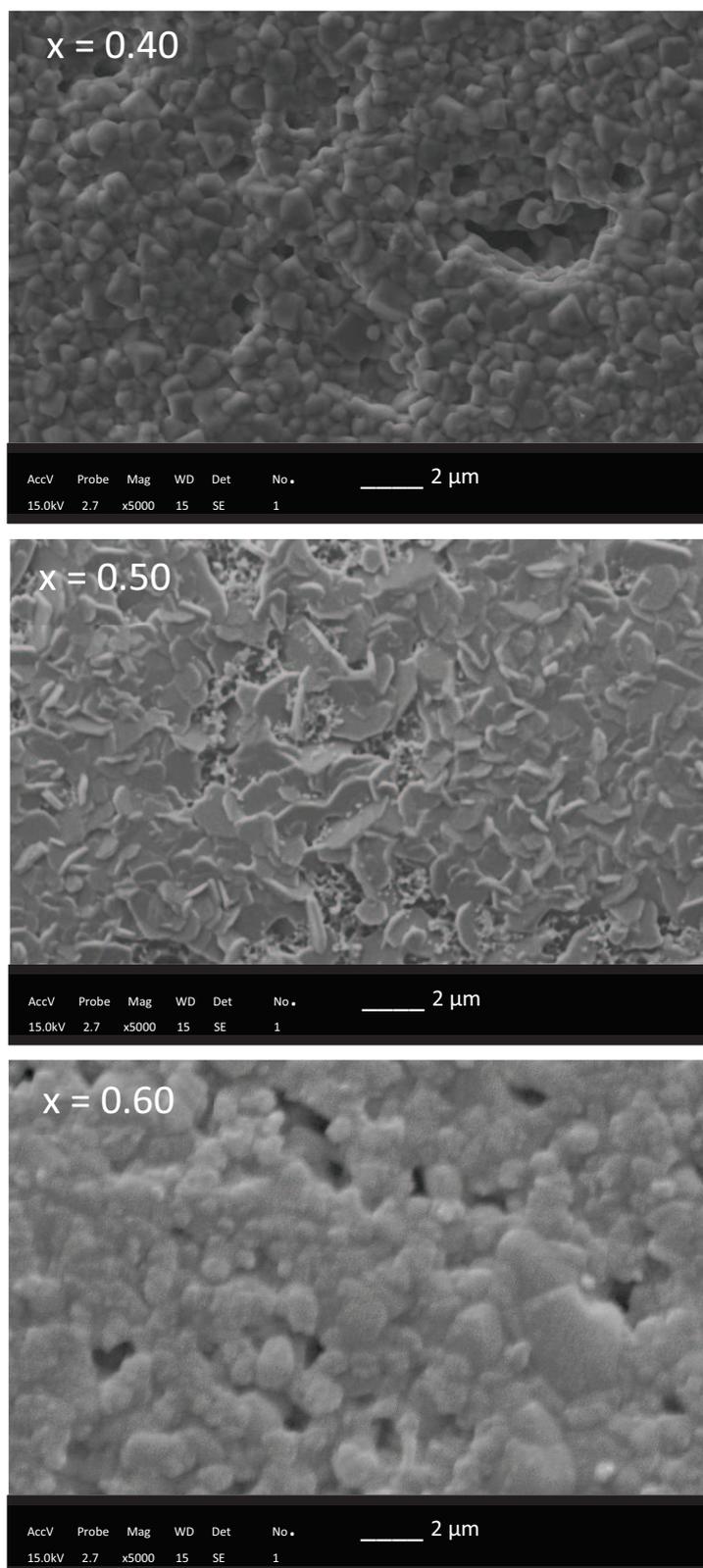
## 6.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As figuras 6.12, 6.13 e 6.14 apresentam as micrografias de superfície obtidas por meio da microscopia eletrônica de varredura, no modo de elétrons secundários, para as composições de BTNN com  $x = 0.10, 0.20$  e  $0.30$ ,  $x = 0.40, 0.50$  e  $0.60$ , e  $x = 0.70, 0.80$  e  $0.90$ , respectivamente. Em uma primeira análise, é possível perceber por meio da figura 6.14 que a amostra de BTNN30/70 é a que apresenta menor porosidade superficial, já que nenhum poro pôde ser observado em sua micrografia. Para a figura 6.12, a amostra BTNN com  $x = 0.30$  e a figura 6.13 as amostras BTNN com  $x = 0.40$  e  $0.60$  apresentam uma morfologia homogênea, além de tamanhos de grão uniformes.

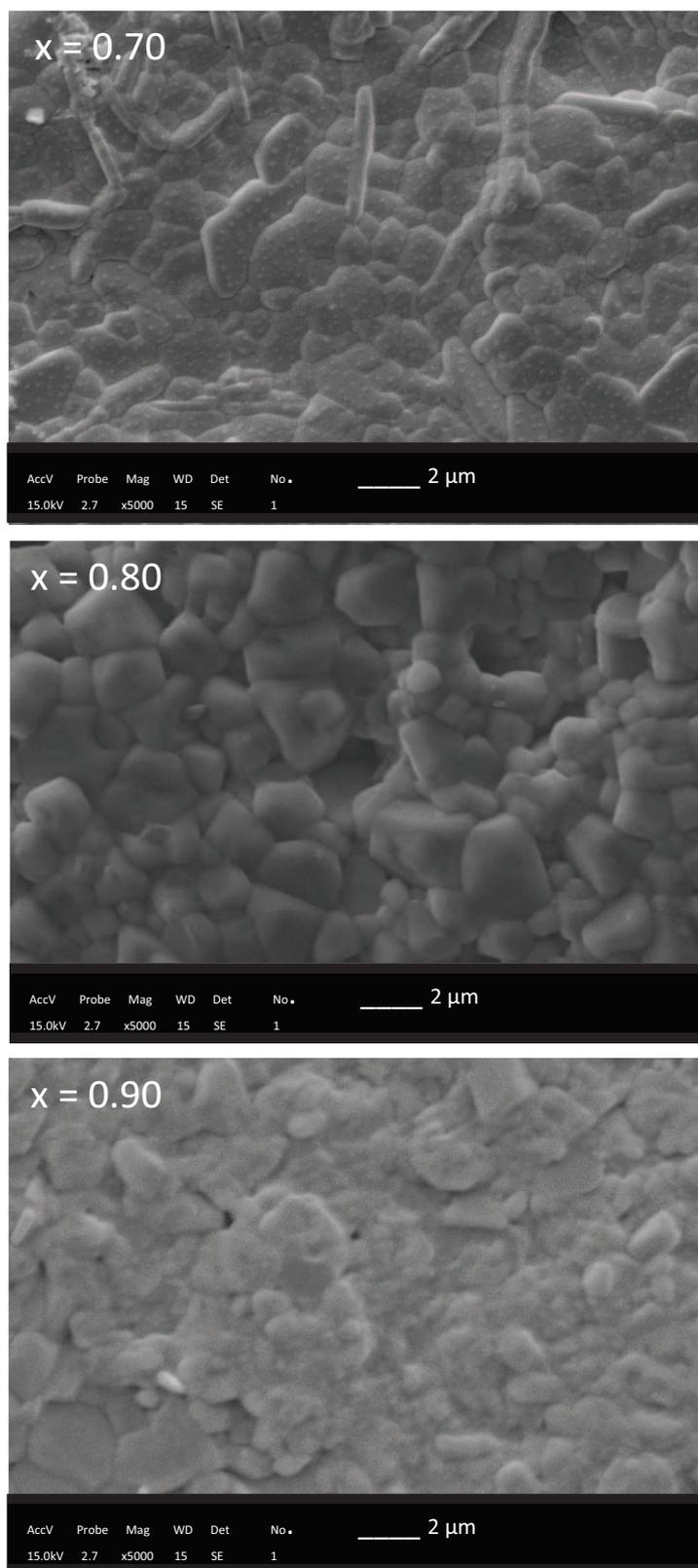
As demais composições apresentaram uma superfície com alguns poros e grãos não uniformes. Além disso, há uma diminuição do tamanho do diâmetro médio de grão com o aumento de  $x$  entre as composições de  $x = 0.10$  até  $x = 0.30$  e um subsequente aumento do tamanho do diâmetro de grão com o aumento de  $x$ . Esses dados podem ser observados na tabela 6.2, que apresenta o tamanho do diâmetro médio de grão com seus desvios padrões ( $\bar{d} \pm \delta d$ ), para todas as composições estudadas neste trabalho, ou ainda por meio do gráfico ilustrado pela figura 6.15. Esses valores foram obtidos empregando-se o método de interceptação linear discutido anteriormente no capítulo 5, seção 5.2.3.1. É importante destacar que, até onde se tem conhecimento, não foram reportados na literatura estudos microestruturais em cerâmicas de BTNN, especificamente para as composições estudadas neste trabalho. Ainda, na tabela 6.2, estão listados os valores calculados para a densidade relativa ( $\rho_r$ ), obtida a partir da razão entre a densidade teórica e a densidade experimental, discutidas no capítulo anterior. O composto que apresenta maior densidade relativa é o BTNN30/70. De fato, ao analisar sua micrografia (figura 6.14) observa-se que não há presença de poros e, portanto, o processo de sinterização para essa composição se mostrou eficiente ao promover uma alta densificação. Com relação às demais composições estudadas, os resultados indicam que a condição de síntese está quase próxima da ideal para a obtenção de cerâmicas menos porosas e mais densas e que apresentem uma microestrutura uniforme e grãos homogêneos, que é a própria para aplicações práticas desses materiais como dispositivos ferroelétricos, piroelétricos e piezoelétricos.



**Figura 6.12** – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para as soluções sólidas de  $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Na}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{Nb}_x\text{O}_3$  com  $x = 0.10, 0.20$  e  $0.30$ .



**Figura 6.13** – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para as soluções sólidas de  $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Na}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{Nb}_x\text{O}_3$  com  $x = 0.40, 0.50$  e  $0.60$ .

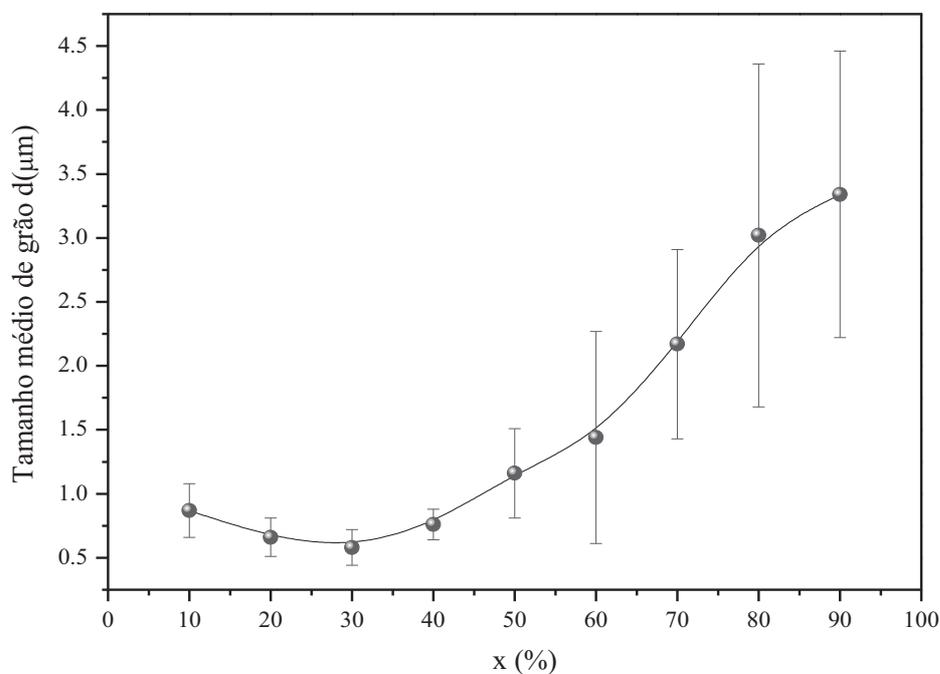


**Figura 6.14** – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para as soluções sólidas de  $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Na}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{Nb}_x\text{O}_3$  com  $x = 0.70, 0.80$  e  $0.90$ .

Ao analisar a tabela 6.2 e a figura 6.15 percebe-se que o comportamento de  $\bar{d}$  indica uma mudança na dinâmica de crescimento de grão para as mesmas condições de síntese. Isto porque o tamanho médio de grão diminuiu entre  $0.10 \leq x \leq 0.30$ , com mínimo em  $x = 0.30$  e na sequência o tamanho médio de grão aumenta com o aumento de  $x$ .

**Tabela 6.2** – Diâmetro médio de grão  $\bar{d}$  e densidade relativa para os diferentes valores de  $x$  da solução sólida de  $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Na}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{Nb}_x\text{O}_3$ .

$\text{Ba}_{(1-x)}\text{Na}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{Nb}_x\text{O}_3$	$\bar{d} \pm \delta d$ ( $\mu\text{m}$ )	$\rho_r$
$x = 0.10$	$0.87 \pm 0.21$	$0.89 \pm 0.02$
$x = 0.20$	$0.66 \pm 0.15$	$0.88 \pm 0.03$
$x = 0.30$	$0.58 \pm 0.14$	$0.89 \pm 0.02$
$x = 0.40$	$0.76 \pm 0.12$	$0.88 \pm 0.05$
$x = 0.50$	$1.16 \pm 0.35$	$0.89 \pm 0.03$
$x = 0.60$	$1.44 \pm 0.83$	$0.90 \pm 0.01$
$x = 0.70$	$2.17 \pm 0.74$	$0.93 \pm 0.01$
$x = 0.80$	$3.02 \pm 1.34$	$0.90 \pm 0.04$
$x = 0.90$	$3.34 \pm 1.12$	$0.90 \pm 0.05$

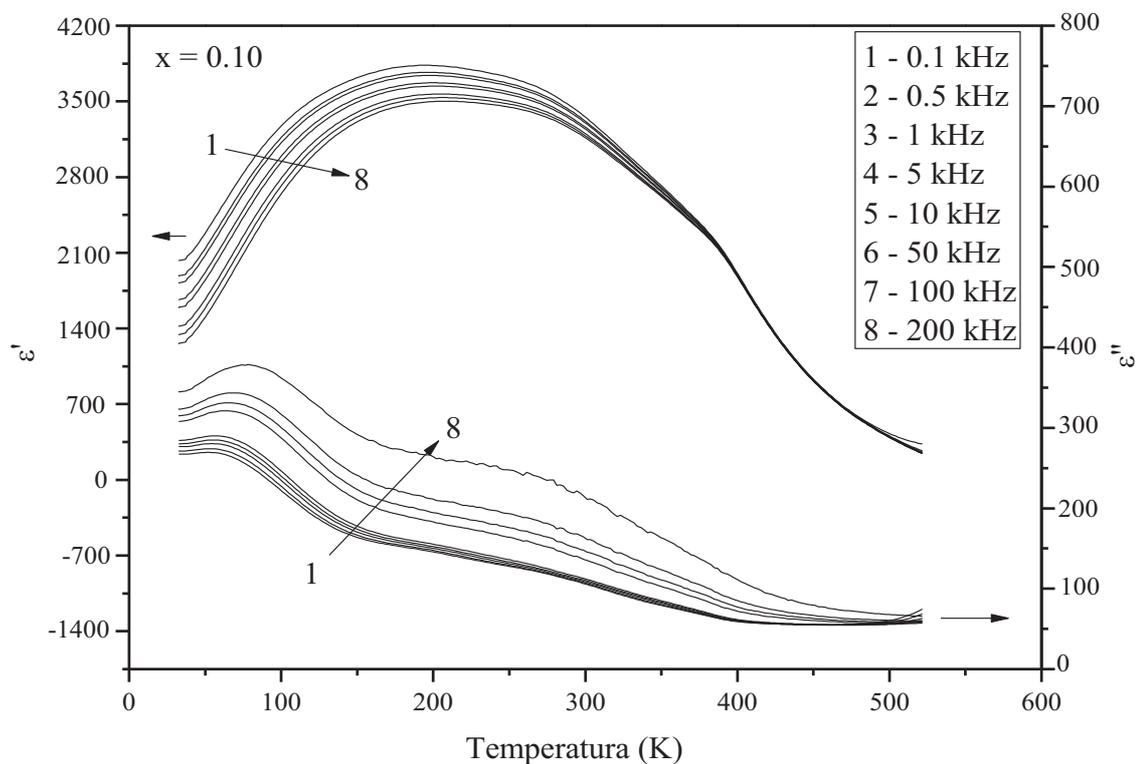


**Figura 6.15** – Tamanho médio de grão para diferentes valores de  $x$  da solução sólida de  $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Na}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{Nb}_x\text{O}_3$ , obtido pelo método de interceptação linear.

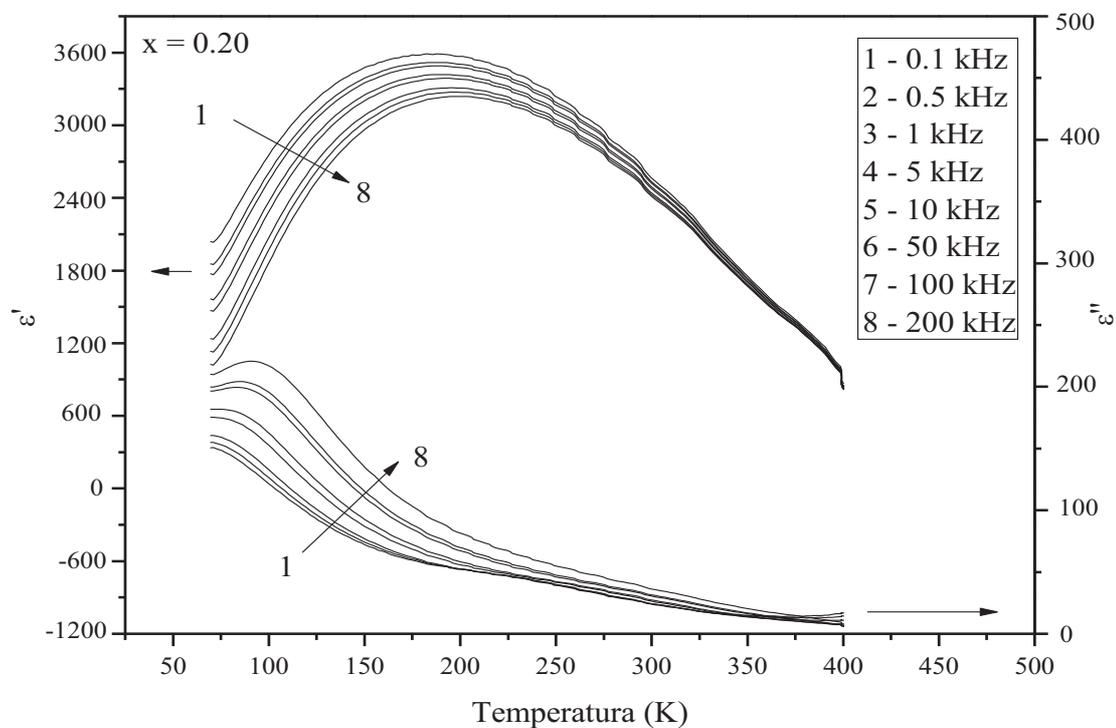
### 6.3 CARACTERIZAÇÃO DIELÉTRICA

As medidas de constante dielétrica das cerâmicas de BTNN em função da temperatura são apresentadas a seguir. Para todas as medidas, variou-se também a frequência, efetuando-se medidas em 100 Hz, 500 Hz, 1 kHz, 5 kHz, 10 kHz, 50 kHz, 100 kHz e 200 kHz. A figura 6.16 ilustra o comportamento das constantes dielétricas real ( $\epsilon'$ ) e imaginária ( $\epsilon''$ ) da amostra BTNN90/10. É possível observar que há dispersão de  $\epsilon'$  e  $\epsilon''$  em relação à frequência até a temperatura próxima a 330 K. Contudo, entre 330 K até 400 K essa dispersão diminui consideravelmente e na sequência, acima de 400 K, não é possível observar mais dispersões de  $\epsilon'$  em função da frequência. Por essa razão, conclui-se que o sistema BTNN90/10 apresenta transição de fase difusa e é do tipo relaxor entre 0 e 330 K. Por sua vez, acima de 400 K, as características apresentadas indicam ferroeletricidade comum. Sua máxima constante dielétrica ( $\epsilon'_{\text{máx}}$ ) é de 3820 para 0.1 kHz e a temperatura de  $\epsilon'_{\text{máx}}$ ,  $T_m$ , é de 200 K, sendo que não há na literatura, até onde se tem conhecimento, dados de  $\epsilon'$  para essa composição.

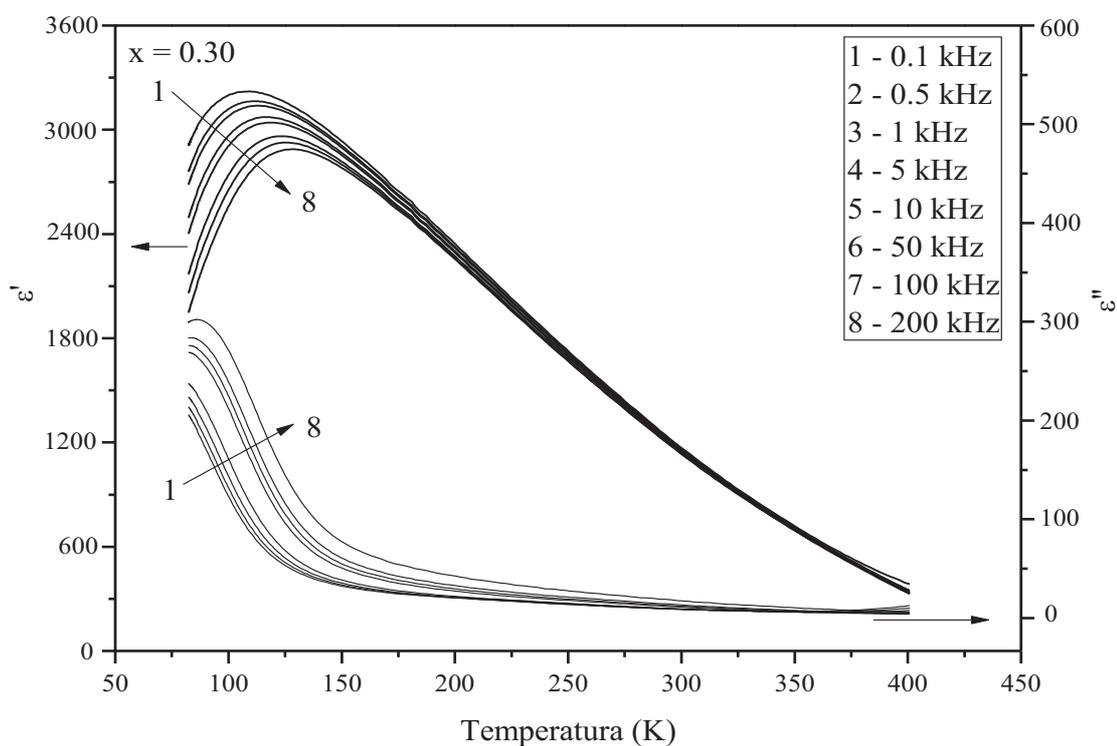
Segundo H. Khemakhem e colaboradores<sup>3,4</sup> a solução sólida de  $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Na}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{Nb}_x\text{O}_3$  é do tipo ferroelétrico relaxor para  $0.075 \leq x \leq 0.55$ . Para o composto BTNN90/10, há coexistência do comportamento ferroelétrico relaxor e ferroelétrico normal, pois essa composição está muito próxima àquela da região de fronteira entre esses dois comportamentos, no caso, para  $x = 0.075$ . Já, as composições BTNN80/20 (figura 6.17), BTNN70/30 (figura 6.18), BTNN60/40 (figura 6.19) e BTNN50/50 (figura 6.20), obtidas neste trabalho, apresentaram transição de fase difusa com características de ferroeletricidade relaxora, com dispersão de  $\epsilon'$  em relação à frequência e à temperatura. Observa-se que,  $\epsilon'_{\text{máx}}$  e também  $T_m$ , para o sistema BTNN em que  $x = 0.20$ , 0.30, 0.40 e 0.50 são, respectivamente, 3558 em 189 K, 3224 em 113 K, 3478 em 173 K e 4615 em 212 K. Para o composto BTNN80/20 e BTNN50/50 não há na literatura, até onde se sabe, dados a respeito do comportamento dielétrico dessas composições. Já, para  $x = 0.30$  e  $x = 0.40$ , os dados obtidos aqui estão de acordo com os reportados por H. Khemakhem e colaboradores,<sup>2</sup> e S. Khemakhem e colaboradores.<sup>4</sup>



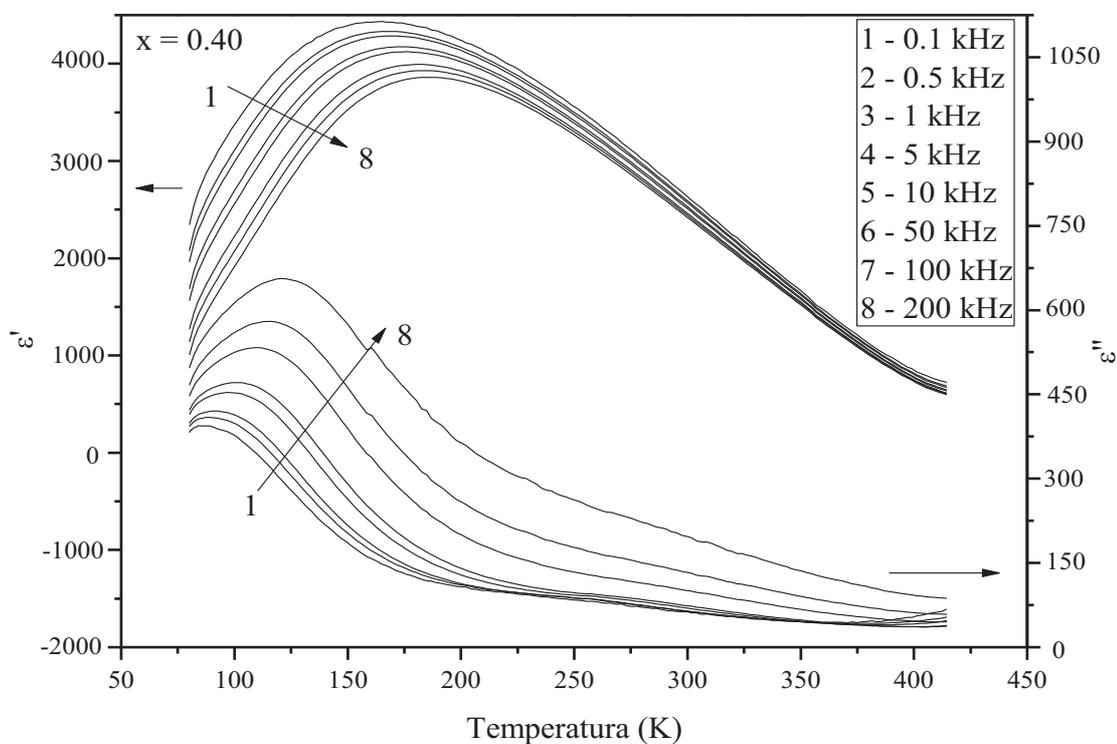
**Figura 6.16** – Constante dielétrica real ( $\epsilon'$ ) e imaginária ( $\epsilon''$ ) do composto  $\text{Ba}_{0.90}\text{Na}_{0.10}\text{Ti}_{0.90}\text{Nb}_{0.10}\text{O}_3$  (BTNN90/10), em função de temperatura e frequência.



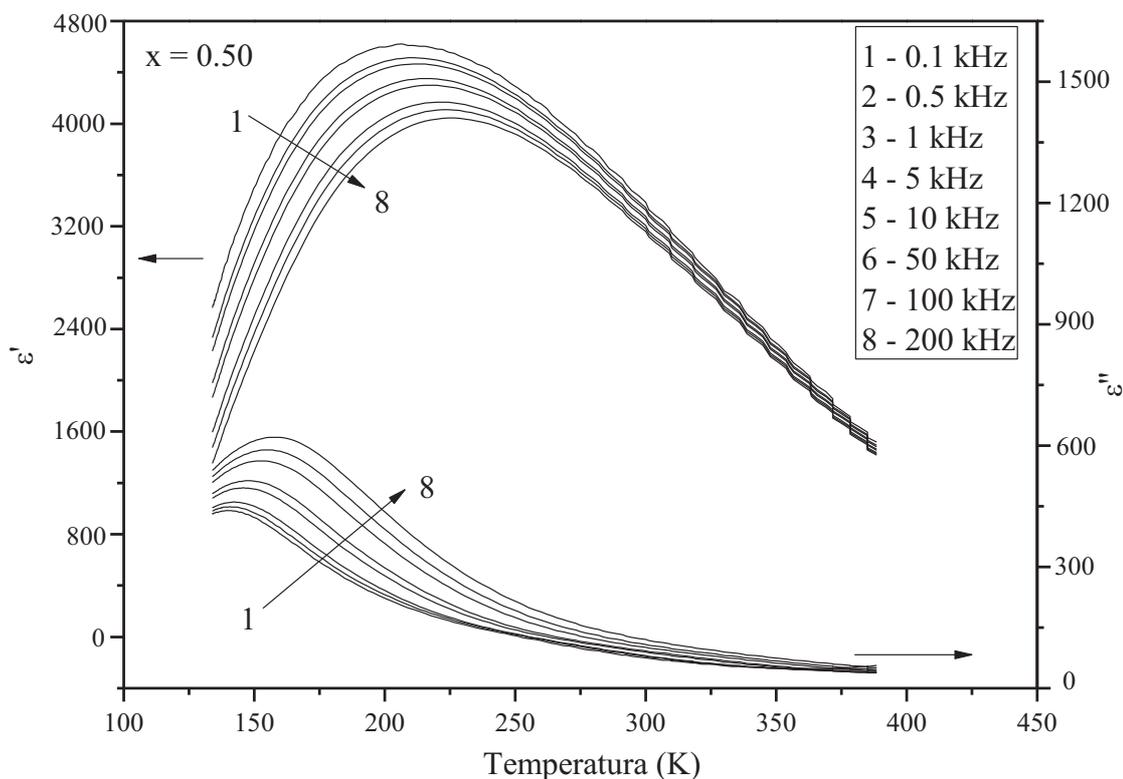
**Figura 6.17** – Constante dielétrica real ( $\epsilon'$ ) e imaginária ( $\epsilon''$ ) do composto  $\text{Ba}_{0.80}\text{Na}_{0.20}\text{Ti}_{0.80}\text{Nb}_{0.20}\text{O}_3$  (BTNN80/20), em função de temperatura e frequência.



**Figura 6.18** – Constante dielétrica real ( $\epsilon'$ ) e imaginária ( $\epsilon''$ ) do composto  $\text{Ba}_{0.70}\text{Na}_{0.30}\text{Ti}_{0.70}\text{Nb}_{0.30}\text{O}_3$  (BTNN70/30), em função de temperatura e frequência.



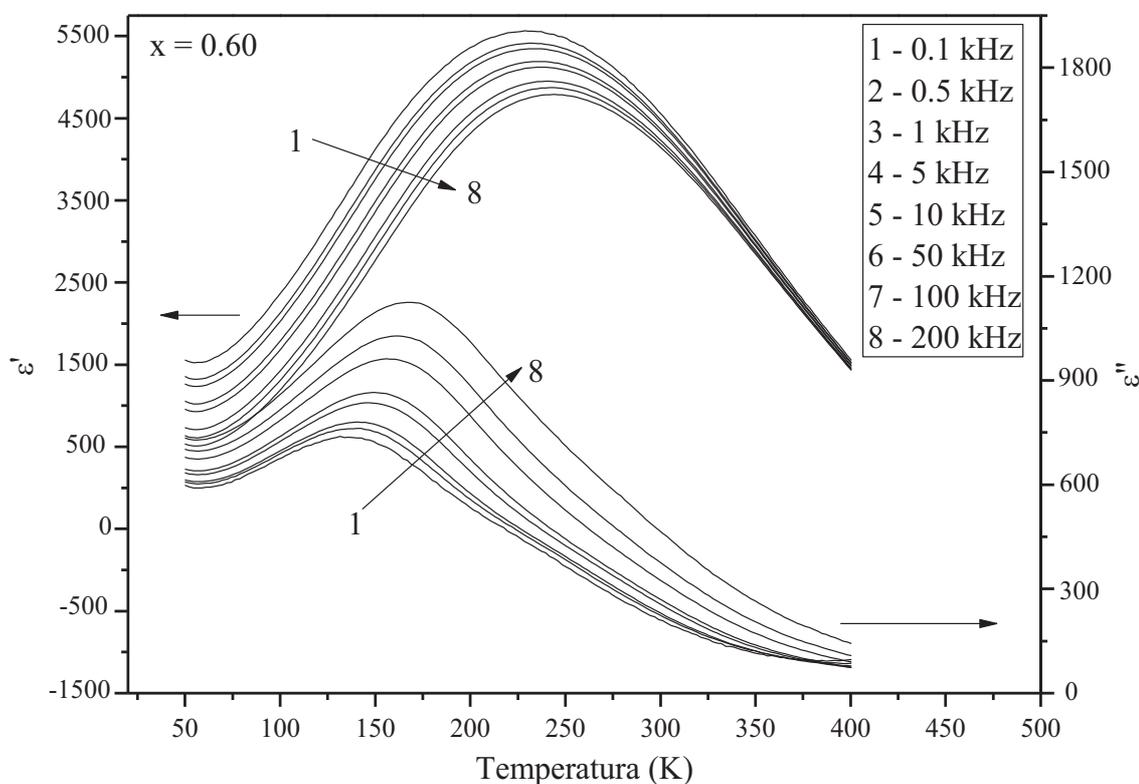
**Figura 6.19** – Constante dielétrica real ( $\epsilon'$ ) e imaginária ( $\epsilon''$ ) do composto  $\text{Ba}_{0.60}\text{Na}_{0.40}\text{Ti}_{0.60}\text{Nb}_{0.40}\text{O}_3$  (BTNN60/40), em função de temperatura e frequência.



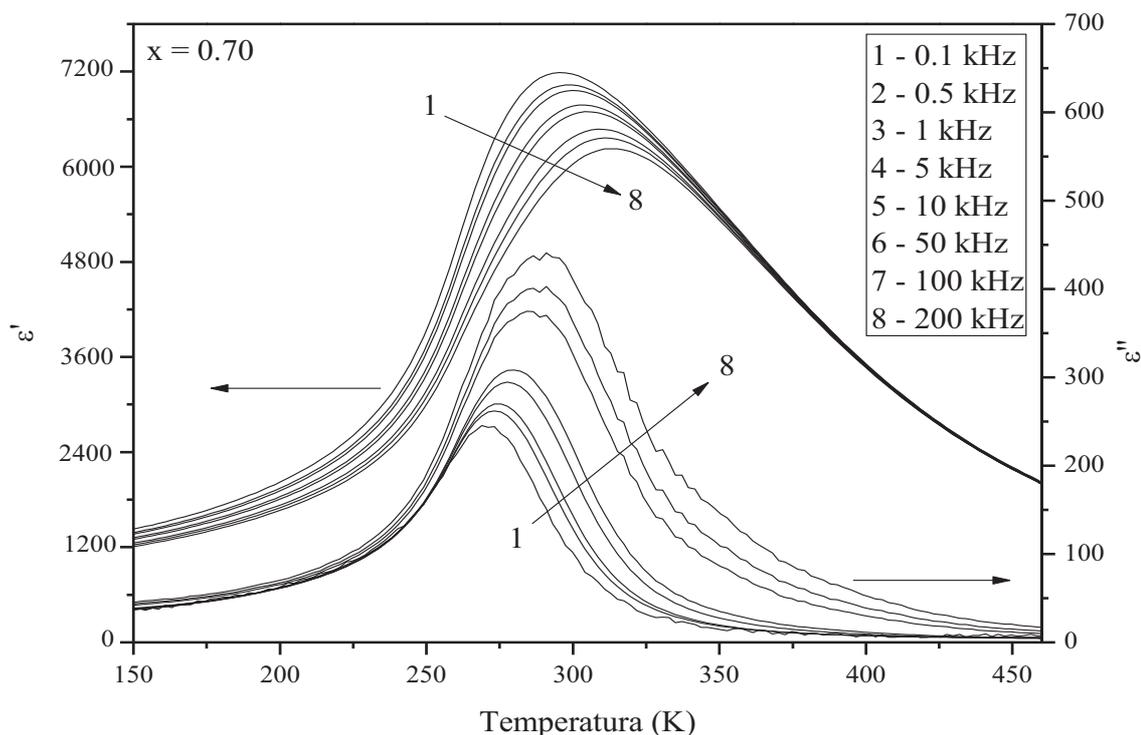
**Figura 6.20** – Constante dielétrica real ( $\epsilon'$ ) e imaginária ( $\epsilon''$ ) do composto  $\text{Ba}_{0.50}\text{Na}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{Nb}_{0.50}\text{O}_3$  (BTNN50/50), em função de temperatura e frequência.

Para as cerâmicas de BTNN para  $x > 0.55$ , como dito anteriormente, o que se observa são sistemas que apresentam ferroeletricidade normal e não relaxora. Contudo, para o composto BTNN em  $x = 0.60$  e  $x = 0.70$ , a curva de constante dielétrica apresenta dispersão com a frequência e transição de fase difusa. Assim, as cerâmicas de BTNN 40/60 e BTNN30/70, produzidas neste trabalho, são ferroelétricas do tipo relaxoras. As possíveis causas para esse comportamento estão relacionadas à existência de nanodomínios imersos em uma matriz não polar e da interação entre microrregiões polares quando do resfriamento do material. Essas colocações foram descritas no capítulo 3, seção 3.3.2. As figuras 6.21 e 6.22 apresentam a curva de  $\epsilon'$  e  $\epsilon''$  em função da temperatura e frequência para as cerâmicas de BTNN com  $x = 0.60$  e  $0.70$ , respectivamente. É possível observar que para  $x = 0.60$  a máxima constante dielétrica é de 5450 em 0.1 kHz e  $T_m$  é 237 K. Para  $x = 0.70$ ,  $\epsilon'_{\text{máx}} = 7178$  em 0.1 kHz e  $T_m = 299$  K. Além disso, para o composto BTNN40/60 não há, até onde se tem conhecimento, dados a respeito de sua constante dielétrica. Já, para  $x = 0.70$ , H. Abdelkefi e colaboradores<sup>1</sup> reportaram uma constante dielétrica de aproximadamente 4000 à 300 K. Ou seja, a temperatura observada neste

trabalho para a transição ferroelétrica - paraelétrica é a mesma publicada por esses autores. Contudo, a constante dielétrica obtida aqui é de quase 80 % superior à observada por eles. Isso se deve ao fato de que Abdelkefi observou um comportamento ferroelétrico comum para esse composto, sem dispersão de  $\epsilon'$  com a temperatura e a frequência. Entretanto, os dados obtidos aqui são característicos de um comportamento ferroelétrico relaxor, o que provavelmente proporcionou um aumento da máxima constante dielétrica. Além disso, a alta densidade e a ausência de poros observada para essa composição possivelmente influenciou no resultado final de  $\epsilon'$ .

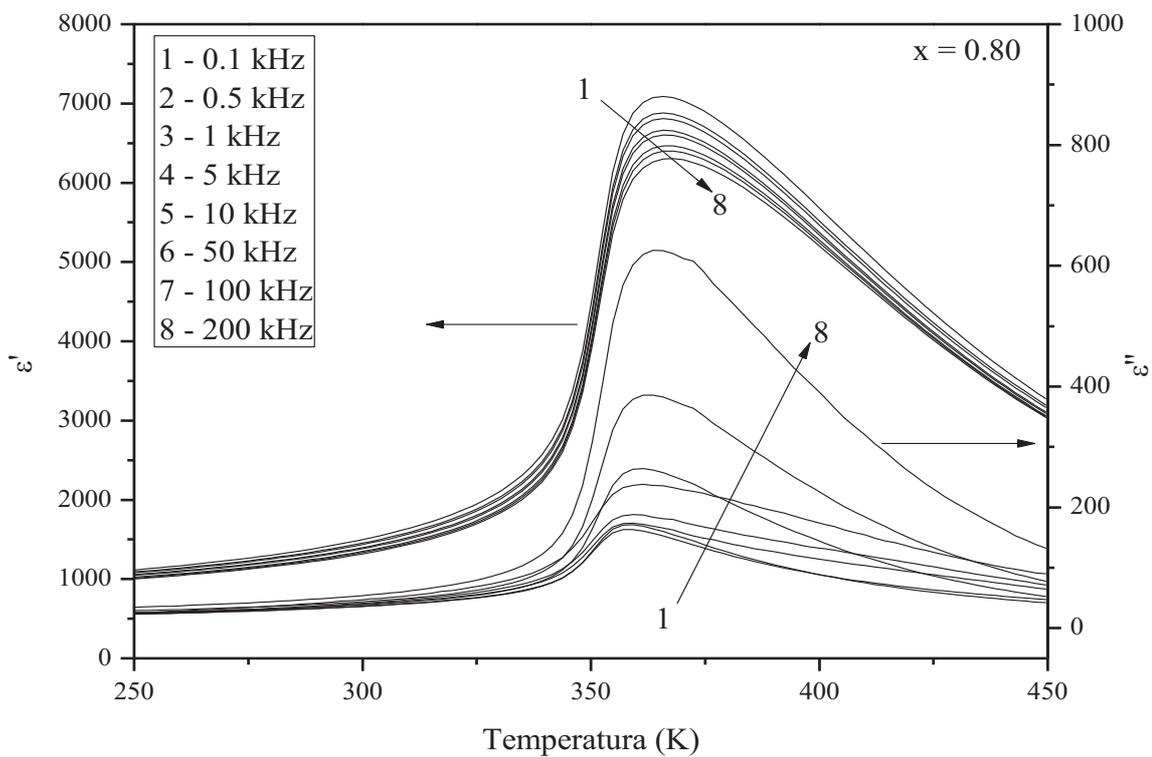


**Figura 6.21** – Constante dielétrica real ( $\epsilon'$ ) e imaginária ( $\epsilon''$ ) do composto  $\text{Ba}_{0.40}\text{Na}_{0.60}\text{Ti}_{0.40}\text{Nb}_{0.60}\text{O}_3$  (BTNN40/60), em função de temperatura e frequência.

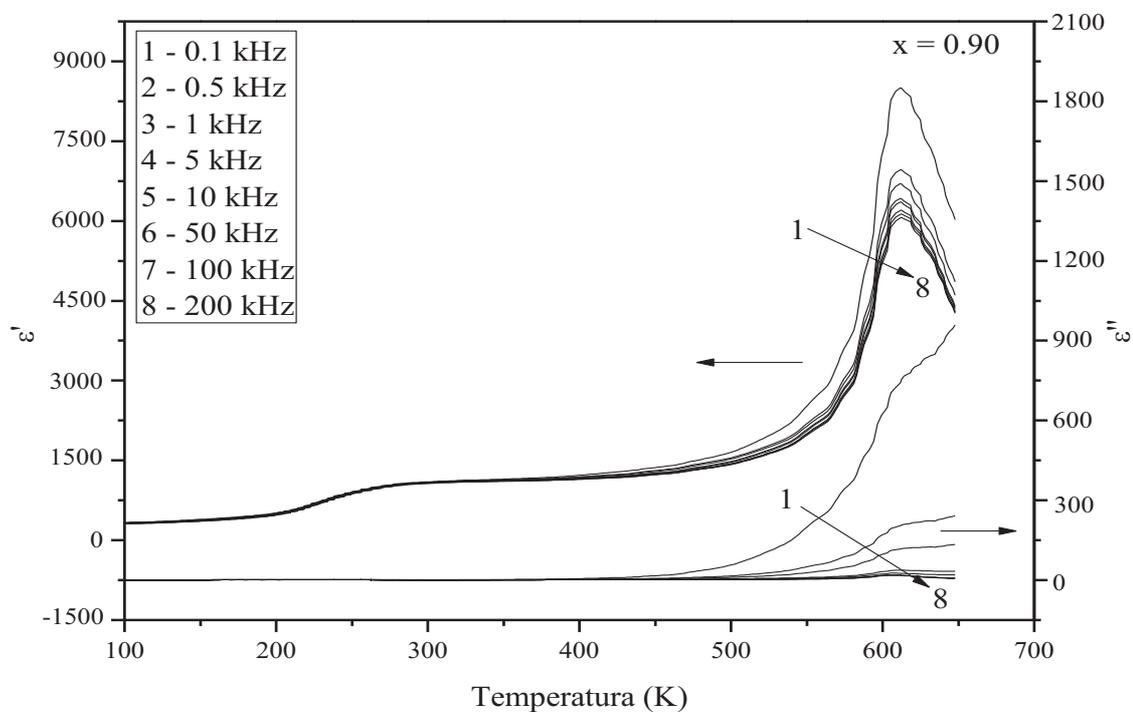


**Figura 6.22** – Constante dielétrica real ( $\epsilon'$ ) e imaginária ( $\epsilon''$ ) do composto  $\text{Ba}_{0.30}\text{Na}_{0.70}\text{Ti}_{0.30}\text{Nb}_{0.70}\text{O}_3$  (BTNN30/70), em função de temperatura e frequência.

Para as amostras com  $x = 0.80$  e  $0.90$ , as curvas de constante dielétrica real ( $\epsilon'$ ) e imaginária ( $\epsilon''$ ) em função da temperatura e da frequência são apresentadas nas figuras 6.23 e 6.24, respectivamente. Para BTNN20/80 a máxima constante dielétrica é  $\epsilon'_{\text{max}} = 7210$  em  $T_c = 360$  K, para 0.1 kHz. A transição de fases neste caso é difusa, mas não há ferroeletricidade relaxora. Esse comportamento indica uma distribuição mais estreita de tamanhos de domínios e um comportamento ferroelétrico comum. Para o composto BTNN10/90, a máxima constante dielétrica,  $\epsilon'_{\text{max}}$ , é de 8375 em 0.1 kHz e a temperatura de Curie,  $T_c$  é de 611 K. Neste caso percebe-se a presença de processos condutivos pois sua perda dielétrica, que será apresentada posteriormente, reflete a influência dos defeitos existentes. H. Khemakhem e colaboradores<sup>2</sup> observaram para esse composto  $\epsilon'_{\text{max}} = 5000$  em 500 K. Ou seja, o valor obtido de  $\epsilon'_{\text{max}}$  para esse composto neste trabalho é 75% maior. Além disso, ao analisar a figura 6.24, observa-se uma anomalia entre 200 e 250 K. Possivelmente se trata de uma transição estrutural desse sistema (não analisada neste trabalho), visto que essa composição se aproxima do  $\text{NaNbO}_3$  puro, e este apresenta diversas transições estruturais, como citado no capítulo 4, seção 4.1.

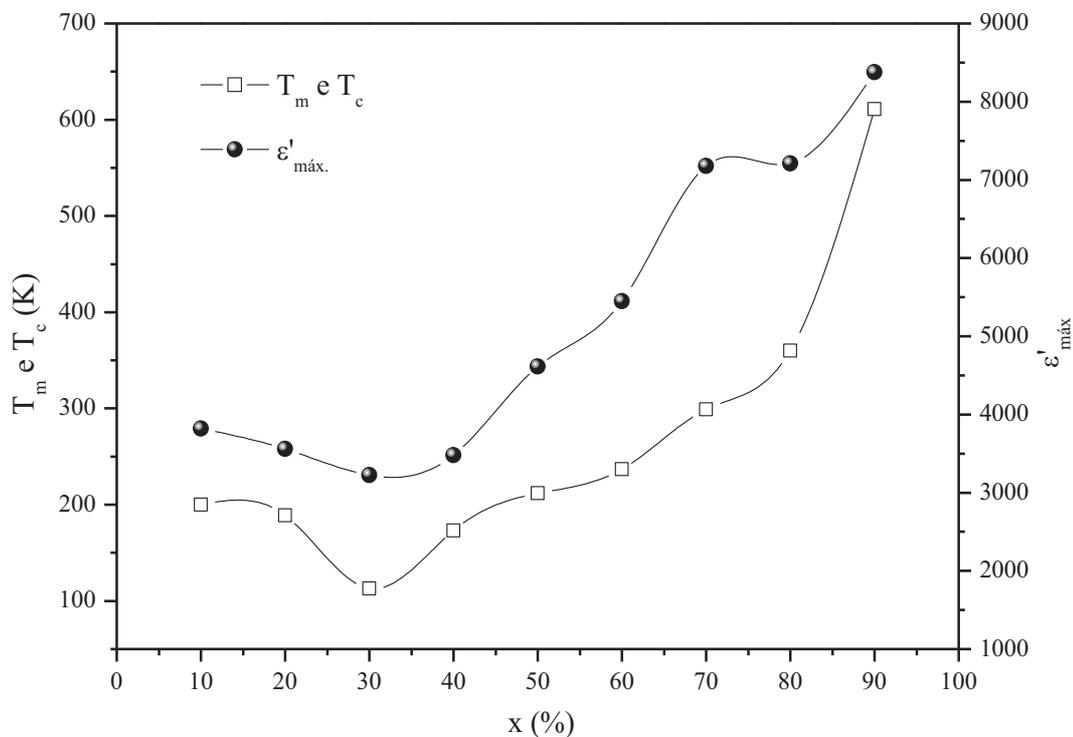


**Figura 6.23** – Constante dielétrica real ( $\epsilon'$ ) e imaginária ( $\epsilon''$ ) do composto  $\text{Ba}_{0.20}\text{Na}_{0.80}\text{Ti}_{0.20}\text{Nb}_{0.80}\text{O}_3$  (BTNN20/80), em função de temperatura e frequência.



**Figura 6.24** – Constante dielétrica real ( $\epsilon'$ ) e imaginária ( $\epsilon''$ ) do composto  $\text{Ba}_{0.10}\text{Na}_{0.90}\text{Ti}_{0.10}\text{Nb}_{0.90}\text{O}_3$  (BTNN10/90), em função de temperatura e frequência.

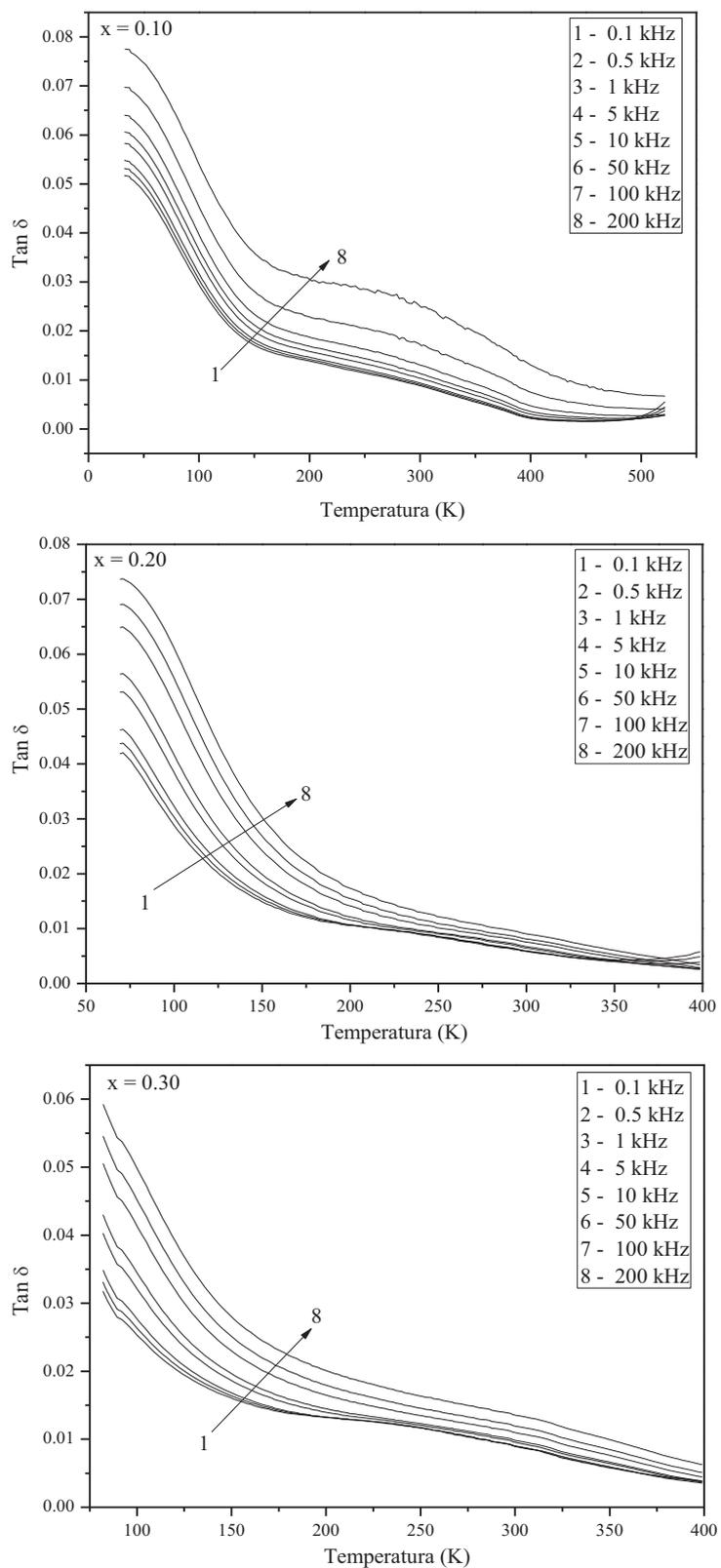
A fim de comparar os valores de máxima constante dielétrica ( $\epsilon'_{\text{máx}}$ ), obtidos para os diferentes valores de  $x$ , construiu-se o gráfico representado pela figura 6.25. Neste, além dos valores de máxima constante dielétrica em função do valor de  $x$  na solução sólida  $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Na}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{Nb}_x\text{O}_3$ , também apresenta-se os valores para a temperatura de máxima  $\epsilon'$ , ou seja, a temperatura de  $\epsilon'_{\text{máx}}$ , no caso,  $T_m$ , para as cerâmicas ferroelétricas relaxoras e  $T_c$  para as não relaxoras. Como apresentado anteriormente, neste trabalho, as cerâmicas de BTNN são ferroelétricas relaxoras para  $0.10 \leq x \leq 0.70$  e são ferroelétricas normais para  $x = 0.80$  e  $0.90$ . Da figura 6.25 observa-se uma diminuição da constante dielétrica entre  $0.10 \leq x \leq 0.30$ , com mínimo em  $x = 0.30$  e na sequência,  $\epsilon'_{\text{máx}}$  aumenta com o aumento de  $x$ . Já, como dito anteriormente, é possível observar da figura 6.25 que a temperatura de transição ferroelétrica – paraelétrica apresenta uma diminuição entre  $0.10 \leq x \leq 0.30$ , com mínimo em  $x = 0.30$ . Contudo, a partir de  $x = 0.40$ , a temperatura de transição ferroelétrica – paraelétrica aumenta com o aumento de  $x$  na solução sólida de  $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Na}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{Nb}_x\text{O}_3$ . Além disso, as cerâmicas de BTNN para  $x = 0.70, 0.80$  e  $0.90$  apresentam os melhores valores para a constante dielétrica.



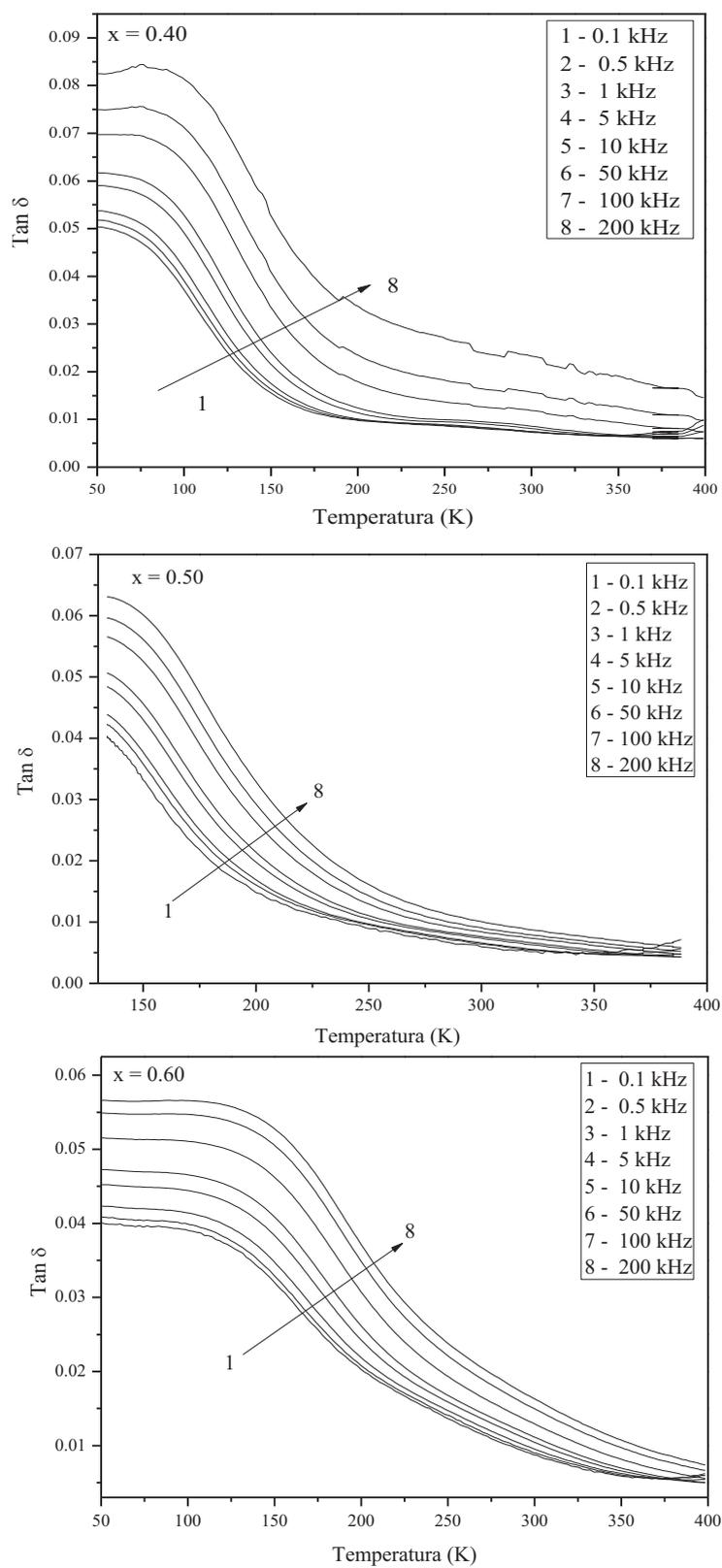
**Figura 6.25** – Temperatura de máxima constante dielétrica ( $T_m$ ), temperatura de Curie ( $T_c$ ) e máxima constante dielétrica,  $\epsilon'_{\text{máx}}$ , em função do valor de  $x$  para o sistema  $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Na}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{Nb}_x\text{O}_3$ .

Esse comportamento de  $\epsilon'$ ,  $T_m$  e  $T_c$  não deve estar relacionado ao tamanho médio de grão apresentado na tabela 6.2 da seção 6.2, apesar de  $\bar{d}$  diminuir entre  $0.10 \leq x \leq 0.30$  com mínimo em  $x = 0.30$  e na sequência aumentar com o valor de  $x$ . Isso porque, essa diminuição aumenta a densidade de contorno de grão, ou seja, ocorre um aumento da área superficial que potencializa o aparecimento de outros processos como cargas superficiais, por exemplo, o que levaria a um incremento no valor observado para a constante dielétrica. Além disso, se o comportamento da constante dielétrica fosse influenciado pelo contorno de grão, as perdas dielétricas, que serão discutidas posteriormente, apresentariam altos valores, o que não foi observado no presente trabalho, exceto para o composto BTNN10/90. Assim, esse comportamento da constante dielétrica e também de  $T_m$  e  $T_c$  é intrínseco do material analisado e está possivelmente associado à tetragonalidade obtida (figura 6.11 – inset), que também sofre uma diminuição entre  $0.10 \leq x \leq 0.30$  com mínimo em  $x = 0.30$  e, posteriormente, aumenta com o aumento de  $x$ .

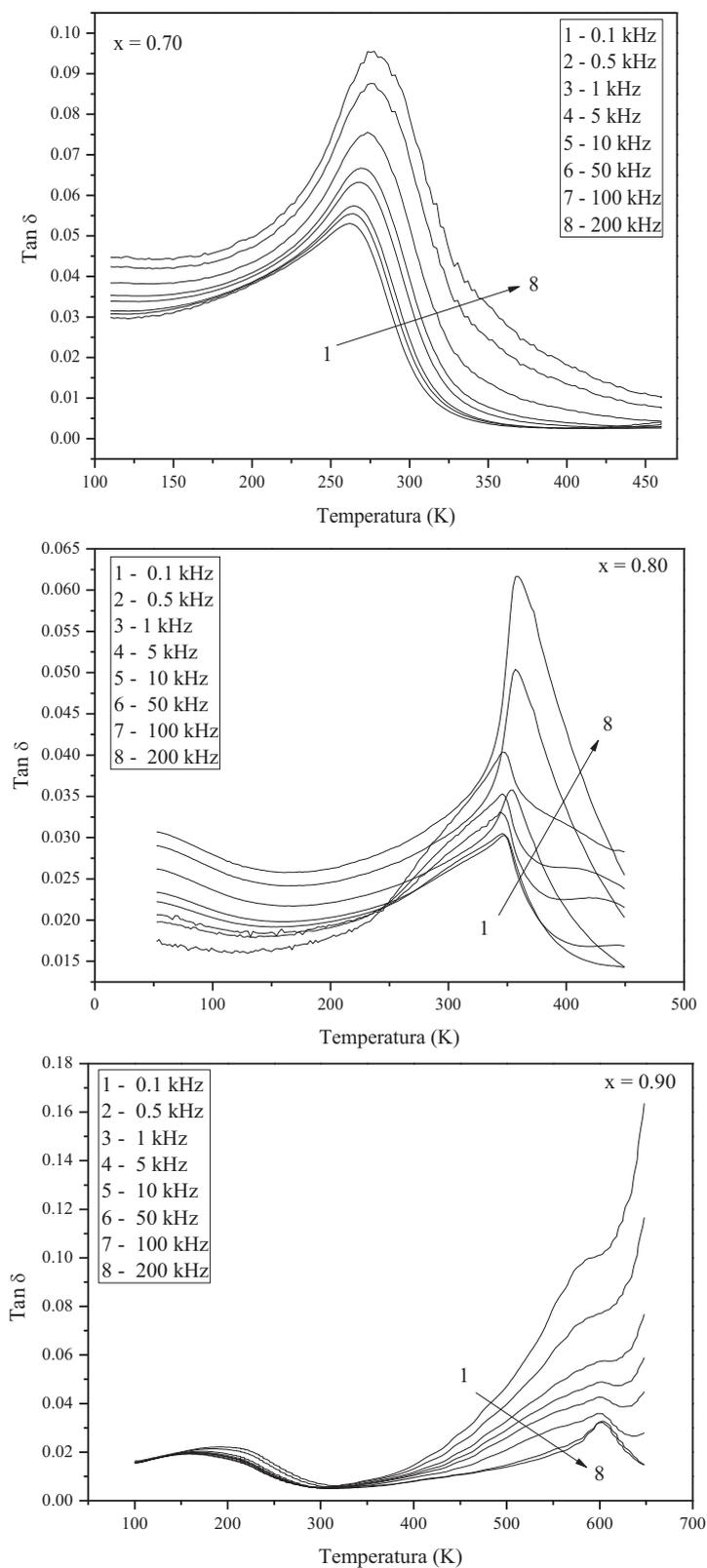
As figuras 6.26, 6.27 e 6.28 ilustram a perda dielétrica ( $\tan \delta = \epsilon'' / \epsilon'$ ) para as composições deste trabalho, com  $x = 0.10, 0.20$  e  $0.30$ ,  $x = 0.40, 0.50$  e  $0.60$  e  $x = 0.70, 0.80$  e  $0.90$ , respectivamente. Já, a tabela 6.3 apresenta os valores de perda à temperatura ambiente para 0.1 kHz e 0.2 MHz. Além disso, na tabela estão dispostos os valores para a constante dielétrica também à 300 K a fim de inferir qual dos compostos estudados neste trabalho possui as melhores características para aplicações práticas à temperatura ambiente.



**Figura 6.26** – Perda dielétrica para o composto  $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Na}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{Nb}_x\text{O}_3$  com  $x = 0.10, 0.20$  e  $0.30$ , em função de temperatura e frequência.



**Figura 6.27** – Perda dielétrica para o composto  $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Na}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{Nb}_x\text{O}_3$  com  $x = 0.40, 0.50$  e  $0.60$ , em função de temperatura e frequência.



**Figura 6.28** – Perda dielétrica para o composto  $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Na}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{Nb}_x\text{O}_3$  com  $x = 0.70, 0.80$  e  $0.90$ , em função de temperatura e frequência.

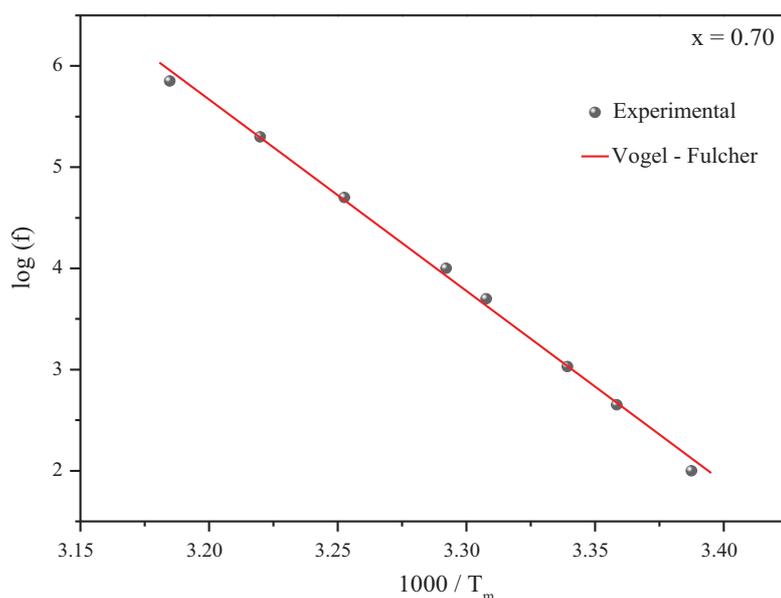
**Tabela 6.3** – Perda dielétrica e constante dielétrica a temperatura ambiente para 0.1 kHz e 0.2 MHz para os diferentes valores da x da solução sólida de  $Ba_{(1-x)}Na_xTi_{(1-x)}Nb_xO_3$ .

$Ba_{(1-x)}Na_xTi_{(1-x)}Nb_xO_3$	Tan $\delta$ (300 K)		$\epsilon'$ (300 K)	$\epsilon'$ (300 K)
	0.1 kHz	0.2 MHz	(0.1 kHz)	(0.2 MHz)
x = 0.10	0.008	0.025	3411	3180
x = 0.20	0.005	0.009	2680	2551
x = 0.30	0.009	0.014	1192	1113
x = 0.40	0.007	0.023	2629	2474
x = 0.50	0.006	0.010	3407	3119
x = 0.60	0.008	0.016	4587	4081
x = 0.70	0.017	0.070	7156	5927
x = 0.80	0.031	0.033	1506	1247
x = 0.90	0.005	0.006	811	789

Analisando a tabela 6.3 percebe-se um aumento da perda dielétrica em relação ao aumento da frequência. Em baixa frequência, os compostos BTNN80/20 e BTNN10/90 apresentam as menores perdas à 300 K. Já, para alta frequência, o composto BTNN10/90 também apresenta a menor perda à temperatura ambiente. Isto porque a transição ferroelétrica-paraelétrica se dá em uma temperatura muito maior que 300 K, no caso, à 611 K. As maiores perdas observadas a 300 K são para os compostos BTNN30/70 e BTNN20/80. No entanto, de forma geral, as perdas observadas a 300 K podem ser consideradas como baixas, visto que a maior perda nessa temperatura é de 7% em 0.2 MHz para  $x = 0.70$ . Ainda, segundo a tabela 6.3, os compostos em que  $x = 0.10, 0.50, 0.60$  e  $0.70$  apresentam os melhores valores de constante dielétrica à 300 K, o que os tornam atrativos para aplicações práticas como capacitores, por exemplo. Contudo, ao analisar as figuras 6.27, 6.28 e 6.29 considerando comportamento da Tan  $\delta$  variando em relação à temperatura, percebe-se que a máxima perda dielétrica é observada para o composto BTNN10/90 (figura 6.29) próximo a 650 K, o que pode estar relacionada a processos condutivos intrínsecos do composto, ou devido ao contorno de grão, ou ainda à porosidade apresentada por essas amostras. Destaca-se aqui que não há na literatura, até onde se tem conhecimento, dados a respeito de perda dielétrica para os compostos estudados neste trabalho.

Por fim, com o intuito de caracterizar o comportamento dielétrico em relação à frequência para as cerâmicas ferroelétricas relaxoras deste trabalho, utilizou-se a relação de Vogel – Fulcher,  $f = f_0 \cdot \exp[-E_a/K_B (T_m - T_f)]$ , sendo  $f$  a frequência de medida,  $E_a$  a energia de ativação,  $K_B$  a constante de Boltzmann,  $T_m$  a temperatura de máximo da constante dielétrica (parte real) e  $T_f$  a

temperatura de “congelamento” dos dipolos elétricos ou dos domínios ferroelétricos (freezing), sendo  $T_f < T_m$ . Para obtenção dos valores de  $E_a$  e  $T_f$ , construiu-se a curva do logaritmo das frequências utilizadas durante a medida em relação ao inverso da temperatura de máxima constante dielétrica ( $1000/T_m$ ). Apresenta-se aqui a curva para a cerâmica BTNN com  $x = 0.70$  (figura 6.29). Obteve-se também as curvas para as demais composições que apresentaram comportamento ferroelétrico relaxor e os parâmetros obtidos são apresentados na tabela 6.4.



**Figura 6.29** – Variação do inverso da temperatura de máxima constante dielétrica,  $T_m$ , em função do logaritmo da frequência para a composição  $\text{Ba}_{0.30}\text{Na}_{0.70}\text{Ti}_{0.30}\text{Nb}_{0.70}\text{O}_3$  (BTNN30/70) e linha de ajuste da função de Vogel – Fulcher.

**Tabela 6.4** – Parâmetros obtidos com o ajuste da função de Vogel – Fulcher.

$\text{Ba}_{(1-x)}\text{Na}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{Nb}_x\text{O}_3$	$E_a$ (eV)	$T_f$ (K)
$x = 0.10$	0.009	166.59
$x = 0.20$	0.010	135.21
$x = 0.30$	0.034	91.82
$x = 0.40$	0.094	129.70
$x = 0.50$	0.081	171.54
$x = 0.60$	0.073	203.71
$x = 0.70$	0.079	251.48

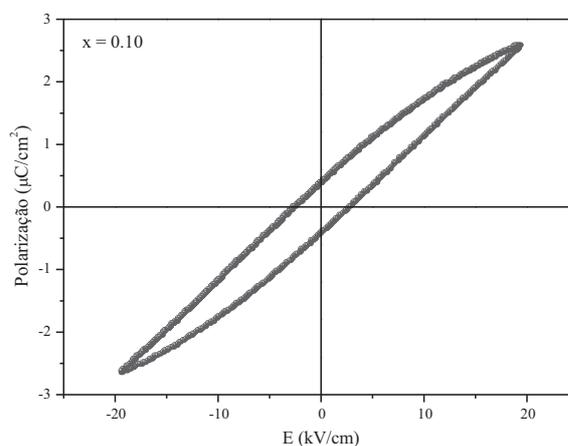
Os dados apresentados na tabela 6.4 para a energia de ativação  $E_a$  mostram que para todas as composições de  $x$ , a energia se encontra praticamente em uma mesma ordem de grandeza.

Logo, conclui-se que esse comportamento está associado a um mesmo processo, que no caso é a resposta dielétrica de domínios ferroelétricos de tamanhos variados que são fracamente interagentes. Além disso, a temperatura de freezing,  $T_f$ , varia da mesma maneira que a temperatura de máxima constante dielétrica,  $T_m$ . Isto é, conforme observado por meio da figura 6.25,  $T_m$  sofre uma diminuição entre  $0.10 \leq x \leq 0.30$ , com mínimo em  $x = 0.30$  e na sequência a temperatura de máxima constante dielétrica aumenta com o aumento de  $x$ . F. Bahri e colaboradores<sup>7</sup> observaram para o composto  $x = 0.30$  uma energia de ativação  $E_a = 0.0094$  eV, ou seja, uma energia menor do que a observada neste trabalho para essa composição. Contudo, a temperatura de freezing obtida foi de  $T_f = 93.4$  K, que está muito próxima do valor obtido aqui. Já, para o composto BTNN60/40, H. Abdelkefi e colaboradores<sup>8</sup> publicaram uma energia de ativação de 0.10 eV, o que está muito próximo do valor obtido apresentado na tabela 6.4. Entretanto, esses autores não apresentaram a temperatura de freezing para esse sistema. E por fim, W. Bak publicou valores de  $E_a = 0.79$  e 0.48 eV, para  $x = 0.30$  e 0.40, respectivamente, não informando a temperatura de freezing para esses compostos. Percebe-se que esses valores são muito maiores do que aqueles obtidos neste trabalho para as mesmas composições. E também, para os demais sistemas, não houve na literatura, até onde se tem conhecimento, dados a respeito dos parâmetros da relação de Vogel-Fulcher.

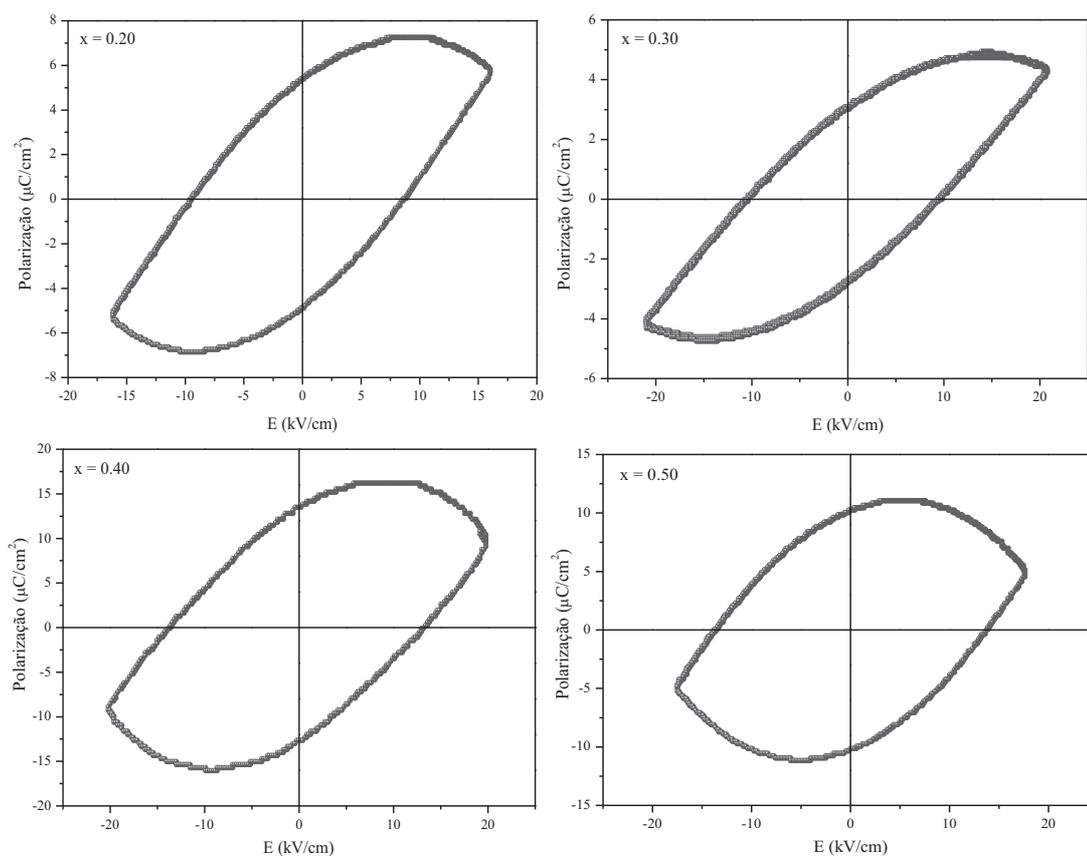
#### 6.4 CARACTERIZAÇÃO FERROELÉTRICA

Como discutido anteriormente no capítulo 4, segundo os dados da literatura, sabe-se que o composto  $\text{BaTiO}_3$  é um ferroelétrico clássico. Por outro lado, o composto  $\text{NaNbO}_3$  é um conhecido antiferroelétrico, mas se torna facilmente um ferroelétrico com a adição de outros materiais em sua estrutura. Assim, a fim de caracterizar a ferroeletricidade da solução sólida de  $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Na}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{Nb}_x\text{O}_3$ , para  $0.10 \leq x \leq 0.90$ , realizou-se medidas de histerese ferroelétrica, a temperatura ambiente, para todas as composições estudadas neste trabalho. Para tal, utilizou-se a frequência de 30 Hz em um circuito Sawyer - Tower. A figura 6.30 ilustra a histerese ferroelétrica para o composto  $\text{Ba}_{0.90}\text{Na}_{0.10}\text{Ti}_{0.90}\text{Nb}_{0.10}\text{O}_3$ . É possível observar que esse sistema é ferroelétrico e apresenta uma polarização remanescente ( $P_r$ ) de  $0.39 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  com campo coercitivo ( $E_c$ ) de 2.64 kV/cm. Contudo, para as composições de BTNN com  $x = 0.20, 0.30, 0.40$

e 0.50, as curvas de histerese ferroelétrica apresentam um comportamento incomum, com um alargamento/ arredondamento da curva. Assim, a figura 6.31 apresenta as histereses ferroelétricas dos compostos de BTNN para  $x = 0.20, 0.30, 0.40$  e  $0.50$ .

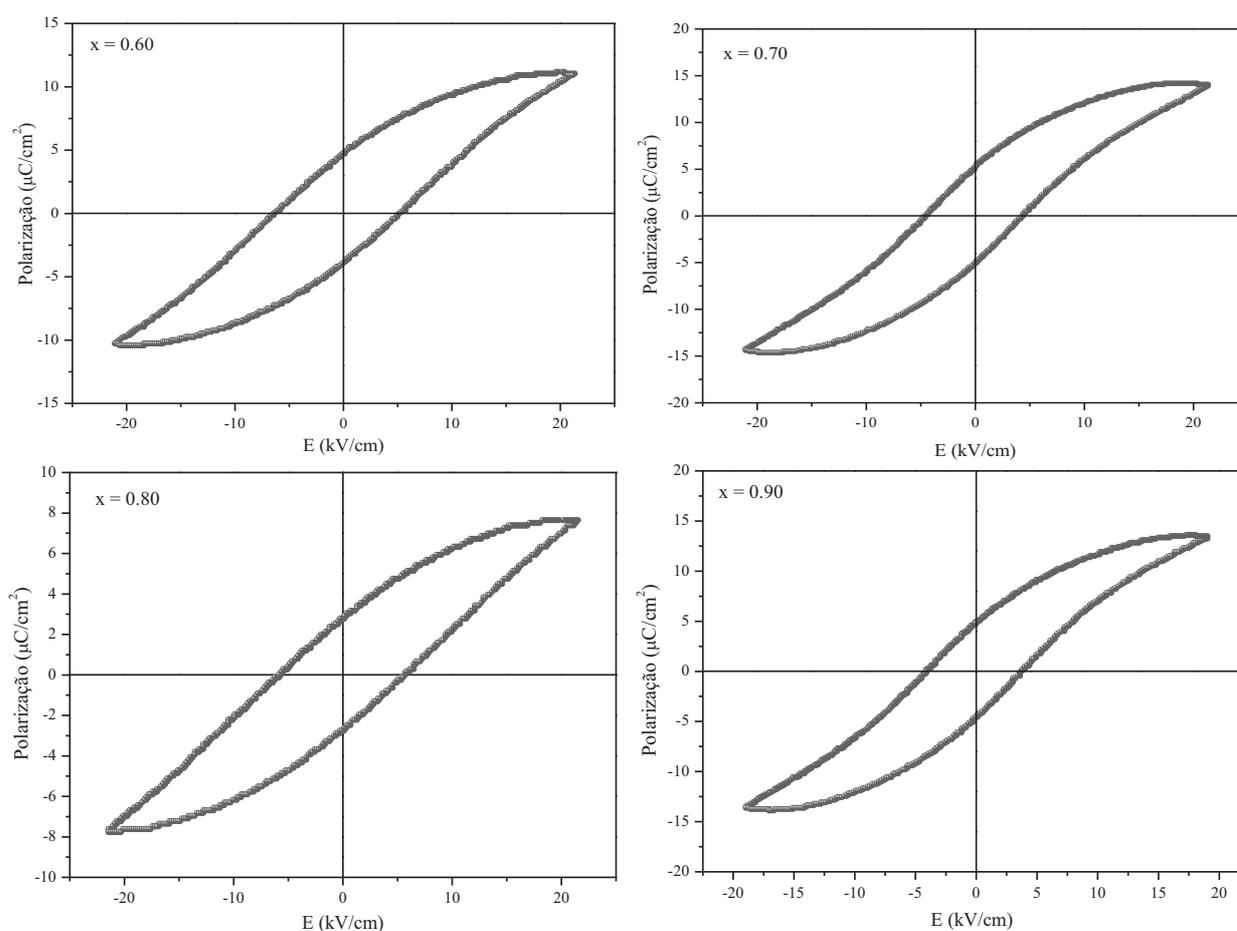


**Figura 6.30** – Histerese ferroelétrica dos compostos  $\text{Ba}_{0.90}\text{Na}_{0.10}\text{Ti}_{0.90}\text{Nb}_{0.10}\text{O}_3$  (BTNN90/10), à temperatura ambiente e a 30 Hz.



**Figura 6.31** – Histerese ferroelétrica do composto  $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Na}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{Nb}_x\text{O}_3$  para  $x = 0.20, 0.30, 0.40$  e  $0.50$ , à temperatura ambiente e a 30 Hz.

Da figura 6.31 é possível observar que ocorre um alargamento/arredondamento das curvas de histerese, uma vez que as mesmas adquirem uma forma arredondada. Esse comportamento pode ser intrínseco das amostras, ou ainda estar associado a processos condutivos relacionados ao contorno de grão, ou devido à presença de poros na cerâmica testada, o que aumenta artificialmente os valores da polarização remanescente. Contudo, não há na literatura, para essas composições, valores de polarização remanescente e tão pouco de campo coercitivo, para que os mesmos pudessem ser comparados. De qualquer forma, a polarização remanescente ( $P_r$ ) e o campo coercitivo ( $E_c$ ), para as composições de BTNN em  $x = 0.20, 0.30, 0.40$  e  $0.50$  são, respectivamente,  $P_r = 5.38 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  e  $E_c = 8.64 \text{ kV}/\text{cm}$ ,  $P_r = 3.11 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  e  $E_c = 9.44 \text{ kV}/\text{cm}$ ,  $P_r = 13.57 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  e  $E_c = 13.23 \text{ kV}/\text{cm}$  e  $P_r = 10.10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  e  $E_c = 13.80 \text{ kV}/\text{cm}$ . Para as demais composições observa-se um comportamento ferroelétrico sem interferência de processos condutivos (figura 6.32).



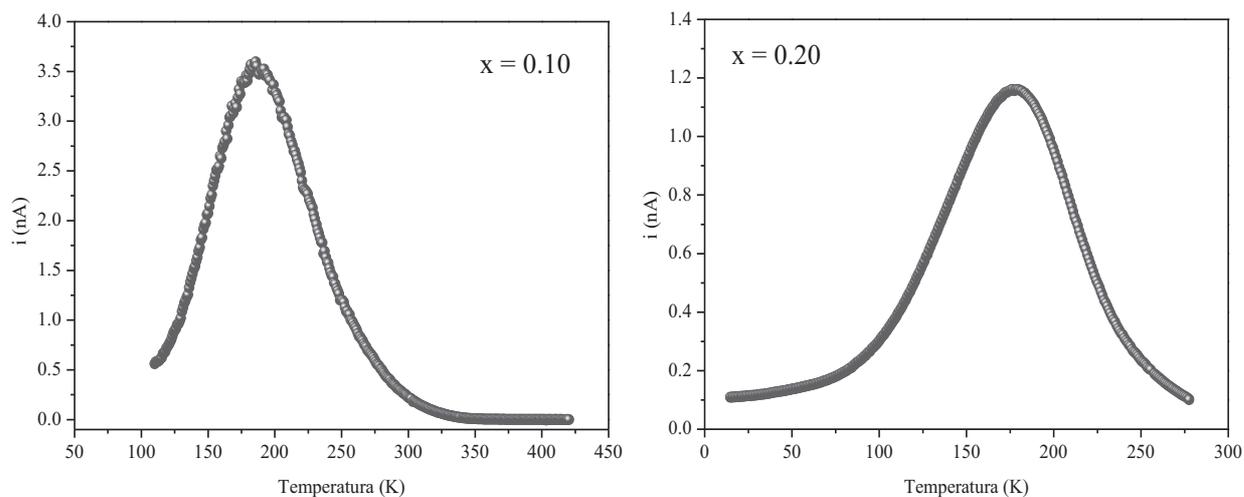
**Figura 6.32** – Histerese ferroelétrica do composto  $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Na}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{Nb}_x\text{O}_3$  para  $x = 0.60, 0.70, 0.80$  e  $0.90$ , à temperatura ambiente e a 30 Hz.

Analisando as curvas de histerese apresentadas na figura 6.32, observou-se as seguintes polarizações remanescentes e campos coercitivos:  $P_r = 4.84 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  e  $E_c = 5.21 \text{ kV}/\text{cm}$  ( $x = 0.60$ );  $P_r = 5.25 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  e  $E_c = 4.32 \text{ kV}/\text{cm}$  ( $x = 0.70$ );  $P_r = 2.84 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  e  $E_c = 5.65 \text{ kV}/\text{cm}$  ( $x = 0.80$ );  $P_r = 4.82 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  e  $E_c = 3.89 \text{ kV}/\text{cm}$  ( $x = 0.90$ ). Quando se comparam os parâmetros para a composição de  $x = 0.70$  publicados por H. Abdelkefi e colaboradores<sup>1</sup> percebe-se um aumento da polarização remanescente, no caso, encontrada pelos autores como sendo  $1.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ . Isto é, o valor obtido neste trabalho é quase 300 % maior. Já, o campo coercitivo para essa composição, encontrado por H. Abdelkefi, de  $5 \text{ kV}/\text{cm}$ , é muito próximo ao observado neste trabalho.

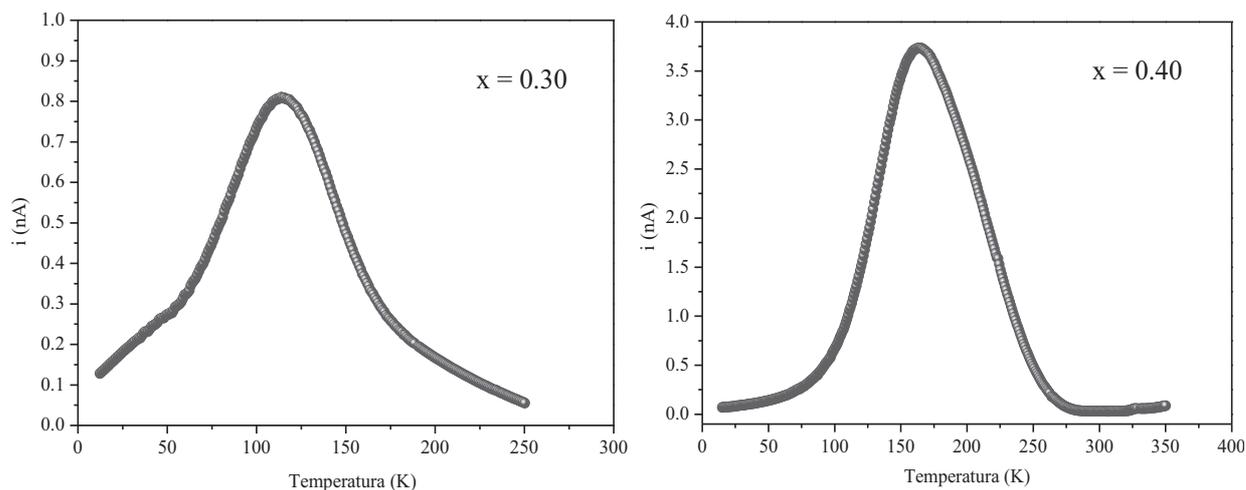
## 6.5 CARACTERIZAÇÃO PIROELÉTRICA E ELETROCALÓRICA

Para caracterizar o efeito piroelétrico, realizou-se medidas de corrente de despolarização ( $i$ ) em função da temperatura. Primeiramente, um campo elétrico ( $E$ ) de  $10 \text{ kV}/\text{cm}$  foi aplicado enquanto o material era resfriado a uma taxa de  $10 \text{ K}/\text{min}$ . Posteriormente, esse campo foi retirado e as amostras foram curto-circuitadas a fim de eliminar possíveis cargas superficiais. Em seguida, as amostras foram aquecidas a uma taxa de  $10 \text{ K}/\text{min}$  e então mediu-se a corrente de despolarização para todas as composições estudadas neste trabalho. As figuras 6.33 e 6.34 apresentam a corrente de despolarização ( $i$ ) para as amostras de BTNN com  $x = 0.10$  e  $0.20$ ,  $x = 0.30$  e  $0.40$ , respectivamente. O que se observa das figuras 6.33 e 6.34 são curvas alargadas, possivelmente devido à ferroeletricidade relaxora apresentada por essas composições, ou ainda devido à presença de poros no material testado, fazendo com que o processo de polarização não seja homogêneo na amostra.

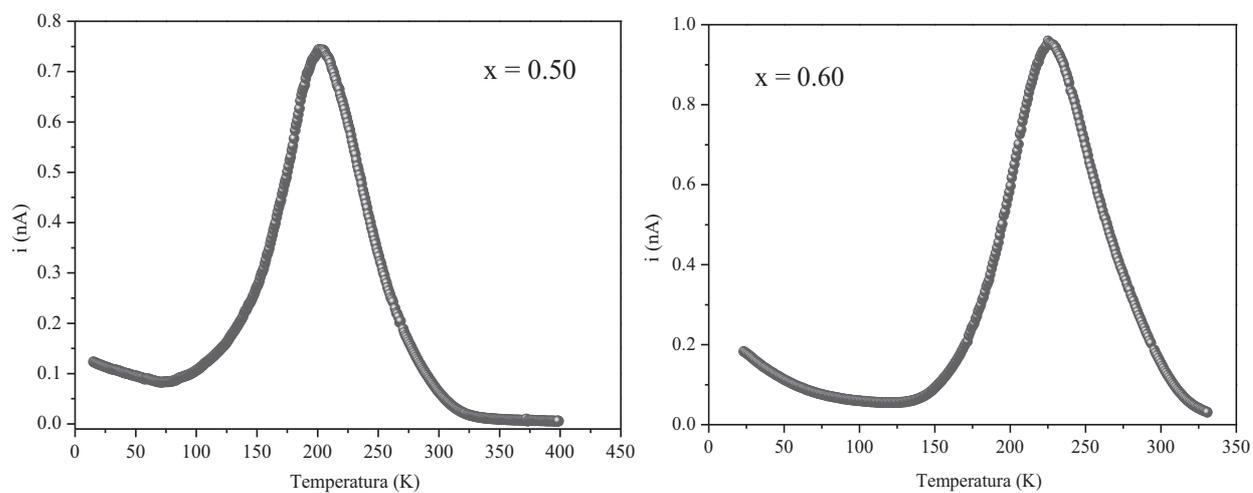
Ainda, analisando as figuras 6.33 e 6.34, percebe-se que os valores de máximo para a ( $i$ ) são observados na região da temperatura de transição, onde  $dP/dT$  atinge seu valor máximo. Os valores de máxima corrente de despolarização para todas as composições testadas neste trabalho estão apresentados na tabela 6.5. As figuras 6.35 e 6.36 apresentam a corrente de despolarização para o sistema BTNN em  $x = 0.50$  e  $0.60$ ,  $x = 0.70$  e  $0.80$ , respectivamente. Percebe-se que as curvas de ( $i$ ) vão se “estreitando”, passando do sistema ferroelétrico relaxor ( $x = 0.50$ ,  $0.60$  e  $0.70$ ), para o ferroelétrico normal ( $x = 0.80$ ). Novamente, a máxima corrente de despolarização ( $i$ ) se dá ao redor da temperatura de transição, como era esperado.



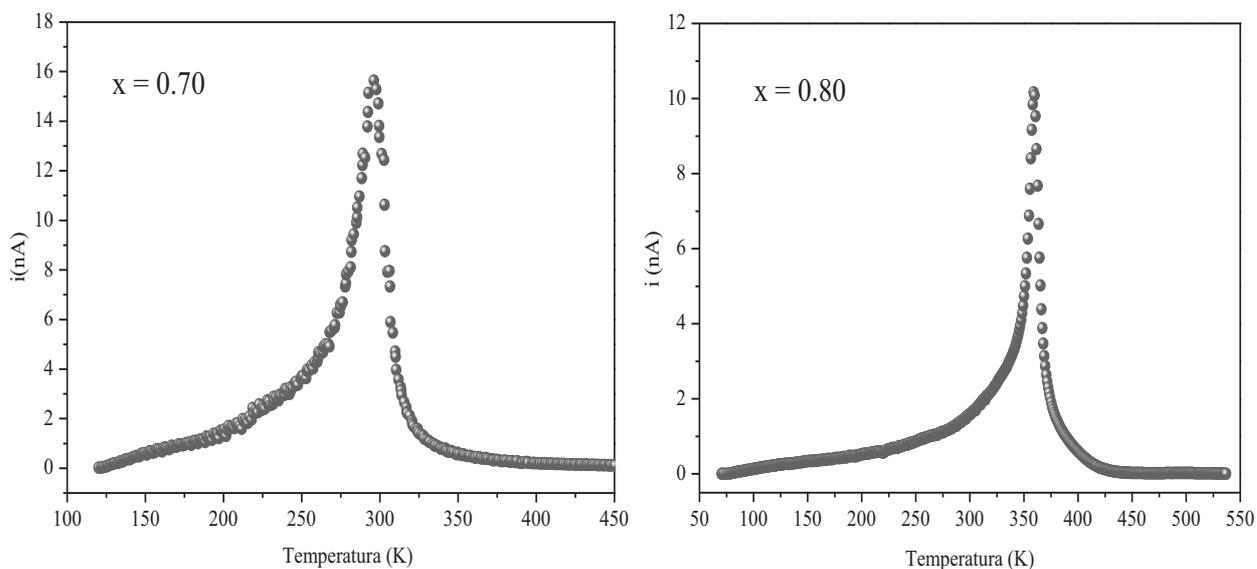
**Figura 6.33** – Corrente de despolarização do sistema  $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Na}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{Nb}_x\text{O}_3$  para  $x = 0.10$  e  $0.20$ .



**Figura 6.34** – Corrente de despolarização do sistema  $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Na}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{Nb}_x\text{O}_3$  para  $x = 0.30$  e  $0.40$ .

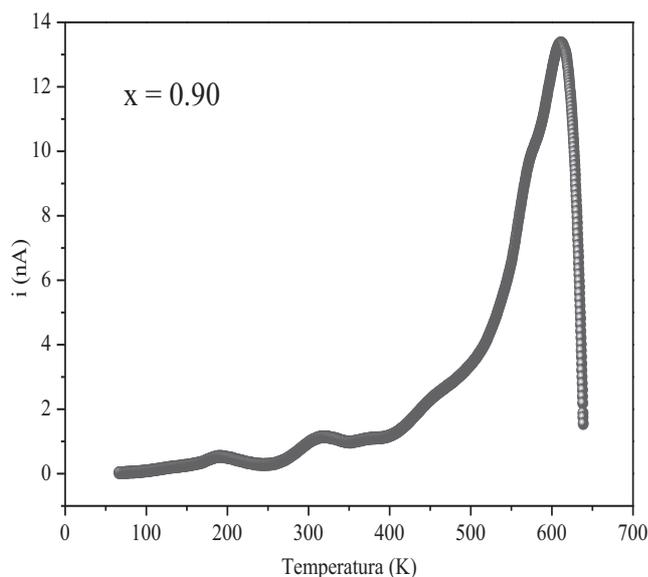


**Figura 6.35** – Corrente de despolarização do sistema  $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Na}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{Nb}_x\text{O}_3$  para  $x = 0.50$  e  $0.60$ .



**Figura 6.36** – Corrente de despolarização do sistema  $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Na}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{Nb}_x\text{O}_3$  para  $x = 0.70$  e  $0.80$ .

Para a amostra com composição  $\text{Ba}_{0.10}\text{Na}_{0.90}\text{Ti}_{0.10}\text{Nb}_{0.90}\text{O}_3$ , a curva de corrente de despolarização em função da temperatura é apresentada na figura 6.37. É possível perceber que a máxima corrente ( $i$ ) é observada na região de transição, assim como as demais curvas anteriores. Contudo, próximo à temperatura de 180 K e de 320 K são observadas anomalias nesta curva, que podem estar associadas a transições de fase estruturais, não analisadas neste trabalho.



**Figura 6.37** - Corrente de despolarização do composto  $\text{Ba}_{0.10}\text{Na}_{0.90}\text{Ti}_{0.10}\text{Nb}_{0.90}\text{O}_3$ .

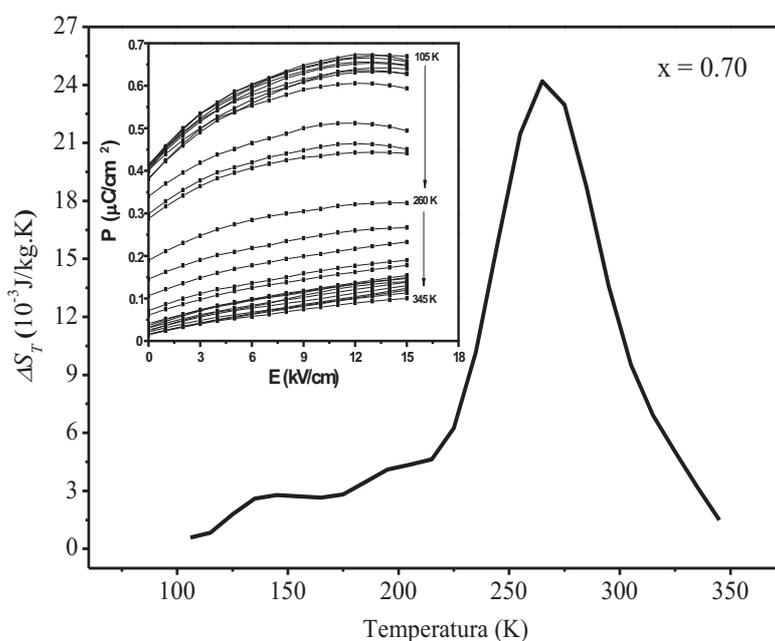
A partir da corrente de despolarização ( $i$ ), é possível obter o coeficiente piroelétrico (ou eletrocalórico) por meio da relação:  $p = i/bs$ . Sendo,  $s$ , a área do eletrodo da amostra testada,  $i$  a corrente de depolarização e  $b$ , a taxa de aquecimento utilizada durante a medida, neste caso, 10 K/min. Sendo assim, procedeu-se ao cálculo do máximo coeficiente eletrocalórico utilizando-se a máxima corrente de despolarização. Esses valores estão dispostos na tabela 6.5.

Analisando a tabela 6.5 é possível verificar que a temperatura de máxima corrente de despolarização é próxima à temperatura de transição  $T_c$  ou de  $T_m$ . Este resultado é o esperado visto que na região da temperatura de transição  $dP/dT$  é máximo. Também é possível observar que os melhores valores de corrente de despolarização e, conseqüentemente, de coeficiente eletrocalórico pertencem aos compostos BTNN em  $x = 0.70$ ,  $0.80$  e  $0.90$ . As únicas composições que apresentam valores para o coeficiente eletrocalórico na literatura são para  $x = 0.70$  e  $x = 0.90$ . Assim, a fim de comparar estes resultados, para a amostra com  $x = 0.70$ , segundo H. Abdelkefi e colaboradores<sup>1</sup>, o valor obtido para o coeficiente eletrocalórico foi de  $150 \text{ nC/cm}^2\text{K}$  com uma máxima corrente de despolarização de  $1.8 \text{ nA}$ . Ou seja, ao compará-lo com os dados obtidos neste trabalho percebe-se que o coeficiente eletrocalórico é  $30 \%$  maior do que o publicado por Abdelkefi, além de apresentar uma corrente de despolarização quase  $800 \%$  maior. Para a amostra  $x = 0.90$  por sua vez, o valor observado por R. Von Der Mühl e colaboradores<sup>3</sup> foi de  $240 \text{ nC/cm}^2\text{K}$ , sendo  $30 \%$  maior que o obtido neste trabalho, com uma corrente de despolarização de  $2 \text{ nA}$ , que é sete vezes menor do que a obtida aqui.

Como a amostra para  $x = 0.70$  apresentou o melhor resultado para a corrente de despolarização e também para o coeficiente eletrocalórico, calculou-se também o comportamento do efeito eletrocalórico deste composto em função da temperatura, que é representado pela variação de entropia isotérmica, calculada experimentalmente por meio da expressão:  $\Delta S_T(T)_{\Delta E} = -\frac{1}{2\delta T}(\delta P_1 \delta E_1 + 2 \sum_{k=2}^{n-1} \delta P_k \delta E_k + \delta P_n \delta E_n)$ . Para isso, várias medidas de histerese ferroelétrica em diferentes temperaturas foram obtidas, e posteriormente calculou-se o efeito eletrocalórico para a composição  $\text{Ba}_{0.30}\text{Na}_{0.70}\text{Ti}_{0.30}\text{Nb}_{0.70}\text{O}_3$  (figura 6.38). O valor máximo obtido para a variação de entropia foi de  $\Delta S_T(T)_{\Delta E} = 0.025 \text{ J/kg.K}$ , à  $265 \text{ K}$ . Segundo B. Neese e colaboradores<sup>9</sup>, o composto com maior efeito eletrocalórico observado é para o filme fino de  $[\text{P}(\text{VDF} - \text{TrFE})]$ , com  $\Delta S_T(T)_{\Delta E} = 56 \text{ J/kg.K}$ . Já, para a cerâmica de BT o valor encontrado na literatura é de  $\Delta S_T(T)_{\Delta E} = 3 \text{ J/kg.K}$ , à  $380 \text{ K}$ .<sup>10</sup> Contudo, para o composto BTNN não há, até onde se tem conhecimento, dados a respeito de efeito eletrocalórico.

**Tabela 6.5** – Composição  $x$ , temperatura de transição  $T_m$  (relaxor) e  $T_c$  (não relaxor), temperatura de máxima corrente de despolarização  $T_{m\acute{a}x.(i)}$ , máxima corrente de despolarização (i) e coeficiente piroelétrico (ou eletrocalórico).

$Ba_{(1-x)}Na_xTi_{(1-x)}Nb_xO_3$	$T_m$ ou $T_c$ (K)	$T_{m\acute{a}x.(i)}$ (K)	i (nA)	p (nC/cm <sup>2</sup> K)
x = 0.10	200	185	3.62	37.63
x = 0.20	189	178	1.17	11.16
x = 0.30	113	110	0.81	9.31
x = 0.40	173	164	3.77	52.00
x = 0.50	212	206	0.75	8.89
x = 0.60	237	225	0.96	10.85
x = 0.70	299	295	15.63	197.43
x = 0.80	360	359	10.20	140.05
x = 0.90	611	609	13.47	184.94

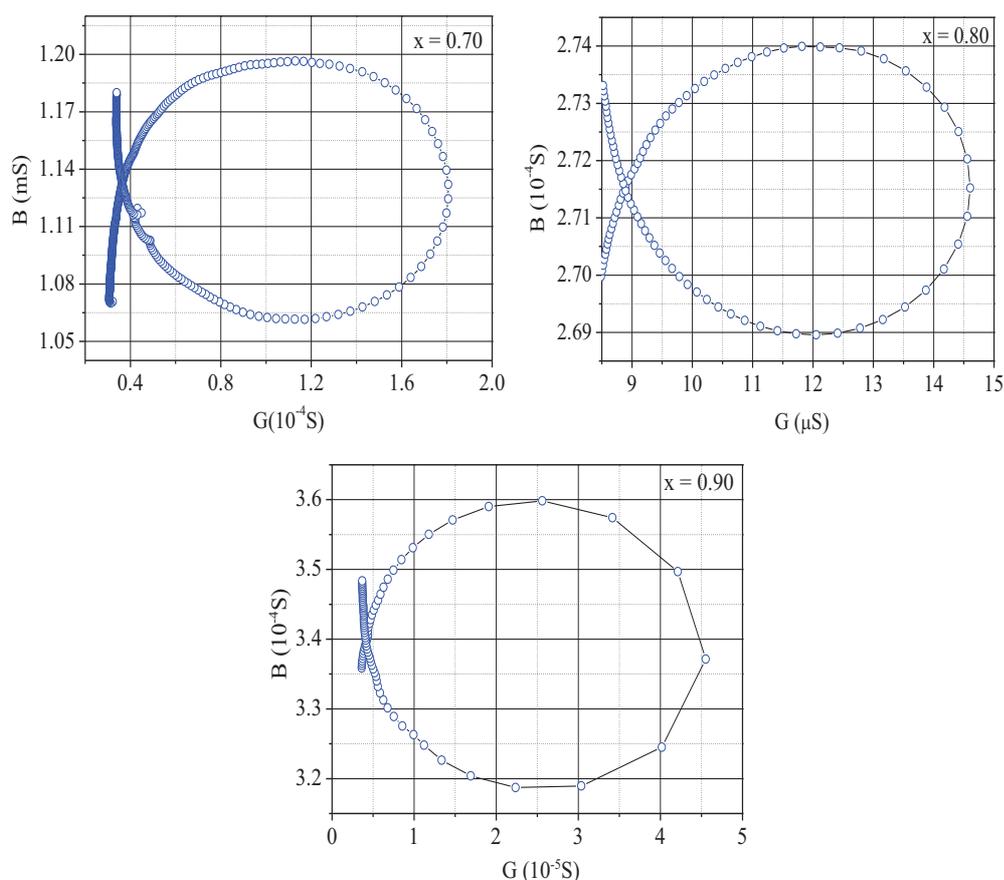


**Figura 6.38** – Curva da variação da entropia isotérmica em relação à temperatura e inset: Polarização x campo elétrico (E) aplicado, em diferentes temperaturas, para o composto  $Ba_{0.30}Na_{0.70}Ti_{0.30}Nb_{0.70}O_3$ .

## 6.6 COEFICIENTES PIEZOELÉTRICOS

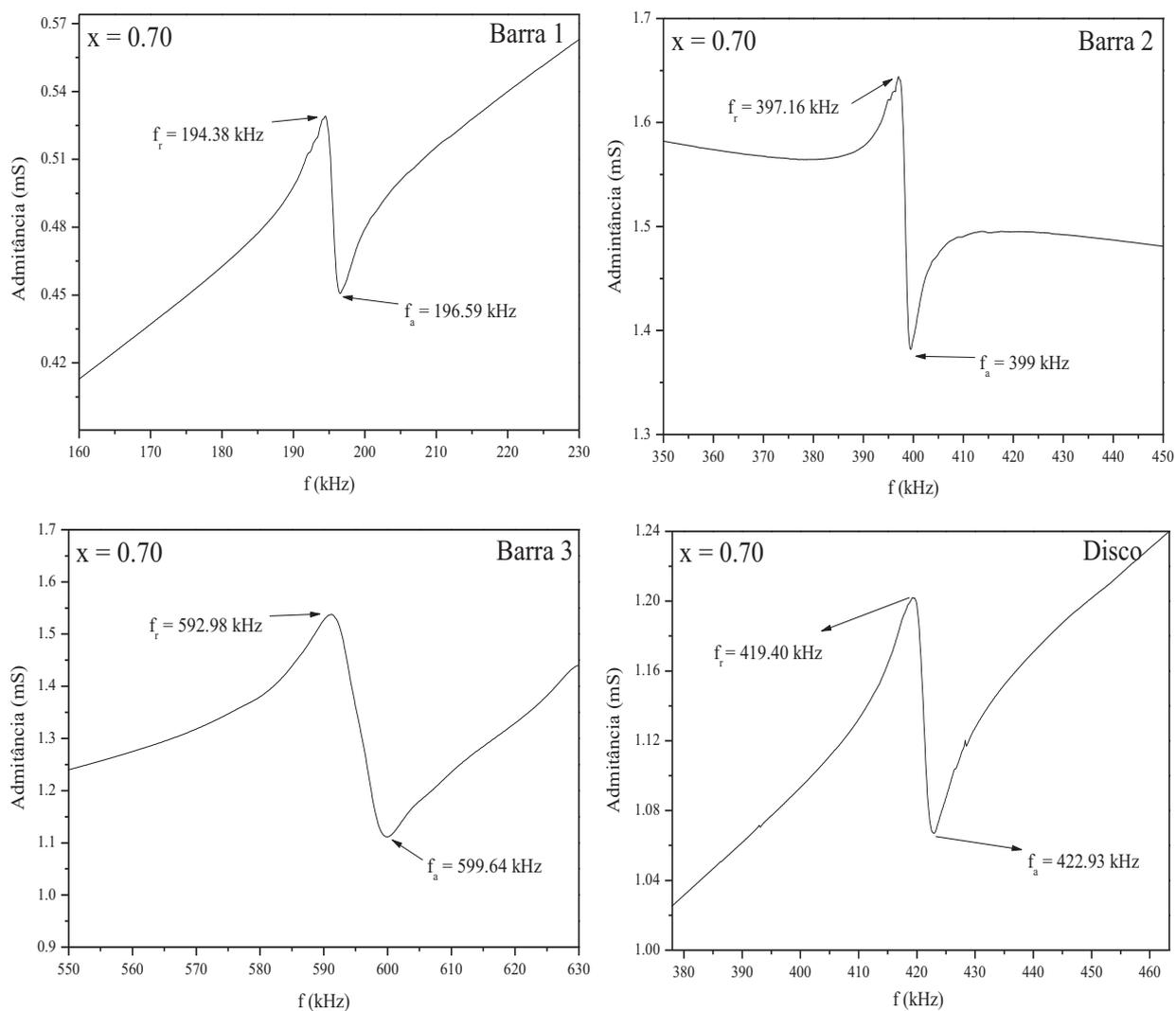
Os coeficientes piezoelétricos foram calculados para as amostras com composição BTNN30/70, BTNN20/80 e BTNN10/90, porque essas foram as composições que apresentaram os melhores valores para constante dielétrica, para corrente piroelétrica e também para o coeficiente eletrocalórico. Para que esses coeficientes pudessem ser calculados, as amostras foram

conformadas em formas específicas, sendo três barras e um disco. Posteriormente foram submetidas à polarização, a temperatura ambiente, em um campo elétrico de 10 kV/cm. Em seguida, realizou-se a medida de admitância complexa, susceptância (B) e condutância (G), em relação à frequência, a fim de obter as frequências de ressonância e antirressonância. A figura 6.39 ilustra o círculo de admitância piezoelétrica,  $G \times B$  para BTNN com  $x = 0.70$ ,  $0.80$  e  $0.90$  na forma de disco.

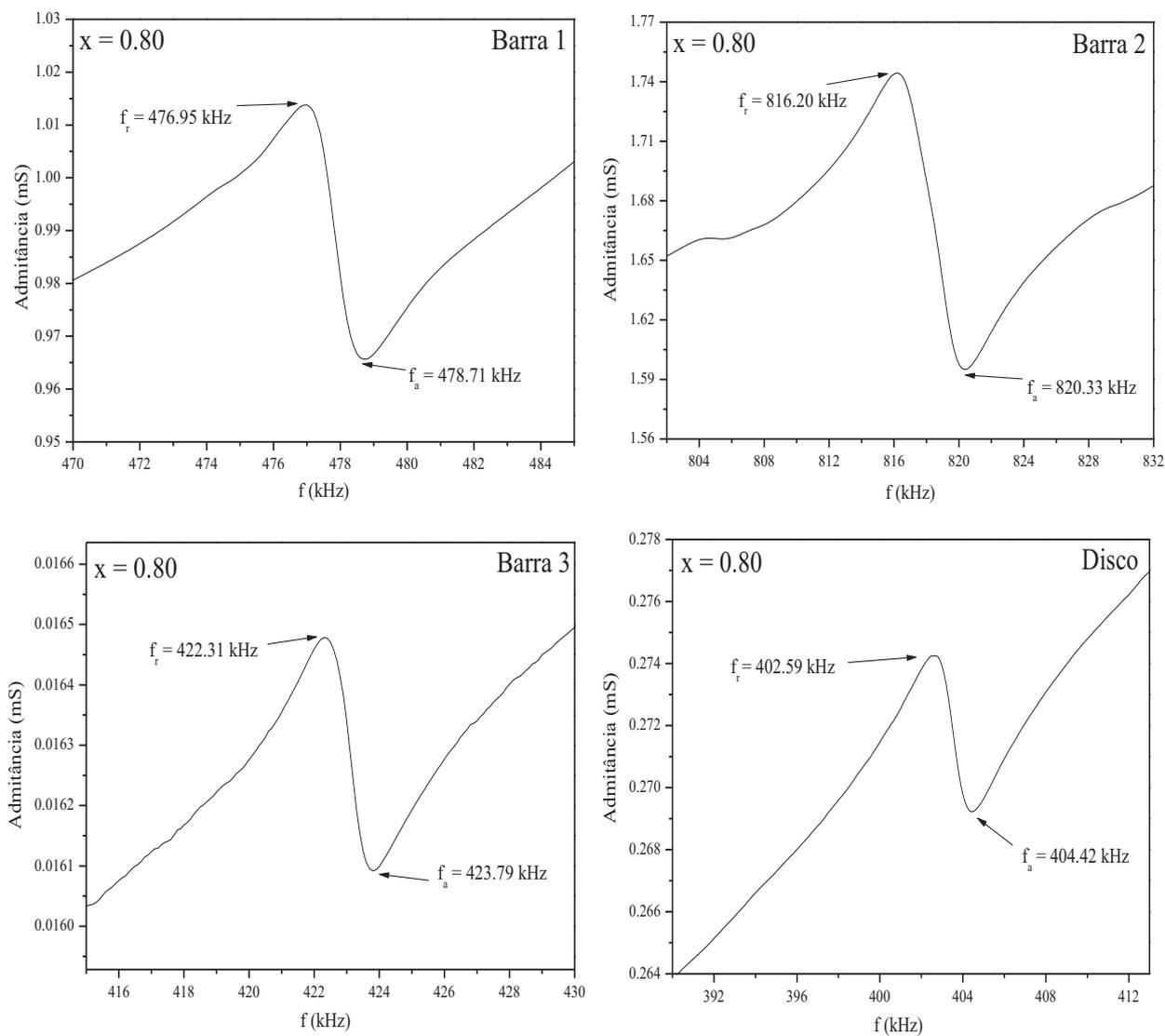


**Figura 6.39** – Círculo de admitância piezoelétrica ( $G$  vs  $B$ ) para os compostos  $Ba_{0.30}Na_{0.70}Ti_{0.30}Nb_{0.70}O_3$ ,  $Ba_{0.20}Na_{0.80}Ti_{0.20}Nb_{0.80}O_3$  e  $Ba_{0.10}Na_{0.90}Ti_{0.10}Nb_{0.90}O_3$ , na forma de disco.

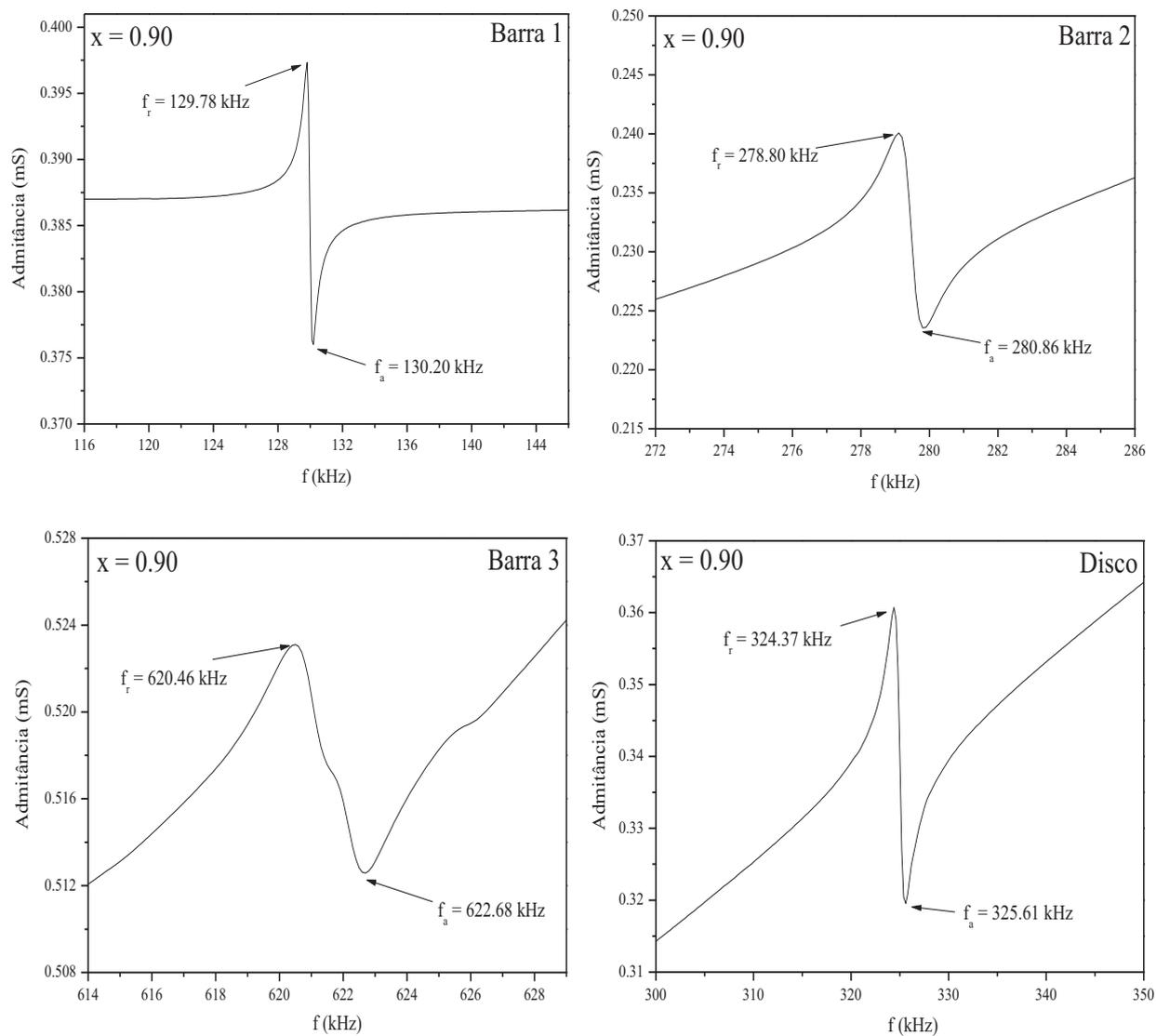
Da análise do círculo de admitância piezoelétrica pode-se concluir que as amostras testadas são piezoelétricas e se encontram na fase ferroelétrica. As figuras 6.40, 6.41 e 6.42 apresentam a curva de admitância em função da frequência para os compostos BTNN30/70, BTNN20/80 e BTNN10/90, respectivamente, para as quatro formas de compactação utilizadas neste trabalho. As dimensões das três barras e do disco, bem como a frequência de ressonância e antirressonância observadas estão listadas na tabela 6.6.



**Figura 6.40** – Curva de admitância em função da frequência para o composto  $\text{Ba}_{0.30}\text{Na}_{0.70}\text{Ti}_{0.30}\text{Nb}_{0.70}\text{O}_3$  (BTNN30/70), para as três barras e também para o disco.



**Figura 6.41** – Curva de admitância em função da frequência para o composto  $\text{Ba}_{0.20}\text{Na}_{0.80}\text{Ti}_{0.20}\text{Nb}_{0.80}\text{O}_3$  (BTNN20/80), para as três barras e também para o disco.



**Figura 6.42** – Curva de admitância em função da frequência para o composto  $\text{Ba}_{0.10}\text{Na}_{0.90}\text{Ti}_{0.10}\text{Nb}_{0.90}\text{O}_3$  (BTNN10/90), para as três barras e também para o disco.

**Tabela 6.6** – Valores da composição  $x$ , geometria da amostra, dimensões das amostras, sendo C o comprimento, A altura, E espessura e D diâmetro, frequências de ressonância,  $f_r$ , e antirressonância,  $f_a$ .

$\text{Ba}_{(1-x)}\text{Na}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{Nb}_x\text{O}_3$	Geometria	C (mm)	A (mm)	E (mm)	D (mm)	$f_r$ (kHz)	$f_a$ (kHz)
<b><math>x = 0.70</math></b>	Barra 1	11.10	5.50	2.4	-	194.38	196.59
	Barra 2	11.02	5.25	2.5	-	397.16	399.46
	Barra 3	8.90	5.95	1.2	-	592.98	599.64
	Disco	-	-	0.77	7.78	419.40	422.93
<b><math>x = 0.80</math></b>	Barra 1	12.2	5.7	2.6	-	476.95	478.71
	Barra 2	12.1	5.2	2.7	-	816.20	820.33
	Barra 3	9.6	5.75	1.75	-	422.31	423.79
	Disco	-	-	0.91	7.46	402.59	404.42
<b><math>x = 0.90</math></b>	Barra 1	11.6	6.02	2.48	-	129.78	130.20
	Barra 2	11.2	5.73	2.85	-	278.80	279.86
	Barra 3	9.6	6.45	1.4	-	620.46	622.68
	Disco	-	-	0.92	7.46	324.37	325.61

A partir das frequências de ressonância e antirressonância calculou-se os coeficientes piezoelétricos das amostras e os valores obtidos estão dispostos na tabela 6.7. Nesta tabela apresenta-se também os coeficientes piezoelétricos da cerâmica de PZT EC – 64 (Tipo D)<sup>11</sup> que é um conhecido piezoelétrico produzido comercialmente, a fim de se fazer um comparativo entre suas propriedades e os valores observados neste trabalho. Os valores obtidos para os coeficientes piezoelétricos para as cerâmicas de BTNN30/70, BTNN20/80 e BTNN10/90 que se mostraram próximos ou até melhores do que aqueles para os PZT EC – 64 estão destacados na tabela em negrito.

**Tabela 6.7** – Valores das constantes elásticas, dielétricas e piezoelétricas, obtidas do composto  $Ba_{(1-x)}Na_xTi_{(1-x)}Nb_xO_3$ , para  $x = 0.70, 0.80$  e  $0.90$  e valores tabelados da cerâmica de PZT-EC-64 (tipo I).<sup>11</sup>

Propriedades	BTNN30/70	BTNN20/80	BTNN10/90	PZT
$\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$	2342	1240	1030	1300
$\epsilon_{33}^S / \epsilon_0$	1745	873	705	635
$\epsilon_{11}^T / \epsilon_0$	2267	1098	987	1475
$\epsilon_{11}^S / \epsilon_0$	1534	764	553	730
$k_{31}$	0.022	0.013	0.012	0.33
$k_{33}$	0.016	0.015	0.013	0.70
$k_{15}$	<b>0.57</b>	<b>0.55</b>	<b>0.66</b>	0.71
$K_T$	0.02	0.014	0.013	0.51
$d_{31}$ ( $\times 10^{-12}$ m/V)	10.47	1.69	6.01	123
$d_{33}$ ( $\times 10^{-12}$ m/V)	5.04	3.08	3.27	289
$d_{15}$ ( $\times 10^{-12}$ m/V)	<b>937.67</b>	<b>632.52</b>	<b>561.97</b>	496
$g_{31}$ ( $\times 10^{-3}$ Vm/N)	0.49	0.15	0.66	11.1
$g_{33}$ ( $\times 10^{-3}$ Vm/N)	0.23	0.28	0.36	26.1
$g_{15}$ ( $\times 10^{-3}$ Vm/N)	<b>46.7</b>	<b>65.1</b>	<b>64.30</b>	39.4
$S_{11}^E$ ( $\times 10^{-12}$ m <sup>2</sup> /N)	<b>10.92</b>	1.54	<b>27.4</b>	12.3
$S_{33}^E$ ( $\times 10^{-12}$ m <sup>2</sup> /N)	4.79	3.85	6.92	15.5
$S_{55}^E$ ( $\times 10^{-12}$ m <sup>2</sup> /N)	<b>145.37</b>	<b>136.04</b>	<b>82.96</b>	39.0
$S_{11}^D$ ( $\times 10^{-12}$ m <sup>2</sup> /N)	<b>10.90</b>	1.53	<b>27.39</b>	10.9
$S_{33}^D$ ( $\times 10^{-12}$ m <sup>2</sup> /N)	4.79	3.85	<b>6.92</b>	7.9
$S_{55}^D$ ( $\times 10^{-12}$ m <sup>2</sup> /N)	<b>98.14</b>	<b>94.89</b>	<b>46.82</b>	19.3
$C_{11}^E$ ( $\times 10^{10}$ N/m <sup>2</sup> )	9.16	<b>64.93</b>	3.65	13.9
$C_{33}^E$ ( $\times 10^{10}$ N/m <sup>2</sup> )	<b>20.86</b>	<b>25.94</b>	<b>14.45</b>	11.5
$C_{55}^E$ ( $\times 10^{10}$ N/m <sup>2</sup> )	0.69	0.74	1.21	2.56
$C_{11}^D$ ( $\times 10^{10}$ N/m <sup>2</sup> )	9.17	<b>64.95</b>	3.65	14.5
$C_{33}^D$ ( $\times 10^{10}$ N/m <sup>2</sup> )	<b>20.87</b>	<b>25.95</b>	<b>14.46</b>	15.9
$C_{55}^D$ ( $\times 10^{10}$ N/m <sup>2</sup> )	1.02	1.05	2.14	5.18
$Q_m$	119	182	217	500

Ao analisar a tabela 6.7 percebe-se que em relação ao PZT EC – 64 alguns coeficientes são consideravelmente menores. Entretanto, alguns deles se destacam por serem próximos ou até

superiores ao do PZT comercial. Pode-se citar aqui o coeficiente  $d_{15} = 937.67$  pm/V para o composto BTNN30/70,  $d_{15} = 632.52$  pm/V para BTNN20/80 e  $d_{15} = 561.97$  pm/V para BTNN10/90, que apresentaram valores superiores ao do PZT EC-64 com  $d_{15} = 496$  pm/V. Materiais com altos valores de coeficiente  $d$  são utilizados em dispositivos transdutores eletromecânicos, os quais visam converter energia elétrica em mecânica. Assim, percebe-se que os valores obtidos neste trabalho para o coeficiente  $d_{15}$  potencializam os compostos BTNN com  $x = 0.70, 0.80$  e  $0.90$  para tais aplicações. O coeficiente  $g_{15}$  também se destaca em relação ao PZT comercial para as três composições testadas neste trabalho. Seus valores observados foram de  $46.7 \times 10^{-3}$  Vm/N,  $65.17 \times 10^{-3}$  Vm/N e  $64.307 \times 10^{-3}$  Vm/N para as cerâmicas de BTNN30/70, BTNN20/80 e BTNN10/90, respectivamente, enquanto que para o PZT EC-64,  $g_{15} = 39.4 \times 10^{-3}$  Vm/N. Como os coeficientes  $g$  relacionam a voltagem gerada em um circuito aberto por aplicação de tensão mecânica, quanto maior for esse coeficiente, maior será a voltagem elétrica gerada nas extremidades do material piezoelétrico em questão. Portanto, as cerâmicas de BTNN com  $x = 0.70, 0.80$  e  $0.90$  são materiais com potencial para aplicações em transdutores mecânico-voltaicos, como os transformadores de estado sólido.

Destacam-se também os coeficientes de acoplamento  $k$ . Estes coeficientes revelam a eficiência do material na conversão de energia elétrica em energia mecânica, e vice versa. Logo, quanto maior for o coeficiente  $k$ , maior será a eficiência da conversão de energia. Assim, para o coeficiente  $k_{15}$  os valores obtidos para as cerâmicas estudadas neste trabalho estão próximos aquele para o PZT comercial. São eles,  $0.57, 0.55$  e  $0.66$  para as cerâmicas BTNN com  $x = 0.70, 0.80$  e  $0.90$ , respectivamente. Para o PZT EC-64,  $k_{15} = 0.71$ , ou seja, o PZT comercial apresenta 71 % de eficiência na conversão esperada. Contudo, quando não se deseja a conversão cruzada de energia, isto é, quando não se espera que uma vibração ou deformação em um eixo gere cargas elétricas ou diferença de potencial em outro eixo, o coeficiente de acoplamento  $k$  deve apresentar o menor valor possível. Neste caso, os coeficientes de acoplamento  $k_{31}$  e  $k_{33}$ , observados neste trabalho, para as cerâmicas de BTNN que são, respectivamente,  $0.022$  e  $0.016$  para  $x = 0.70, 0.013$  e  $0.016$  para  $x = 0.80, 0.012$  e  $0.013$  para  $x = 0.90$ , são ótimos candidatos para tal aplicação.

Para as cerâmicas de BTNN reportadas na literatura, até onde se tem conhecimento não há dados a respeito dos coeficientes piezoelétricos para o composto BTNN20/80. Já, H. Abdelkefi e colaboradores<sup>1</sup> reportaram o valor do coeficiente  $d_{31}$  para a cerâmica de BTNN30/70 como sendo

menor que 2 pm/V à temperatura ambiente. Contudo, os mesmos observaram um valor máximo de  $d_{31} = 40$  pm/V a 180 K. Como neste trabalho, os coeficientes piezoelétricos foram calculados a 300 K, comparando o valor obtido por estes autores para  $d_{31}$  à temperatura ambiente, percebe-se que o valor obtido aqui (10.47 pm/V) é 400 % maior. Para a cerâmica de BTNN10/90 por sua vez, H. Khemakhem e colaboradores<sup>2</sup> reportaram o  $d_{31} = 30.8$  pm/V. No entanto, neste trabalho o valor obtido para esse coeficiente foi de 6.01 pm/V. Von der Mühl e colaboradores<sup>3</sup> reportaram um valor muito próximo aquele reportado por Khemakhem com  $d_{31} = 35$  pm/V para a cerâmica BTNN10/90. Este baixo valor obtido comparado aos da literatura possivelmente se deve a uma polarização não homogênea, causada pela insuficiência do campo aplicado para a otimização deste coeficiente. Por fim, o valor de  $d_{31} = 120$  pm/V foi reportado por S. Xie e colaboradores<sup>6</sup> para a cerâmica de BTNN10/90. Este valor observado é muito maior do que os publicados anteriormente e o obtido neste trabalho. Os autores explicam que esse alto valor de  $d_{31}$  foi observado, pois, a composição de BTNN ( $x = 0.90$ ) se encontra em uma região de transições de fases, passando da simetria tetragonal para a ortorrômbica. Xie afirma que para o composto BTNN10/90 há coexistência da simetria tetragonal e também ortorrômbica, o que não é o caso para essa cerâmica estudada neste trabalho, já que observou-se para a mesma somente a simetria ortorrômbica.

Portanto, conclui-se que as cerâmicas de BTNN com  $x = 0.70$ ,  $0.80$  e  $0.90$ , produzidas neste trabalho, apresentam grande potencial de aplicações piezoelétricas e podem constituir uma nova geração de transdutores e alternadores, livres de metais pesados, ou seja, ambientalmente amigáveis.

## REFERÊNCIAS

1. ABDELKEFI, H.; KHEMAKHEM, H.; SIMON, A.; MAGLIONE, M. Piezoelectric, pyroelectric, dielectric and ferroelectric properties of  $\text{Ba}_{0.3}\text{Na}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{Nb}_{0.7}\text{O}_3$ . *Journal of App. Phys.*, v. 102, p. 114106 1 – 6, 2007.
2. KHEMAKHEM, H.; SIMON, A.; VON DER MÜHLL, R.; RAVEZ, J. Relaxor or classical ferroelectric behavior in ceramics with composition  $\text{Ba}_{1-x}\text{Na}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ . *J. Phys.: Condens. Matter*, v. 12, p. 5951 – 5959, 2000.
3. VON DER MÜHLL, R.; SIMON, A.; KHEMAKHEM, H.; RAVEZ, J. Pyroelectric and piezoelectric properties of new lead-free ceramics with composition  $\text{Ba}_{1-x}\text{Na}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ . *Ann. Chim. Sci. Mat.*, v. 26, p. 127 – 130, 2001.
4. KHEMAKHEM, S.; YAHYAOU, S.; BEN HASSEN, R.; KHEMAKHEM, H.; BEN SALAH, A. Crystal structure and electrical behavior of the new ceramic  $\text{Ba}_{0.7}\text{Na}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{Nb}_{0.3}\text{O}_3$ . *Solid State Sciences*, v. 5, p. 367 – 371, 2003.
5. ABDELKEFI, H.; KHEMAKHEM, H.; SIMON, A.; DARRIET, J.; X-ray diffraction study of  $\text{Ba}_{0.985}\text{Na}_{0.015}\text{Ti}_{0.985}\text{Nb}_{0.015}\text{O}_3$ ,  $\text{Ba}_{0.6}\text{Na}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{Nb}_{0.4}\text{O}_3$  and  $\text{Ba}_{0.3}\text{Na}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{Nb}_{0.7}\text{O}_3$  compositions. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 463, p. 423 – 427, 2008.
6. XIE, S.; ZHU, K.; QIU, J.; GUO, H. Microstructure and electrical properties of  $\text{NaNbO}_3$  –  $\text{BaTiO}_3$  lead-free piezoelectric ceramics. *Front. Mech. Eng. China*, v. 4, p. 345 – 349, 2009.
7. BAHRI, F.; KHEMAKHEM, H.; GARGOURI, M.; SIMON, A.; VON DER MÜHLL, R.; RAVEZ, J. Dielectric and Raman studies on the solid solution  $(1-x)\text{BaTiO}_3/(x)\text{NaNbO}_3$  ceramics. *Solid State Sciences*, v. 5, p. 1229 – 1234, 2003.
8. ABDELKEFI, H.; KHEMAKHEM, H.; VÉLU, G.; CARRU, J. C.; VON DER MÜHLL, R. Dielectric proprieties of ferroelectric ceramics derived from the system  $\text{BaTiO}_3$  –  $\text{NaNbO}_3$ -based solid solutions. *Solid State Sciences*, v. 6, p. 1347 – 1351, 2004.
9. NEESE, B.; CHU, B.; LU, S-G.; WANG, Y.; FURMAM, E.; ZHANG, Q. M. Large electrocaloric effect in ferroelectric polymers near room temperature. *Science*. v. 321, p. 821, 2008.

10. LU, S-G.; ZHANG, Q. Electrocaloric materials for solid state refrigeration. *Adv. Mater.* v. 21, p. 1-5, 2009.
11. “IRE standards on piezoelectric crystals: Measurements of Piezoelectric Ceramics, 1961”, *Proc. IRE* 61, 1161-9, 1961.

# CAPÍTULO 7

## CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

Após todo o estudo apresentado anteriormente, este capítulo é destinado às considerações finais a respeito do que se obteve das medidas, bem como das análises realizadas. Contudo, sabe-se que alguns resultados geraram questões que podem ser melhor esclarecidas e por isso apresenta-se aqui também as sugestões para trabalhos futuros.

### 7.1 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente trabalho teve por objetivo sintetizar as soluções sólidas de  $(1-x)\text{BaTiO}_3 - (x)\text{NaNbO}_3$  (BTNN), com  $0.10 \leq x \leq 0.90$ , via moagem em altas energias seguida pelo processo de calcinação e sinterização sob fluxo de oxigênio e, posteriormente, avaliar o comportamento estrutural e microestrutural desse sistema, além de caracterizar suas propriedades ferroicas.

Os difratogramas de raios X à temperatura ambiente, obtidos das amostras sinterizadas, mostraram que o método de síntese foi eficiente na obtenção de soluções sólidas de BTNN monofásicas. Além disso, por meio do refinamento estrutural Rietveld concluiu-se que as amostras obtidas aqui são predominantemente tetragonais e apresentam uma transição de fases estrutural para a composição de BTNN10/90, de tetragonal para ortorrômbica. Observou-se também que os parâmetros de rede diminuíram com o aumento de  $x$  e que a tetragonalidade ( $c/a$ ) apresentou uma diminuição entre  $0.10 \leq x \leq 0.30$  com mínimo em  $x = 0.30$  e na sequência,  $c/a$  aumentou com o aumento de  $x$ .

A caracterização microestrutural revelou que as amostras apresentam alguns poros, exceto para a amostra com composição de BTNN30/70, revelando que o método de síntese é quase o ideal para a obtenção de cerâmicas mais densas. Além disso, a partir das micrografias obtidas por MEV calculou-se o tamanho do diâmetro médio de grão ( $\bar{d}$ ) dessas amostras e concluiu-se que ocorre uma diminuição desse tamanho entre  $0.10 \leq x \leq 0.30$  com mínimo em  $x = 0.30$  e posterior

aumento de  $\bar{d}$  com o aumento de  $x$ , mostrando que a dinâmica de crescimento de grão foi diferente para o mesmo método de síntese.

Das medidas de constante dielétrica foi possível observar que ocorre uma diminuição do valor máximo de  $\epsilon'$ ,  $T_m$  e  $T_c$  entre  $0.10 \leq x \leq 0.30$  com mínimo em  $x = 0.30$  com subsequente aumento desses parâmetros com o aumento de  $x$ . Concluiu-se que esse comportamento não está relacionado ao tamanho de grão, bem como ao contorno de grão visto que as perdas dielétricas obtidas foram consideravelmente baixas. Assim, atribuiu-se esse comportamento à tetragonalidade observada. Essas medidas mostraram também que esse sistema apresenta, predominantemente, transição de fase difusa e é do tipo ferroelétrico relaxor entre  $0.10 \leq x \leq 0.70$  e ferroelétrico comum para  $x = 0.80$  e  $0.90$ .

As curvas de histerese ferroelétrica apresentaram um comportamento diferenciado para as amostras de BTNN com composição entre  $0.20 \leq x \leq 0.50$ . Essas curvas sofreram uma alargamento/arredondamento, que foi atribuído à presença de poros, a influência do contorno de grão e também a propriedades intrínsecas desses materiais. De modo geral, para a polarização remanescente ( $P_r$ ) e o campo coercitivo ( $E_c$ ) observou-se altos valores.

A corrente de despolarização ( $i$ ) foi medida para todas as composições. A máxima corrente observada foi de 15.63 nA a 295 K para a amostra BTNN30/70. Calculou-se também, a partir da corrente de despolarização, o coeficiente piroelétrico (ou eletrocalórico) ( $p$ ). Por apresentar o melhor resultado para  $i$  e também para  $p$  calculou-se a variação de entropia isotérmica em função da temperatura, que é um dos parâmetros que caracteriza o efeito eletrocalórico. O valor máximo obtido foi de  $\Delta S_T(T)_{\Delta E} = 0.025$  J/kgK à 265 K.

Por fim, calculou-se os coeficientes piezoelétricos para as composições de BTNN com  $x = 0.70$ ,  $0.80$  e  $0.90$ . Esses coeficientes foram comparados aos do PZT EC-64, que é um conhecido piezoelétrico produzido comercialmente. Dessa análise, observou-se que alguns desses coeficientes para as cerâmicas de BTNN apresentam melhores valores do que as do PZT comercial, como no caso do coeficiente  $g_{15}$  e  $d_{15}$ , entre outros, mostrando que o composto BTNN é um forte candidato a aplicações práticas, constituindo uma nova geração de dispositivos eletrônicos ambientalmente amigáveis.

## 7.2 PESPECTIVAS

As características apresentadas pela solução sólida de  $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Na}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{Nb}_x\text{O}_3$  mostraram que ocorreram diminuições para  $\epsilon'$ ,  $T_m$ ,  $\bar{d}$  e  $c/a$ , entre  $0.10 \leq x \leq 0.30$  com mínimos em  $x = 0.30$  e subsequente aumento com o aumento de  $x$ . Essa característica poderia ser melhor explorada para valores próximos de  $x = 0.30$  a fim de entender esse comportamento.

Outra composição que desperta interesse é a do composto BTNN10/90, em que ocorreu uma transição de fases da simetria tetragonal para ortorrômbica. Uma análise mais detalhada das simetrias para  $x = 0.89$  e  $x = 0.91$  e  $0.92$  seria interessante no sentido de qualificar essa transição.

Além disso, medidas de efeito eletrocalórico e os cálculos dos coeficientes piezoelétricos poderiam ser realizados para as demais composições a fim de mapear esses efeitos para toda a solução sólida de BTNN e apontar a potencialidade para aplicações práticas dos materiais obtidos.

# APÊNDICE A

## CÁLCULO DA DENSIDADE TEÓRICA POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

O cálculo da densidade teórica de um sólido cristalino pode ser realizado a partir dos difratogramas de raios X. No entanto, para que seja possível esse cálculo é necessário que os picos de difração dos difratogramas estejam identificados com seus respectivos índices de Miller ( $h, k, l$ ).<sup>1</sup> A partir daí, escolhe-se um pico aleatório e determina-se o ângulo em radianos e os índices de Miller de referido pico. Com a obtenção desses dados, calcula-se a distância interplanar  $d$ , a partir da lei de Bragg dada pela equação A-1:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (\text{A-1}),$$

onde  $\theta$  é o ângulo de difração do pico escolhido,  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios X utilizados e  $n$  é um número inteiro (1, 2, 3, ...). Em seguida, para determinar a distância interplanar entre o primeiro e o segundo plano faz-se  $n = 1$ . Logo:

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (\text{A-2}).$$

As equações que relacionam o espaçamento interplanar ( $d$ ) com os parâmetros de rede ( $a, b, c$ ), os ângulos entre os parâmetros de rede ( $\alpha, \beta, \gamma$ ) e os índices de Miller ( $h, k, l$ ) são encontradas na literatura<sup>2</sup> e são diferentes dependendo da simetria analisada. Algumas dessas equações apresentam mais de uma incógnita, o que faz necessário a escolha de mais de um pico para a formação de um sistema de equações. Assim, apresenta-se a seguir as equações A-3, A-4, A-5, A-6, A-7 e A-8, referentes às simetrias cúbica, tetragonal, hexagonal, romboédrica, ortorrômbica e monoclinica, respectivamente.

$$\text{CÚBICO:} \quad \frac{1}{d^2} = \frac{h^2+k^2+l^2}{a^2} \quad (\text{A-3}).$$

$$\text{TETRAGONAL:} \quad \frac{1}{d^2} = \frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{A-4}).$$

$$\text{HEXAGONAL:} \quad \frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2+hk+k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{A-5}).$$

$$\text{ROMBOÉDRICO:} \quad \frac{1}{d^2} = \frac{(h^2+k^2+l^2)\text{sen}^2\alpha + 2(hk+kl+hl)(\text{cos}^2\alpha - \text{cos}\alpha)}{a^2(1-3\text{cos}^2\alpha + 2\text{cos}^3\alpha)} \quad (\text{A-6}).$$

$$\text{ORTORRÔMBICO:} \quad \frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{A-7}).$$

$$\text{MONOCLÍNICO:} \quad \frac{1}{d^2} = \frac{1}{\text{sen}^2\beta} \left( \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \text{sen}^2\beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \text{cos}\beta}{ac} \right) \quad (\text{A-8}).$$

As equações apresentadas anteriormente são utilizadas para encontrar-se os parâmetros de rede da cela unitária e posteriormente o volume dessa cela ( $V_c$ ), que é dada pela equação A-9:

$$V_c = |\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}| \quad (\text{A-9}).$$

Agora, para calcular a densidade teórica ( $\rho_T$ ) é preciso conhecer qual a massa da cela unitária ( $M_c$ ) do sistema em questão. Para a estrutura tetragonal apresentada pela maioria dos compostos  $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Na}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{Nb}_x\text{O}_3$  obtidos neste trabalho, utilizou-se a seguinte relação para a contribuição da cela unitária:

$$M_c = (1-x)(\text{Massa Ba em g.}) + (1-x)(\text{Massa Ti em g.}) + (x)(\text{Massa Na em g.}) + (x)(\text{Massa Nb em g.}) + 3(\text{Massa O em g.})$$

A massa de cada átomo é fornecida pela tabela periódica em g/mol. Assim, basta dividir o valor retirado da tabela periódica pelo número de avogadro e obter o valor da massa em gramas. Assim, a massa para a composição BTNN90/10, por exemplo, será:

$$\text{Ba} = (137.327).(6.022137 \times 10^{23} \text{ g/mol})^{-1}$$

$$\text{Ti} = (47.867).(6.022137 \times 10^{23} \text{ g/mol})^{-1}$$

$$\text{Na} = (22.98976).(6.022137 \times 10^{23} \text{ g/mol})^{-1}$$

$$\text{Nb} = (92.90634).(6.022137 \times 10^{23} \text{ g/mol})^{-1}$$

$$\text{O} = (15.9994)(6.022137 \times 10^{23} \text{ g/mol})^{-1}$$

$$M_c = (0.90).(2.052333 \times 10^{-22}) + (0.90).(7.153659 \times 10^{-23}) + (0.90).(3.81754 \times 10^{-24}) + (0.10).(1.54275 \times 10^{-23}) + (3).(7.97028 \times 10^{-23}) = 3.7572 \times 10^{-22} \text{ g}.$$

Portanto, ao determinar o volume ( $V_c$ ) e a massa ( $M_c$ ) da cela unitária é possível calcular a densidade teórica ( $\rho_T$ ) (equação A-10), que é a razão entre  $M_c$  e  $V_c$ . Assim:

$$\rho_T = \frac{M_c}{V_c} \quad (\text{A-10}).$$

## REFERÊNCIAS

1. KITTEL, C. *Introdução à física do estado sólido*. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1978. 598 p.
2. PADILHA, A. F.; FILHO, F. A. *Técnicas de Análises Microestrutural*. São Paulo, Brasil: Hemus, 1985. 343 p.

# APÊNDICE B

## COEFICIENTES PIEZOELÉTRICOS

O relações entre os coeficientes piezoelétricos e as frequências de ressonância ( $f_r$ ) e antirressonância ( $f_a$ ), para cada uma das geometrias testadas, estão dispostos a seguir.<sup>1-4</sup> Os resultados obtidos com o uso dessas relações foram apresentados na tabela 6.7, capítulo 6.

### B – 1 COEFICIENTES PIEZOELÉTRICOS PARA A GEOMETRIA DO DISCO

$$k_T^2 = \frac{\pi f_r}{2 f_a} \tan\left(\frac{\pi \Delta f}{2 f_a}\right) \quad (\text{B-1.1})$$

$$C_{33}^D = 4\rho(f_a E)^2 (N/m^2) \quad (\text{B-1.2})$$

$$C_{33}^E = C_{33}^D(1 - k_T^2) (N/m^2) \quad (\text{B-1.3})$$

E = Espessura do disco.

### B – 2 COEFICIENTES PIEZOELÉTRICOS PARA A GEOMETRIA DA BARRA 1

$$\frac{k_{31}^2}{1 - k_{31}^2} = \frac{\pi f_a}{2 f_r} \tan\left(\frac{\pi \Delta f}{2 f_r}\right) \quad (\text{B-2.1})$$

$$S_{11}^E = [4\rho(f_r C)^2]^{-1} (m^2/N) \quad (\text{B-2.2})$$

$$S_{11}^D = S_{11}^E(1 - k_{31}^2) (m^2/N) \quad (\text{B-2.3})$$

$$d_{31} = k_{31}(\epsilon_{33}^T S_{11}^E)^{1/2} (m/V) \quad (\text{B-2.4})$$

$$g_{31} = \frac{d_{31}}{\varepsilon_{33}^T} (Vm/N) \quad (\text{B-2.5})$$

C = Comprimento da barra 1.

$\varepsilon_{33}^T$  = Permissividade da barra1 para 1 kHz à temperatura ambiente.

### B – 3 COEFICIENTES PIEZOELÉTRICOS PARA A GEOMETRIA DA BARRA 2

$$k_{33}^2 = \frac{\pi f_r}{2 f_a} \tan\left(\frac{\pi \Delta f}{2 f_a}\right) \quad (\text{B-3.1})$$

$$S_{33}^D = [4\rho(f_r C)^2]^{-1} (m^2/N) \quad (\text{B-3.2})$$

$$S_{33}^E = S_{33}^D(1 - k_{33}^2)^{-1} (m^2/N) \quad (\text{B-3.3})$$

$$d_{33} = k_{33}(\varepsilon_{33}^T S_{33}^E)^{1/2} (m/V) \quad (\text{B-3.4})$$

$$g_{33} = \frac{d_{33}}{\varepsilon_{33}^T} (Vm/N) \quad (\text{B-3.5})$$

C = Comprimento da barra 2.

### B – 4 COEFICIENTES PIEZOELÉTRICOS PARA A GEOMETRIA DA BARRA 3

$$k_{15} = \left[1 - \left(\frac{\varepsilon_{11}^S}{\varepsilon_{11}^T}\right)\right]^{1/2} \quad (\text{B-4.1})$$

$$S_{55}^D = [4\rho(f_a E)^2]^{-1} (m^2/N) \quad (\text{B-4.2})$$

$$S_{55}^E = S_{55}^D(1 - k_{15}^2)^{-1} (m^2/N) \quad (\text{B-4.3})$$

$$d_{15} = k_{15}(\varepsilon_{11}^T S_{55}^E)^{1/2} (m/V) \quad (\text{B-4.4})$$

$$g_{15} = \frac{d_{15}}{\varepsilon_{11}^T} \text{ (Vm/N)} \quad (\text{B-3.5})$$

$\varepsilon_{11}^S$  = Permissividade da barra 3 em 2 MHz à temperatura ambiente.

$\varepsilon_{11}^T$  = Permissividade da barra 3 em 1 kHz à temperature ambiente.

E = Espessura da barra 3.

Por fim, os coeficientes eletroelásticos podem ser calculados invertendo os coeficientes elásticos, ou seja, fazendo  $C_{ij} = 1/S_{ij}$ .

## REFERÊNCIAS

1. HOLLAND, R.; NISSE, E.P. IEEE Transactions on Sonics and Ultrasonics, SU-16, p. 173-181, 1969.
2. “IRE standards on piezoelectric crystals, 1949”, Proc. IRE 37, p. 1378-95, 1949.
3. “IRE standards on piezoelectric crystals: determination of the elastic, piezoelectric, and dielectric constants –the electromechanical coupling factor, 1958”. Proc. IRE 46, p. 764-778, 1958.
4. “IRE standards on piezoelectric crystals: Measurements of Piezoelectric Ceramics, 1961”, Proc. IRE 61, p. 1161-1169, 1961.

# APÊNDICE C

## POSIÇÕES ATÔMICAS OBTIDAS COM O REFINAMENTO ESTRUTURAL RIETVELD

Alguns parâmetros obtidos com o refinamento estrutural Rietveld foram apresentados na tabela 6.1 do capítulo 6. Os demais parâmetros obtidos com o refinamento estrutural Rietveld estão dispostos nas tabelas C-1, C-2, C-3, C-4, C-5, C-6, C-7, C-8 e C-9 onde (x, y, z) são as posições atômicas,  $B_{iso}$  é o fator térmico e  $O_{cc}$  é a ocupação de cada átomo para as amostras de BTNN com  $x = 0.10, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50, 0.60, 0.70, 0.80$  e  $0.90$ , respectivamente.

**Tabela C-1**—Posições atômicas, fator térmico  $B_{iso}$  e ocupação  $O_{cc}$  do composto  $Ba_{0.90}Na_{0.10}Ti_{0.90}Nb_{0.10}O_3$ .

Ions	x	y	z	$B_{iso}$	$O_{cc}$
$Ba^{+2}$	0	0	0	0.0767(5)	0.1125
$Na^{+1}$	0	0	0	0.0767(5)	0.0125
$Ti^{+4}$	0.5	0.5	0.4781(7)	0.0519(4)	0.1125
$Nb^{+5}$	0.5	0.5	0.4781(7)	0.0519(4)	0.0125
$O_1^{-2}$	0.5	0.5	0.0429(9)	0.0556(6)	0.1250
$O_2^{-2}$	0	0.5	0.5059(6)	0.0389(6)	0.2500

**Tabela C-2** – Posições atômicas, fator térmico  $B_{iso}$  e ocupação  $O_{cc}$  do composto  $Ba_{0.80}Na_{0.20}Ti_{0.80}Nb_{0.20}O_3$ .

Ions	x	y	z	$B_{iso}$	$O_{cc}$
$Ba^{+2}$	0	0	0	0.0813(2)	0.1000
$Na^{+1}$	0	0	0	0.0813(2)	0.0250
$Ti^{+4}$	0.5	0.5	0.4707(8)	0.0890(2)	0.1000
$Nb^{+5}$	0.5	0.5	0.4707(8)	0.0890(2)	0.0250
$O_1^{-2}$	0.5	0.5	0.0429(9)	0.0735(5)	0.1250
$O_2^{-2}$	0	0.5	0.5251(2)	0.0489(1)	0.2500

**Tabela C-3** – Posições atômicas, fator térmico  $B_{iso}$  e ocupação  $O_{cc}$  do composto  $Ba_{0.70}Na_{0.30}Ti_{0.70}Nb_{0.30}O_3$ .

Ions	x	y	z	$B_{iso}$	$O_{cc}$
$Ba^{+2}$	0	0	0	0.0073(4)	0.0875
$Na^{+1}$	0	0	0	0.0073(4)	0.0375
$Ti^{+4}$	0.5	0.5	0.4748(9)	0.0057(9)	0.0875
$Nb^{+5}$	0.5	0.5	0.4748(9)	0.0057(9)	0.0375
$O_1^{-2}$	0.5	0.5	0.0391(9)	0.0031(2)	0.1250
$O_2^{-2}$	0	0.5	0.5288(0)	0.0012(9)	0.2500

**Tabela C-4** – Posições atômicas, fator térmico  $B_{iso}$  e ocupação  $O_{cc}$  do composto  $Ba_{0.60}Na_{0.40}Ti_{0.60}Nb_{0.40}O_3$ .

Ions	x	y	z	$B_{iso}$	$O_{cc}$
$Ba^{+2}$	0	0	0	0.0088(9)	0.0750
$Na^{+1}$	0	0	0	0.0088(9)	0.0500
$Ti^{+4}$	0.5	0.5	0.4596(6)	0.0066(7)	0.0750
$Nb^{+5}$	0.5	0.5	0.4596(6)	0.0066(7)	0.0500
$O_1^{-2}$	0.5	0.5	0.0209(0)	0.0047(2)	0.1250
$O_2^{-2}$	0	0.5	0.5288(0)	0.0027(1)	0.2500

**Tabela C-5** – Posições atômicas, fator térmico  $B_{iso}$  e ocupação  $O_{cc}$  do composto  $Ba_{0.50}Na_{0.50}Ti_{0.50}Nb_{0.50}O_3$ .

Ions	x	y	z	$B_{iso}$	$O_{cc}$
$Ba^{+2}$	0	0	0	0.0220(3)	0.0625
$Na^{+1}$	0	0	0	0.0220(3)	0.0625
$Ti^{+4}$	0.5	0.5	0.4781(7)	0.0248(1)	0.0625
$Nb^{+5}$	0.5	0.5	0.4781(7)	0.0248(1)	0.0625
$O_1^{-2}$	0.5	0.5	0.0429(9)	0.0007(9)	0.1250
$O_2^{-2}$	0	0.5	0.5057(6)	0.0003(6)	0.2500

**Tabela C-6** – Posições atômicas, fator térmico  $B_{iso}$  e ocupação  $O_{cc}$  do composto  $Ba_{0.40}Na_{0.60}Ti_{0.40}Nb_{0.60}O_3$ .

Ions	x	y	z	$B_{iso}$	$O_{cc}$
$Ba^{+2}$	0	0	0	0.0178(5)	0.0500
$Na^{+1}$	0	0	0	0.0178(5)	0.0750
$Ti^{+4}$	0.5	0.5	0.5132(3)	0.0020(2)	0.0500
$Nb^{+5}$	0.5	0.5	0.5132(3)	0.0020(2)	0.0750
$O_1^{-2}$	0.5	0.5	0.0191(8)	0.0066(7)	0.1250
$O_2^{-2}$	0	0.5	0.5439(7)	0.0002(7)	0.2500

**Tabela C-7** – Posições atômicas, fator térmico  $B_{iso}$  e ocupação  $O_{cc}$  do composto  $Ba_{0.30}Na_{0.70}Ti_{0.30}Nb_{0.70}O_3$ .

<b>Ions</b>	<b>x</b>	<b>y</b>	<b>z</b>	<b><math>B_{iso}</math></b>	<b><math>O_{cc}</math></b>
<b>Ba<sup>+2</sup></b>	0	0	0	0.0530(9)	0.0375
<b>Na<sup>+1</sup></b>	0	0	0	0.0530(9)	0.0875
<b>Ti<sup>+4</sup></b>	0.5	0.5	0.5076(3)	0.0488(1)	0.0375
<b>Nb<sup>+5</sup></b>	0.5	0.5	0.5076(3)	0.0488(1)	0.0875
<b>O<sub>1</sub><sup>-2</sup></b>	0.5	0.5	0.0209(0)	0.0455(6)	0.1250
<b>O<sub>2</sub><sup>-2</sup></b>	0	0.5	0.5490(5)	0.0081(7)	0.2500

**Tabela C-8** – Posições atômicas, fator térmico  $B_{iso}$  e ocupação  $O_{cc}$  do composto  $Ba_{0.20}Na_{0.80}Ti_{0.20}Nb_{0.80}O_3$ .

<b>Ions</b>	<b>x</b>	<b>y</b>	<b>z</b>	<b><math>B_{iso}</math></b>	<b><math>O_{cc}</math></b>
<b>Ba<sup>+2</sup></b>	0	0	0	0.0319(1)	0.0250
<b>Na<sup>+1</sup></b>	0	0	0	0.0319(1)	0.1000
<b>Ti<sup>+4</sup></b>	0.5	0.5	0.5161(7)	0.0429(8)	0.0250
<b>Nb<sup>+5</sup></b>	0.5	0.5	0.5161(7)	0.0429(8)	0.1000
<b>O<sub>1</sub><sup>-2</sup></b>	0.5	0.5	0.0247(7)	0.0016(4)	0.1250
<b>O<sub>2</sub><sup>-2</sup></b>	0	0.5	0.5626(5)	0.0010(7)	0.2500

**Tabela C-9** – Posições atômicas, fator térmico  $B_{iso}$  e ocupação  $O_{cc}$  do composto  $Ba_{0.10}Na_{0.90}Ti_{0.10}Nb_{0.90}O_3$ .

<b>Ions</b>	<b>x</b>	<b>y</b>	<b>z</b>	<b><math>B_{iso}</math></b>	<b><math>O_{cc}</math></b>
<b>Ba<sup>+2</sup></b>	0	0	0	0.0074(8)	0.0500
<b>Na<sup>+1</sup></b>	0	0	0	0.0074(8)	0.4500
<b>Ba<sup>+2</sup></b>	0	0	0	0.0479(1)	0.0500
<b>Na<sup>+1</sup></b>	0	0	0	0.0479(1)	0.4500
<b>Ti<sup>+4</sup></b>	0.5	0.5	0.5072(1)	0.0108(2)	0.1000
<b>Nb<sup>+5</sup></b>	0.5	0.5	0.5072(1)	0.0109(2)	0.9000
<b>O<sub>1</sub><sup>-2</sup></b>	0.5	0.5	0.0209(0)	0.0280(0)	0.5000
<b>O<sub>2</sub><sup>-2</sup></b>	0	0.5	0.5626(5)	0.0005(9)	0.5000
<b>O<sub>3</sub><sup>-2</sup></b>	0.5	0.5	0.0209(0)	0.0445(7)	1.0000
<b>O<sub>4</sub><sup>-2</sup></b>	0	0.5	0.5626(5)	0.0208(5)	1.0000