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

Jaciele M. Rosso

Estudos de síntese e propriedades ferroicas de soluções sólidas $BaTiO_3 - NaNbO_3$

Maringá
2017

Jaciele M. Rosso

Estudos de síntese e propriedades ferroicas de soluções sólidas $BaTiO_3 - NaNbO_3$

Tese apresentada à Universidade Estadual de Maringá, como requisito parcial para a obtenção do título de doutor.

Orientador: Ivair Aparecido dos Santos

Maringá
2017

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

Rosso, Jaciele Marcia
R838e Estudos de síntese e propriedades ferroicas de soluções sólidas BaTiO3-NaNbO3 / Jaciele Marcia Rosso. -- Maringá, PR, 2017.
81 f.: il., color., tabs. + [60 f. de apêndices]

Orientador: Prof. Dr. Ivair Aparecido dos Santos.
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Departamento de Física, Programa de Pós-Graduação em Física, 2017.

1. Índice glicêmico. 2. Carga glicêmica. 3. Glicemia pós-prandial. 4. Carboidratos. 5. Hiperglicemia. I. Bazotte, Roberto Barbosa, orient. II. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Ciências da Saúde. Departamento de Farmácia. Programa de Pós-Graduação em Ciências Farmacêutica. III. Título.

CDD 23.ed. 572.56

Márcia Regina Paiva de Brito – CRB-9/1267

JACIELE MARCIA ROSSO

ESTUDOS DE SÍNTESE E PROPRIEDADES FERROICAS DE SOLUÇÕES SÓLIDAS $BaTiO_3$ - $NaNbO_3$

Tese apresentada à Universidade Estadual de Maringá, como requisito parcial para a obtenção do título de doutora.

Aprovado em: Maringá, 07 de agosto 2017.

BANCA EXAMINADORA

_____
Prof. Dr. Ivair Aparecido dos Santos
Universidade Estadual de Maringá

_____
Prof. Dr. Evaristo Alexandre Falcão
Universidade Federal da Grande Dourados

_____
Prof. Dr. Ricardo Augusto Mascarello Gotardo
Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Cornélio Procópio

_____
Prof. Dr. Wilson Ricardo Weinand
Universidade Estadual de Maringá

_____
Prof. Dr. Luiz Fernando Cótica
Universidade Estadual de Maringá

Agradecimentos

Esta tese só foi possível com a ajuda de muitas pessoas, gostaria de agradecer a todos que contribuíram de maneira decisiva para a sua realização.

- à minha família, pelo apoio incondicional ao longo destes anos.
- ao meu esposo José Augusto Burato (Guto), pelo carinho, paciência, ajuda e companheirismo inclusive me acompanhando à UEM nos domingos, feriados e madrugadas.
- ao meu orientador, Prof. Dr. Ivair Aparecido dos Santos, que é um exemplo profissional, sou muito grata pela compreensão, dedicação na orientação, e acima de tudo paciência.
- às minhas amigas, Ana Claudia Nogueira (Aninha), e Taiana Bonadio (Tai) por sempre estarem por perto, em momentos de felicidade e também de desespero.
- a todos os amigos e colegas do Grupo de Desenvolvimento e Inovação em Dispositivos Multifuncionais (GDDM) do DFI-UEM que contribuíram indiretamente, obrigada por todos os cafezinhos, bolos, coca cola etc.
- ao Guilherme Maia Santos e Eduardo Volnistem, membros do GDDM que tiveram uma colaboração ainda maior. Meninos obrigada por toda ajuda e conhecimento que compartilharam.
- ao Daniel de Matos Silva (Dani) , que ao longo desta caminhada se tornou um grande amigo, se eu enumerar toda sua colaboração e broncas preciso de uma página só pra ele.
- ao Guilherme Miranda Pereira, por me ajudar com as medidas de DSC.
- ao professor Wilson Weinand, que nunca hesitou em me ajudar.
- ao Valdirlei Freitas, por conseguir em meio ao caos passar tranquilidade.
- ao Diogo Zampiere Montanher pela ajuda na realização das medidas ferroelétricas.
- a todos os funcionários do DFI-UEM.
- ao Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP/UEM), pelo suporte nas análises de microscopia, FTIR, DSC e DRX.
- à Capes, CNPq, Fundação Araucária, FINEP e UEM pelo apoio financeiro.

Muito Obrigada a todos!

Resumo

Neste trabalho de tese, soluções sólidas $Ba_{1-x}Na_xTi_{1-x}Nb_xO_3$ (BTNN1-x/x, x = 0,7 e 0,80) com diferentes tamanhos médios de partícula foram sintetizadas por meio do emprego de diferentes protocolos de síntese, constituídos de moagem em altas energias, calcinação, remoagem e micromoagem, além de sinterização para a obtenção de corpos cerâmicos. Essas amostras foram submetidas à caracterizações estruturais e microestruturais, empregando difratometria de raios X, espectroscopia na região do infravermelho, refinamento estrutural Rietveld e microscopia eletrônica de varredura, assim como caracterizações dielétricas e piroelétricas, efetuadas por espectroscopia de impedância e por meio de medidas de corrente de despolarização termicamente estimulada. Análises por refinamento estrutural Rietveld revelaram a existência de duas fases, uma cúbica (grupo espacial *Pm*-3*m*) e outra tetragonal (*P*4*mm*) e, por meio dos processos de remoagem e micromoagem, foram obtidas amostras com 93% de fase tetragonal. Os estudos de síntese nos permitiram obter amostras com elevadas densidades, alcançando 96% da densidade teórica, o que fez com que a constante dielétrica das mesmas alcançasse ~6000 em 1 KHz, à temperatura ambiente. Esses resultados encontram-se entre os mais elevados da literatura, o que nos permite inferir que as amostras processadas nesta tese são certamente adequadas para aplicações práticas em dispositivos que demandem alta capacitância. As caracterizações piroelétricas, dielétricas e térmicas nos permitiram ainda determinar as figuras de mérito (FOM) para diferentes dispositivos piroelétricos, obtendo o valor de $7,28 \times 10^{-10}$ C/N para FOM de corrente. Essa FOM de corrente é mais elevada do que a apresentada por materiais comercialmente usados como dispositivos piroelétricos, indicando que a solução sólida BTNN20/80 é uma excelente candidata a ser empregada em detectores piroelétricos de pulso rápido. Quanto à síntese e caracterização de compósitos polímero cerâmica, as análises por microscopia eletrônica de varredura revelaram que obtivemos sucesso na produção de compósitos com conectividade 0-3, que apresentaram uma constante dielétrica real (ε') de ~56 à temperatura ambiente e a frequência de 1 kHz. Esse valor de ε' é, de fato, o mais elevado entre aqueles reportados para compósitos PVDF – cerâmica com 30% de fase cerâmica em suas matrizes.

Abstrat

In this PhD thesis, nanostructured ceramic powders of $Ba_{1-x}Na_xTi_{1-x}Nb_xO_3$ (BTNN1-x/x, x = 0,7 e 0,80) solid solutions, with different mean particle sizes, were synthesized by high-energy ball milling, calcination, re-milling and low-energy milling. Processed powders and sintered monoliths were structurally and microstructurally characterized by using X-ray diffraction, infrared spectroscopy, Rietveld refinement and scanning electron microscopy. Dielectric and pyroelectric investigations were also conducted in sintered samples by using impedance spectroscopy and thermally stimulated depolarization current measurements. The Rietveld analysis revealed, for all processed samples, the coexistence of two phases, one cubic (*Pm*-3*m* space group) and other tetragonal (*P*4*mm*), and that the re-milling and low-energy milling processes resulted in samples with up to 93% of the tetragonal phase. The synthesis protocols also allowed producing ceramics with elevated densities, reaching 96% of the theoretical one. These elevated densities, along with the coexistence of phases, are directly related to the complete control of the synthesis protocols, resulting in elevated dielectric constants (~6000) and small dielectric losses (5%) at room temperature and 1 KHz. This dielectric response is the highest among that found in the literature, allowing us to infer that the samples processed in this thesis are surely adequate for technological applications in devices that demand high capacitance. The obtained pyroelectric figures of merit (FOM), obtained from the pyroelectric, dielectric and thermal characterizations, revealed that these samples are also adequate to be applied in different pyroelectric devices, notably considering their FOM the current response. In fact, the current response obtained for the BTNN20/80 (7,28 x 10^{-10} C/N) is higher than those found for materials currently applied in commercial pyroelectric devices, and clearly reveals that this solid solution is an excellent candidate for to be applied in fast pulse detectors. Regarding the synthesis and characterization of polymer-ceramic composites, the scanning electron microscopy investigations reveled the success for the production of composites with 0-3 connectivity. These composites showed real dielectric constants (ε') reaching ~56 at room temperature and 1 KHz. This elevated dielectric response, which can be associated to morphological and microstructural characteristics, is the highest among the already reported in the literature for PVDF-ceramic composites with 30% of ceramic phase dispersed in polymeric matrixes.

Lista de Figuras

Figura 01 – (a) cela unitária da estrutura perovskita (b) visualização a partir dos octaedros BO_6 **.....33**

Figura 02 – (esquerda) Cela unitária de Titanato de Bário ($BaTiO_3$) em uma projeção isométrica e (direita) a vista lateral de uma das faces, a qual ilustra o deslocamento do centro da cela unitária **.....35**

Figura 03 – Ciclo de histerese ferroelétrica e orientação dos domínios ferroelétricos para um ferroelétrico ideal **.....36**

Figura 04 – Comportamento das curvas de polarização e constante dielétrica em função da temperatura para a transição de fase de segunda ordem **.40**

Figura 05 – Comportamento das curvas de polarização e constante dielétrica em função da temperatura para a transição de fase de primeira ordem **..41**

Figura 06 – a) Comportamento das curvas de polarização e constante dielétrica em função da temperatura para a transição de fase de difusa observada em materiais ferroelétricos relaxores, b) ciclo de histerese ferroelétrica de um relaxor, (i) temperatura abaixo de T_m, (ii) temperatura próxima a T_m e (iii) temperatura acima de T_m **.....42**

Figura 07 – Constante dielétrica em função da temperatura e frequência para ferroelétricos relaxores **.....43**

Figura 08 – Variação dos diferentes processos de polarização em função do tempo, observados em átomos ou moléculas de um dielétrico **.....46**

Figura 09 – Diagrama ilustrativo de T_m ou T_c, do comportamento ferroelétrico e simetrias da cela unitária em função dos valores de x, para a solução sólida BTNN1-x/x **.....51**

Figura 10 – Comportamento de ε'_{max} em função da concentração de $NaNbO_3$ nas soluções sólidas de BTNN (a 1KHz) **.....52**

Figura 11 – Comportamento da polarização remanescente (a) e do campo coercitivo (b) em função da concentração de $NaNbO_3$ em soluções sólidas de BTNN **.....53**

Figura 12 – Comportamento dos coeficientes piezelétricos d_{31} e d_{33} à temperatura ambiente em função da concentração de $NaNbO_3$ na solução sólida BTNN **.....54**

Figura 13 – Fase α apolar do PVDF. Representação esquemática da conformação molecular e da cela unitária **.....57**

Figura 14 – Fase β do PVDF. Representação esquemática da conformação molecular e da cela unitária **.....58**

Figura 15 – Diagrama esquemático das classes tradicionais de materiais a partir das quais os compósitos podem ser obtidos **.....59**

Figura 16 – Imagem ilustrativa dos principais formatos de reforço utilizado em compósitos **.....60**

Figura 17 – Representação esquemática dos dez padrões de conectividades possíveis, propostos por Newnham para um material compósito difásico **.....61**

Figura 18 – Comportamento de ε'_m em função da concentração de PZT nos para compósitos PVDF-PZT à temperatura ambiente e frequência de 1 kHz **.....62**

Figura 19 – Comportamento da polarização remanescente (a) e do campo coercitivo (b) em função da concentração de PZT nos compósitos PVDF-PZT **.....64**

Figura 20 – Comportamento dos coeficientes piezelétricos d_{33} e g_{33} à temperatura ambiente em função da concentração de PZT, para compósitos PVDF-PZT **.....65**

Figura 21 – Figura de Mérito Piezelétrica dos compósitos PVDF- PZT à temperatura ambiente em função da concentração de PZT para os compósitos PVDF-PZT **66**

Figura 22 – Comportamento de ε'_m à temperatura ambiente e frequência de 1 kHz em função da concentração de PZT, para os compósitos P(VDF-TrFE)-PZT **67**

Figura 23 – Comportamento dos coeficientes piezelétricos d_{33} e $g_{33,}$ à temperatura ambiente e em função da concentração de PZT, para compósitos P(VDF-TrFE)-PZT **68**

Figura 24 – Figura de Mérito Piezelétrica dos compósitos P(VDF-TrFE) - PZT em função da concentração de PZT no compósito **69**

Figura 25 – Comportamento de ε'_m à temperatura ambiente e frequência de 1 kHz em função da concentração de PZT, para os compósitos PVDF-$BaTiO_3$ **71**

Figura 26 – Micrografia do compósito PVDF-BTNN30/70 .....**72**

Figura 27 – Feixe de raios X com comprimento de onda λ incidindo sobre um conjunto de planos cristalinos a um ângulo θ, cuja distância interplanar é d. **73**

Figura 28 – Esquema de um difratômetro de raios X **75**

Figura 29 – Espectro de difração de um sólido cristalino **75**

Figura 30 – Mudança do momento de dipolo de uma molécula heteronuclear diatômica.....**80**

Figura 31 – Modos de vibrações moleculares de estiramento e deformação.....**81**

Figura 32 – Arranjo típico de um espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier.....**82**

Figura 33 – Processos de interações possíveis durante a incidência de um feixe de elétrons em uma amostra sólida **.....84**

Figura 34 – Apresentação de uma curva DSC **.....85**

Figura 35 – Cargas livres atraídas pelas cargas superficiais**.....88**

Figura 36 – Fluxograma contendo todos os passos de processamento e caraterização das amostras cerâmicas BTNN30/70 e BTNN20/80 **...96**

Figura 37 – Fluxograma contendo todos os passos de síntese e caracterização dos compósitos PVDF-BTNN1-x/x**.....98**

Figura 38 – Difratogramas dos compostos cerâmicos policristalinos a) BTNN30/70, b) BTNN20/80, obtidos à temperatura ambiente (pós calcinados)**.....99**

Figura 39 – Espectro na região do infravermelho: a) BTNN30/70, b) BTNN20/80, à temperatura ambiente**.....101**

Figura 40 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para as amostras: a) BTNN30/70, b) BTNN20/80, calcinadas na forma de pó.**.....102**

Figura 41 – Difratograma experimental, calculado e o critério gráfico (diferença entre o difratograma medido e o calculado), obtidos do refinamento Rietveld utilizando os grupos espaciais *a) P*4*mm, b) Pm*-3*m* e c) Coexistência das fases *P4mm + Pm-3m para a* amostra $Ba_{0,30}Na_{0,70}Ti_{0,30}Nb_{0,70}O_3$. **.....104**

Figura 42 – Difratograma experimental, calculado e o critério gráfico (diferença entre o difratograma medido e o calculado), obtidos do refinamento Rietveld utilizando os grupos espaciais *a) P*4*mm, b) Pm*-3*m* e c) Coexistência das fases (*P4mm + Pm-3m*) para a amostra $Ba_{0,20}Na_{0,80}Ti_{0,20}Nb_{0,80}O_3$ **.....105**

Figura 43 – **(a)** micrografia obtida por MEV, e **(b)** histograma de distribuição de tamanhos médios de partícula para a amostra BTNN30/70 em pó, submetida a remoagem por 0 horas, com razão massa de amostra/massa de esfera de 1:30. Linha ajuste: distribuição LogNormal. **.....111**

Figura 44– **(a)** micrografia obtida por MEV, e **(b)** histograma de distribuição de tamanhos médios de partícula para a amostra BTNN30/70 em pó, submetida a remoagem por 8 horas, com razão massa de amostra/massa de esfera de 1:30. Linha ajuste: distribuição LogNormal. **.....111**

Figura 45– **(a)** micrografia obtida por MEV, e **(b)** histograma de distribuição de tamanhos médios de partícula para a amostra BTNN30/70 em pó, submetida a remoagem por 9 horas, com razão massa de amostra/massa de esfera de 1:30. Linha ajuste: distribuição LogNormal. **.....111**

Figura 46– **(a)** micrografia obtida por MEV, e **(b)** histograma de distribuição de tamanhos médios de partícula para a amostra BTNN30/70 em pó, submetida a remoagem por 12 horas, com razão massa de amostra/massa de esfera de 1:30. Linha ajuste: distribuição LogNormal. **.....112**

Figura 47– **(a)** micrografia obtida por MEV, e **(b)** histograma de distribuição de tamanhos médios de partícula para a amostra BTNN30/70 em pó, submetida a remoagem por 15 horas, com razão massa de amostra/massa de esfera de 1:30. Linha ajuste: distribuição LogNormal. **.....112**

Figura 48– **(a)** micrografia obtida por MEV, e **(b)** histograma de distribuição de tamanhos médios de partícula para a amostra BTNN30/70 em pó, submetida a remoagem por 18 horas, com razão massa de amostra/massa de esfera de 1:30. Linha ajuste: distribuição LogNormal. **.....113**

Figura 49– **(a)** micrografia obtida por MEV, e **(b)** histograma de distribuição de tamanhos médios de partícula para a amostra BTNN30/70 em pó, submetida a remoagem por 22 horas, com razão massa de amostra/massa de esfera de 1:30. Linha ajuste: distribuição LogNormal. **.....113**

Figura 50– Micrografia obtida por MEV para a amostra BTNN30/70 em pó, submetida a remoagem por 24 horas, com razão massa de amostra/massa de esfera de 1:30**.....113**

Figura 51– (**a)** micrografia obtida por MEV, e **(b)** histograma de distribuição de tamanhos médios de partícula para a amostra BTNN30/70 em pó, submetida a micromoagem por 24 horas, com razão massa de amostra/massa de esfera de 1:30. Linha ajuste: distribuição log LogNormal **.....114**

Figura 52– (**a)** micrografia obtida por MEV, e **(b)** histograma de distribuição de tamanhos médios de partícula para a amostra BTNN30/70 em pó, submetida a micromoagem por 48 horas, com razão massa de amostra/massa de esfera de 1:30. Linha ajuste: distribuição log LogNormal **.....114**

Figura 53– (a) micrografia obtida por MEV, e **(b)** histograma de distribuição de tamanhos médios de partícula para a amostra BTNN20/80 em pó, submetida a remoagem por 0 horas, com razão massa de amostra/massa de esfera de 1:30. Linha ajuste: LogNormal **.....115**

Figura 54– (a) micrografia obtida por MEV, e **(b)** histograma de distribuição de tamanhos médios de partícula para a amostra BTNN20/80 em pó, submetida a remoagem por 22 horas, com razão massa de amostra/massa de esfera de 1:30. Linha ajuste: LogNormal **.....115**

Figura 55– (**a)** micrografia obtida por MEV, e **(b)** histograma de distribuição de tamanhos médios de partícula para a amostra BTNN20/80 em pó, submetida a micromoagem por 24 horas, com razão massa de amostra/massa de esfera de 1:30. Linha ajuste: LogNormal **.....116**

Figura 56– Difratogramas dos pós das amostras policristalinas (a) BTNN30/70 e (b)BTNN20/80 após 0 e 22 horas de remoagem em alta energia e 24 h de micromoagem **.....117**

Figura 57– Difratograma experimental, calculado e o critério gráfico (diferença entre o difratograma medido e o calculado), obtidos do refinamento Rietveld utilizando os grupos espaciais *a) P*4*mm, b) Pm*-3*m* e c) Coexistência das fases (*P*4*mm* + *Pm*-3*m*) para a amostra $Ba_{0,30}Na_{0,70}Ti_{0,30}Nb_{0,70}O_3$ **.....118**

Figura 58– Difratograma experimental, calculado e o critério gráfico (diferença entre o difratograma medido e o calculado), obtidos do refinamento Rietveld utilizando os grupos espaciais *a) P*4*mm, b) Pm*-3*m* e c) Coexistência das fases (*P*4*mm* + *Pm*-3*m*) para a amostra $Ba_{0,2}Na_{0,8}Ti_{0,2}Nb_{0,8}O_3$ remoída por 22 h **.....119**

Figura 59– Difratograma experimental, calculado e o critério gráfico (diferença entre o difratograma medido e o calculado), obtidos do refinamento Rietveld utilizando os grupos espaciais *a) P*4*mm, b) Pm*-3*m* e c) Coexistência das fases (*P*4*mm* + *Pm*-3*m*) para a amostra $Ba_{0,2}Na_{0,8}Ti_{0,2}Nb_{0,8}O_3$ após micromoagem de 24 h **.....124**

Figura 60– (a) micrografia obtida por MEV, e **(b)** histograma de distribuição de tamanhos médios de grão para a amostra BTNN30/70 0h sinterizada a 1523 K em atmosfera de oxigênio. Linha ajuste: Distribuição LogNormal **.....128**

Figura 61– (a) micrografia obtida por MEV, e **(b)** histograma de distribuição de tamanhos médios de grão para a amostra BTNN30/70 22h de remoagem sinterizada a 1523 K em atmosfera de oxigênio. Linha ajuste: distribuição LogNormal **.....128**

Figura 62– **(a)** micrografia obtida por MEV, e **(b)** histograma de distribuição de tamanhos médios de grão para a amostra BTNN30/70 24h de micromoagem sinterizada a 1523 K em atmosfera de oxigênio. Linha ajuste: distribuição LogNormal. **128**

Figura 63– **(a)** micrografia obtida por MEV, e **(b)** histograma de distribuição de tamanhos médios de grão para a amostra BTNN20/80 0h sinterizada a 1523 K em atmosfera de oxigênio. Linha ajuste: LogNormal. **129**

Figura 64– **(a)** micrografia obtida por MEV, e **(b)** histograma de distribuição de tamanhos médios de grão para a amostra BTNN20/80 22h de remoagem sinterizada a 1523 K em atmosfera de oxigênio. Linha ajuste: distribuição LogNormal **129**

Figura 65– **(a)** micrografia obtida por MEV, e **(b)** histograma de distribuição de tamanhos médios de grão para a amostra BTNN20/80 24h de micromoagem sinterizada a 1523 K em atmosfera de oxigênio. Linha ajuste: distribuição LogNormal.. ..... **129**

Figura 66– Constante dielétrica real, ε',e imaginária, ε",em função da temperatura e frequência para a amostra cerâmica BTNN30/70: a) Zero hora de remoagem b) 22 horas de remoagem e c) 24 horas de micromoagem **132**

Figura 67– Perdas dielétricas em função da temperatura e frequência para a amostra cerâmica BTNN30/70: a) Zero hora de remoagem b) 22 horas de remoagem e c) 24 horas de micromoagem **133**

Figura 68– Constante dielétrica real, ε',e imaginária, ε",em função da temperatura e frequência para a amostra cerâmica BTNN20/80: a) Zero hora de remoagem b) 22 horas de remoagem e c) 24 horas de micromoagem **134**

Figura 69– Perdas dielétricas em função da temperatura e frequência para a amostra cerâmica BTNN20/80: a) Zero hora de remoagem b) 22 horas de remoagem e c) 24 horas de micromoagem **135**

Figura 70– Diagrama de Argand para o modelo de Cole-Cole.....**136**

Figura 71– Diagramas de Cole-Cole em diversas temperaturas para as amostras cerâmicas BTNN30/70 sem remoagem **137**

Figura 72– Diagramas de Cole-Cole em diversas temperaturas para as amostras cerâmicas BTNN30/70 com 22 horas de remoagem **138**

Figura 73– Diagramas de Cole-Cole em diversas temperaturas para as amostras cerâmicas BTNN30/70 com 24 horas de micromoagem. **139**

Figura 74– Diagramas de Cole-Cole em diversas temperaturas para as amostras cerâmicas BTNN20/80 sem remoagem **140**

Figura 75– Diagramas de Cole-Cole em diversas temperaturas para as amostras cerâmicas BTNN20/80 com 22 horas de remoagem **141**

Figura 76– Diagramas de Cole-Cole em diversas temperaturas para as amostras cerâmicas BTNN20/80 com 24 horas de micromoagem.....**142**

Figura 77– Análises da região de relaxação obtida por meio da parametrização das curvas de *Ln(f) vs* T_m com o modelo de Vogel-Fulcher, para as amostras: a) BTNN30/70 com 0 hora de remoagem,b) BTNN30/70 com 22 horas de remoagem e c) BTNN30/70 com micromoagem de 24 horas.....**144**

Figura 78 – Diagrama ilustrativo de T_m ou T_c, do comportamento ferroelétrico e simetrias da cela unitária em função dos valores de x, para a solução sólida BTNN1-x/x.. .....**145**

Figura 79 – Comportamento de ε'_m em função da concentração de $NaNbO_3$, para as soluções sólidas de BTNN1-x/x (a 1 kHz).. .....**145**

Figura 80 – Curvas de TSDC para a amostra BTNN30/70 sem remoagem com tempo de polarização de 20 min e campo elétrico aplicado de 3500 V/mm. A temperatura de polarização variou de 100 K à 300 K **147**

Figura 81 – Curvas de TSDC para a amostra BTNN30/70 sem remoagem, com tempo de polarização de 20 min, temperatura de polarização de 160 K para diferentes valores de campo elétrico aplicado **.....148**

Figura 82 – Curvas de TSDC para as amostras: (a) BTNN30/70 sem remoagem, b) BTNN30/70 com 22 horas de remoagem (c) com 24 horas de micromoagem com tempo de polarização de 20 min, temperatura de polarização 160 K e campo elétrico aplicado para (a) e (b) de 3,0 KV/cm e para (c) 1,5 KV/cm. **.....149**

Figura 83 – Curvas de TSDC para as amostras: (a) BTNN20/80 sem remoagem, b) BTNN20/80 com 22 horas de remoagem (c) com 24 horas de micromoagem com tempo de polarização de 20 min, temperatura de polarização 160 K e campo elétrico aplicado de 3,0 KV/cm **.....150**

Figura 84 – Fluxo de calor em função da temperatura (curvas de DSC) para as amostras, (a) BTNN30/70 sem remoagem, (b) BTNN20/80 sem remoagem**.....152**

Figura 85 – Difratogramas do PVDF em pó e consolidado à temperatura de 453 K, permanecendo nesta temperatura por 1 hora. **.....155**

Figura 86 – Espectro de transmitância na região do infravermelho para o PVDF não consolidado**.....156**

Figura 87 – Espectros na região do infravermelho, do PVDF não consolidado e consolidado a 453 K por 1h **.....158**

Figura 88 – Constante dielétrica real, ε', e imaginária, ε", em função da temperatura e da frequência para o polímero PVDF consolidado a 453 K por 1 hora **.....159**

Figura 89 – Perdas dielétricas em função da temperatura e frequência para o polímero PVDF consolidado a 453 K por 1 hora. **.....160**

Figura 90– Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para o compósito 0,3PVDF – 0,7BTNN30/70 homogeneizado por barra magnética por 2 h e consolidado a 443 K por 1 h. Pó BTNN30/70 0h de remoagem.. **161**

Figura 91 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para o compósito 0,7PVDF – 0,3BTNN30/70 0h homogeneizado por barra magnética por 2 h e consolidado a 443 K por 1 h. Pó BTNN30/70 0h de remoagem. **162**

Figura 92 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para o compósito 0,7PVDF – 0,3BTNN30/70 homogeneizado por barra magnética por 2 h e consolidado a 443 K por 1 h. Pó BTNN30/70 22h de remoagem. **162**

Figura 93 – Espectro na região do infravermelho do compósito 0,7PVDF – 0,3BTNN30/70 à temperatura ambiente. Pó BTNN30/70 22h de remoagem. **163**

Figura 94 – Constante dielétrica real, ε', e imaginária, ε", em função da temperatura e da frequência para o compósito 0,7PVDF-0,3BTNN30/70 consolidado a 443 K por 1 hora. Pó BTNN30/70 22h de remoagem **164**

Figura 95 – Perdas dielétricas em função da temperatura e frequência para o compósito 0,7PVDF-0,3BTNN30/70 consolidado a 443 K por 1 hora. Pó BTNN30/70 22h de remoagem **164**

Figura 96 – Comportamento de ε'_m à temperatura ambiente e frequência de 1 kHz, em função da concentração de PZT, para os compósitos PVDF- PZT. Dados obtidos da literatura [64,75,76,77] e resultados obtidos neste trabalho **165**

Figura 97 – Comportamento de ε'_m à temperatura ambiente e frequência de 1 kHz em função da concentração de PZT, para os compósitos P(VDF-TrFE)-PZT. Dados obtidos da literatura [70-74] e resultados obtidos neste trabalho **166**

Figura 98– Comportamento de ε'_m em função da concentração de $BaTiO_3$, para compósitos PVDF-$BaTiO_3$ à temperatura ambiente e frequência de 1 kHz. Dados obtidos das referências [55-65] e resultados obtidos neste trabalho **166**

Lista de Tabelas

Tabela 01 – Pureza e marca dos precursores utilizados na preparação dos compósitos.....**90**

Tabela 02 – Condições de polarização testadas para otimizar a resposta piroelétrica **95**

Tabela 03 – Parâmetros iniciais utilizados para o refinamento estrutural Rietveld das amostras cerâmicas BTNN30/70 e BTNN20/80 a partir da referência [20]. **103**

Tabela 04 – Parâmetros iniciais propostos, para o refinamento estrutural Rietveld das amostras BTNN30/70 e BTNN20/80 a partir da referência [27]..**103**

Tabela 05 – Resultados do refinamento estrutural Rietveld para amostra BTNN30/70 utilizando o grupo espacial *Pm-3m* **106**

Tabela 06 – Resultados do refinamento estrutural Rietveld para amostra BTNN30/70 utilizando o grupo espacial *P4mm*.....**106**

Tabela 07 – Resultados do refinamento estrutural Rietveld para amostra BTNN30/70 utilizando a coexistência das fases com os grupos espaciais *Pm*-3*m e P4mm* **107**

Tabela 08 – Resultados do refinamento estrutural Rietveld para amostra BTNN20/80 utilizando o grupo espacial *Pm*-3*m* **107**

Tabela 09 – Resultados do refinamento estrutural Rietveld para amostra BTNN20/80 utilizando o grupo espacial *P4mm*.....**108**

Tabela 10 – Resultados do refinamento estrutural Rietveld para amostra BTNN20/80 utilizando a coexistência de fases com os grupos espaciais *Pm*-3*m e P*4*mm* **108**

Tabela 11 – Resultados do refinamento estrutural Rietveld para amostra BTNN30/70 remoída por 22 horas utilizando o grupo espacial *Pm-3m.* **.....120**

Tabela 12 – Resultados do refinamento estrutural Rietveld para amostra BTNN30/70 remoída por 22 horas utilizando o grupo espacial *P4mm***.....120**

Tabela 13 – Resultados do refinamento estrutural Rietveld para amostra BTNN30/70 remoída por 22 h utilizando a coexistência dos grupos espaciais *Pm-3m e P4mm* **.....121**

Tabela 14 – Resultados do refinamento estrutural Rietveld para amostra BTNN20/80 remoída por 22 horas utilizando o grupo espacial *Pm-3m.* **.....121**

Tabela 15 – Resultados do refinamento estrutural Rietveld para amostra BTNN20/80 remoída por 22 horas utilizando o grupo espacial *P4mm.***.....122**

Tabela 16 – Resultados do refinamento estrutural Rietveld para amostra BTNN20/80 remoída por 22 horas utilizando a coexistência dos grupos espaciais *Pm-3m e P4mm.* **.....122**

Tabela 17 – Resultados do refinamento estrutural Rietveld para amostra BTNN20/80 com micromoagem de 24 horas utilizando o grupo espacial *Pm-3m.* **.....125**

Tabela 18 – Resultados do refinamento estrutural Rietveld para amostra BTNN20/80 com 24 horas de micromoagem utilizando o grupo espacial *P4mm***.....125**

Tabela 19 – Resultados do refinamento estrutural Rietveld para amostra BTNN20/80 com 24 horas de micromoagem utilizando a coexistência dos grupos espaciais *Pm-3m e P4mm* **.....126**

Tabela 20 – Corrente de despolarização à temperatura ambiente, $i_{amb,}$ e coeficiente piroelétrico à temperatura ambiente, p_{amb} **.....150**

Tabela 21 – Calor específico determinado à temperatura ambiente para as amostras BTNN30/70 e BTNN20/80 sem remoagem **152**

Tabela 22 – Resultados das Figuras de Mérito Piroelétricas calculadas a partir dos dados obtidos neste trabalho, à temperatura ambiente frequência de 1 kHz..... **153**

Tabela 23 – Figuras de Mérito Piroelétricas: (a) para materiais usados comercialmente como dispositivos piroelétricos, à temperatura ambiente e frequências de 1 kHz (b) para materiais estudados com potencial aplicação em dispositivos piroelétricos **154**

Tabela 24 – Número de onda $(cm)^{-1}$ e a correspondente fase do PVDF **157**

Tabela 25 – Razão entre os módulos das intensidades das bandas características das fases β e α para o polímero não consolidado e para o polímero consolidado a 453 K por 1h, seguida do percentual da fase β em relação à fase α, após o processo de consolidação **158**

Lista de Abreviaturas e Símbolos

BTNN	Titanato Niobato de Bário Sódio
b	Variação de temperatura em relação ao tempo
B	Susceptância
C	Capacitância
C	Constante de Curie- Weiss
d	Coeficiente piezelétrico
D	Vetor Deslocamento Elétrico
DRX	Difratometria de Raios X
$\vec{E}$	Campo Elétrico
E_a	Energia de ativação
E_c	Campo Coercitivo
ECE	Efeito Eletrocalórico
EDX	Espectroscopia de raios X por dispersão em energia
F	Energia Livre de Landau
FTIR	Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier
FT-Raman	Espectroscopia Raman por Transformada de Fourier
FOM_P	Figura de Mérito Piroelétrica
FOM_{piezo}	Figura de Mérito Piezoelétrica
g	Constante piezelétrica
G	Condutância
h	Constante de Planck
i_d	Corrente de despolarização
JCPDS	Joint Committee on Powder Difraction Standers
Y	Admitância complexa

MAE	Moagem em Altas Energias
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PEI	Polieterimida
P	Polarização
P_m	Coeficiente Piroelétrico
P_r	Polarização Remanescente
P_s	Polarização Espontânea
P_{Sat}	Polarização de Saturação
PVDF	Poli (fluoreto de Vinilideno)
P(VDF-TrFE)	Poli(fluoreto de Vinilideno-trifluoretileno)
PZT	Titanato Niobato de Chumbo
r_A	Raio Iônico dos Átomos que Ocupa o Sítio A
r_B	Raio Iônico dos Átomos que Ocupa o Sítio B
r_o	Raio Iônico dos Átomos que Ocupa o Sítio O
s	Área do eletrodo
S	Deformação provocada
t	Fator de tolerância
T	Temperatura
T_C	Temperatura de Curie
T_D	Temperatura de Despolarização
T_g	Temperatura de Transição Vítrea
T_m	Temperatura de Máxima constante Dielétrica
T_0	Temperatura de Curie - Weiss
ΔS	Variação de Entropia
ΔT	Variação de Temperatura
ε	Constante Dielétrica

ε_{max}	Constante Dielétrica Máxima
ε^*	Permissividade Complexa
ε_0	Permissividade Elétrica no Vácuo
ε'	Constante dielétrica
ε''	Permissividade Elétrica Imaginária
χ	Susceptibilidade Dielétrica
ω	Frequência Angular
ρ	Densidade Volumétrica
φ	Porcentagem de Material

Sumário

Agradecimentos ..... **iii**

Resumo..... ..... **iv**

Abstrat..... ..... **v**

Lista de Figuras ..... **vi**

Lista de Tabelas ..... **xviii**

Lista de Abreviaturas e símbolos ..... **xxi**

Sumário..... ..... **xxvi**

CAPÍTULO 1

1.INTRODUÇÃO **28**

1.1 Objetivos **30**

1.2 Organização dos Capítulos **30**

CAPÍTULO 2

2. MATERIAIS FERROELÉTRICOS **31**

2.1 Aspectos Históricos sobre a Ferroeletricidade **31**

2.2 Estrutura Perovskita **32**

2.3 Características dos Materiais Ferroelétricos **34**

2.3.1 Domínios Ferroelétricos **34**

2.3.2 Histerese Ferroelétrica **35**

2.3.3 Transições de Fases **37**

2.3.3.1 Transições de fase de segunda ordem **39**

2.3.3.2 Transições de fase de primeira ordem **40**

2.3.4 Ferroelétricos Relaxores **41**

2.4 Polarização e Relaxação Elétrica **44**

CAPÍTULO 3

3.REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 49

3.1 Cerâmicas do Sistema Titanato Niobato de Bário Sódio [(1-x)$BaTiO_3$-(x)$NaNbO_3$ –BTNN 1-x/x] 49

3.2 Polímeros 55

3.3 Poli(fluoreto de Vinilideno)-PVDF 56

3.3.1 A Fase α do PVDF **..... 56**

3.3.2 A Fase β do PVDF **..... 57**

3.4 Materiais Compósitos 58

3.4.1 Conectividade **..... 60**

3.5 Materiais Compósitos com PZT 61

3.5.1 Materiais Compósitos PVDF-PZT **..... 61**

3.5.2 Compósitos P(VDF-TrFE) **..... 66**

3.6 Materiais Compósitos Livres de Chumbo 69

4.6.1 Compósitos PVDF-$BaTiO_3$ **..... 69**

4.6.2 Compósitos PVDF-BTNN1-x/x **..... 71**

CAPÍTULO 4

4. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO 73

4.1 Difratometria de Raios-X 73

4.2 Refinamento Estrutural Rietveld 75

4.3 Espectroscopia Vibracional 79

4.3.1 Vibrações Moleculares **..... 81**

4.3.2 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) **.80**

4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura 83

4.5 Calorimetria Exploratória Diferencial 84

4.6 Espectroscopia de Impedância 86

4.7 Efeito Piroelétrico ou Corrente de Despolarização Termicamente Estimulada (TSDC) 88

CAPÍTULO 5

5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL 90

5.1 Preparação de Amostras 90

5.1.1 Moagem em Altas Energias.....**90**

5.1.2 Tratamento Térmico - Calcinação.....**91**

5.1.3 Remoagem em Altas Energias **91**

5.1.4 Micromoagem.....**91**

5.1.5 Difratometria de Raios X.....**92**

5.1.6 Espectroscopia no Infravermelho **92**

5.1.7 Conformação Uniaxial e Prensagem Isostática **92**

5.1.8 Tratamento Térmico - Sinterização **92**

5.1.9 Microscopia Eletrônica de Varredura.....**93**

5.1.10 Refinamento de Estruturas Rietveld **93**

5.2 Técnicas de Caracterização Elétrica.....**94**

5.2.1 Caracterização Dielétrica.....**94**

5.2.2 Caracterização Piroelétrica **94**

5.3 Preparação dos Compósitos.....**94**

CAPÍTULO 6

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES **99**

6.1 Obtenções das Amostras BTNN30/70e BTNN20/80.....**99**

6.1.1 Difratometria de raios X.....**99**

6.1.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR).....**100**

6.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura **101**

6.1.4 Caracterizações Estruturais das Amostras BTNN30/70 e BTNN20/80 .....**101**

6.2 Amostras Calcinadas e Remoídas.....**109**

6.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura: Amostras Remoídas **110**

6.2.2 Difratometria de raios X: Amostras Remoídas.....**116**

6.3 Amostras Sinterizadas 127

6.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura **127**

6.3.2 Caracterização Dielétrica **130**

6.3.3 Caracterização Piroelétrica **146**

6.3.3.1 Determinação da melhor condição de polarização **146**

6.3.3.2 Determinação do coeficiente piroelétrico **148**

6.4 Caracterização do PVDF 154

6.4.1 Difratometria de Raios X **154**

6.4.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) **155**

6.4.3 Caracterização Dielétrica **159**

6.5 Caracterização do Compósito PVDF-BTNN30/70 160

6.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura **160**

6.5.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) **162**

6.5.3 Caracterização Dielétrica **163**

CAPÍTULO 7

7. CONCLUSÕES 167

7.1 Conclusões 167

7.2 Perspectivas de Trabalhos Futuros 168

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO

Os materiais ferroelétricos, e especialmente os ferroelétricos relaxores, têm atraído contínuo interesse desde a sua descoberta em 1954 por Smolensky et al. [1]. O estudo de suas propriedades ferroelétricas, dielétricas, piroelétricas, piezelétricas e ópticas tem ampliado cada vez mais o potencial tecnológico desses materiais. Muitas dessas propriedades são usadas para a construção de dispositivos, como capacitores, aproveitando-se das elevadas constantes dielétricas; sensores de infravermelho, associados à piroeletricidade; e sensores de pressão, acelerômetros, transdutores ultrassônicos e dispositivos de ondas acústicas superficiais, associados ao fenômeno da piezeletricidade [2]. Alguns ferroelétricos ainda podem ser aplicados em dispositivos ópticos, tais como moduladores eletro-ópticos, osciladores paramétricos, guias de onda e telas de cristal líquido [3].

Entre os materiais ferroelétricos e/ou relaxores destacam-se as soluções sólidas de PZT ($(x)PbTiO_3 – (1-x)PbZrO_3$) e PMN-PT ($(x)PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3 – (1-x)PbTiO_3$), por exibirem elevados coeficientes dielétricos e piezelétricos [4]. Além disso, esses coeficientes podem ser alterados de acordo com a concentração de $PbTiO_3$ nos materiais estudados. No entanto, com as restrições cada vez mais severas em relação ao uso de metais pesados (especialmente chumbo) na indústria eletro-eletrônica, composições alternativas que apresentem propriedades físicas de interesse intensificadas, e que não sejam nocivas à saúde humana e ao meio ambiente, são cada vez mais demandadas em nossa sociedade. De fato, no decorrer dos últimos anos a comunidade cientifica internacional vem pesquisando ostensivamente as cerâmicas ferroelétricas e/ou relaxoras livres de chumbo. Tal realidade, por exemplo, levou a um aumento contínuo na quantidade de artigos dedicados aos sistemas relaxores livres de chumbo, que aumentou de ~25% em 2000, entre todos os artigos dedicados aos relaxores, para cerca de 45% em 2010 [4].

Contudo, e a despeito do imenso esforço dedicado a obtenção de materiais ferroelétricos livres de chumbo, eles ainda não atingiram características físicas que os possibilitem substituir os materiais que contêm chumbo, com especial ênfase àqueles obtidos a partir do $PbTiO_3$. Da mesma forma, muitas vezes mesmo os materiais ferroelétricos convencionais, à base de chumbo ou não, não atendem às necessidades requeridas para determinadas aplicações práticas. Em função disso, a comunidade científica especializada neste assunto têm buscado desenvolver novos materiais, como os compósitos, que são constituídos por combinações não usuais de dois ou mais materiais distintos, tendo como principal meta a obtenção de um novo material que possua as melhores características individuais de cada constituinte [5].

Neste contexto, materiais poliméricos se destacam devido à sua leveza, flexibilidade, resistência mecânica e estabilidade química, além de serem de fácil processabilidade, o que permite o desenvolvimento de formatos inovadores a um baixo custo de produção [6]. O polímero PVDF (CH_2CF_2, polifluoreto de vinilideno), em especial, tem sido extensivamente estudado devido às suas atrativas propriedades ferroelétricas e sua bem caracterizada biocompatibilidade [7]. Os materiais cerâmicos, por sua vez, são essenciais nestas combinações, pois possuem altos coeficientes piezelétricos, alto acoplamento eletromecânico, baixas perdas dielétricas e mecânicas e uma larga gama de constantes dielétricas, o que lhes permitem ser aplicados como sensores, atuadores e transdutores [8]. De fato, a utilização de materiais compósitos como uma estratégia para a substituição de materiais tradicionais em aplicações científico – tecnológicas, como conversores de eletroacústica e eletromecânica, atuadores eletromecânicos, memórias ferroelétricas, sensores, entre muitas outras [9], é algo a ser explorado ou mesmo incentivado.

Neste contexto de busca por materiais polares livres de chumbo, como ferroelétricos e relaxores, ou mesmo por compósitos polímero-cerâmica constituídos dessas materiais, é que propomos este trabalho de tese de doutorado. Seus objetivos, tendo por base o estudo de propriedades de interesse de soluções sólidas $(1\text{-}x)BaTiO_3 – (x)NaNbO_3$ (BTNN1-x/x), com $0{,}70 \leq x \geq 0{,}80$, e de sua utilização na fabricação de compósitos polímero (PVDF) – cerâmica são apresentados como segue:

1.1 *Objetivos*

- Sintetizar amostras policristalinas e monofásicas, na forma de pós nanoestruturados e monólitos sinterizados, dos compostos livres de metais pesados $Ba_{0,3}Na_{0,7}Ti_{0,3}Nb_{0,7}O_3$ e $Ba_{0,2}Na_{0,8}Ti_{0,2}Nb_{0,8}O_3$ (BTNN30/70 e BTNN20/80);
- Caracterizar as propriedades e características morfológicas, estruturais e microestruturais dos materiais obtidos, assim como a influência e os reflexos dos protocolos de síntese nas propriedades estudadas;
- Obter e caracterizar compósitos polímero (PVDF) – cerâmica (BTNN) com conectividade 0-3 e avaliar a influência e os reflexos dos protocolos de síntese da fase cerâmica nas propriedades físicas estudadas;
- Caracterizar as propriedades e características dielétricas e piroelétricas dos materiais obtidos com vistas à aplicações tecnológicas.

1.2 *Organização dos Capítulos*

Este trabalho de tese de doutorado foi organizado em sete capítulos, que serão apresentados como segue:

No Capítulo 2 abordam-se os conceitos fundamentais de materiais ferroelétricos, polímeros e compósitos, enquanto no Capítulo 3 (Revisão Bibliográfica) apresenta-se de forma resumida uma revisão dos trabalhos reportados na literatura quanto ao estudo de soluções sólidas (1-x)$BaTiO_3$ – (x)$NaNbO_3$ e compósitos PVDF-PZT, P(VDF-TrFE)-PZT, PVDF-$BaTiO_3$ e PVDF-BTNN1-x/x. Já no Capítulo 4 conceitos básicos sobre as técnicas de caracterização e métodos experimentais empregados nesta tese são apresentados e discutidos.

O capítulo 5 apresenta o procedimento experimental utilizado para preparação de amostras e caracterizações físicas empregadas neste trabalho. O Capítulo 6, por sua vez, traz a análise e discussão acerca dos resultados obtidos. Por fim, no Capítulo 7 são apresentadas as principais conclusões desta tese e as perspectivas de trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2

2. MATERIAIS FERROELÉTRICOS

2.1 *Aspectos Históricos Sobre a Ferroeletricidade*

Por volta de 1920 Joseph Valasek, estudando as propriedades dielétricas do sal de Rochelle ($NaKC4H4O_6{\cdot}4H2O$), verificou que a polarização espontânea apresentada por esse material poderia ser invertida pela ação de um campo elétrico externo, em um determinado intervalo de temperaturas [10,11]. Valasek fez um paralelo das propriedades observadas para o sal de Rochelle com as propriedades ferromagnéticas do ferro. Assim, a denominação do fenômeno como ferroeletricidade pareceu adequada devido ao fato dos ciclos das histereses ferroelétricas e ferromagnéticas apresentarem semelhanças.

Logo após a descoberta do efeito ferroelétrico poucos trabalhos foram realizados com o intuito de estudar a ferroeletricidade [12]. A falta de uma interpretação teórica para o fenômeno, a pouca reprodutibilidade do sal de Rochelle na fase ferroelétrica e a ausência de uma aplicação tecnológica imediata figuraram entre as razões por esse desinteresse inicial. Somente no início da década de 50 esse quadro se alterou com a descoberta da ferroeletricidade em monocristais de titanato de bário ($BaTiO_3$), impulsionando a pesquisa nessa área em função das possíveis aplicações desse material na indústria de componentes eletrônicos. Essa descoberta possibilitou uma melhor compreensão do fenômeno da ferroeletricidade, principalmente devido à simplicidade da estrutura do composto $BaTiO_3$, que é do tipo perovskita (ABO_3) [13].

Ainda na década de 50, Smolenskii e Isupov [14], estudando as características físicas de amostras cerâmicas obtidas da solução sólida $Ba(Ti,Sn)O_3$, apresentaram a descoberta de uma nova classe de materiais ferroelétricos. Os materiais dessa nova classe foram denominados ferroelétricos relaxores, devido à existência de um comportamento incomum em suas propriedades ferroelétricas e dielétricas. Desde então os relaxores têm atraído

contínuo interesse devido às suas propriedades incomuns e à existência de uma série de soluções sólidas compostas de $BaTiO_3$.

Atualmente os materiais que apresentam o fenômeno da ferroeletricidade e associado a ele, os fenômenos da piezeletricidade e da piroeletricidade, têm levado a uma revolução na tecnologia de transdutores, sensores, memórias não voláteis e atuadores utilizados em aplicações como hidrofones, microposicionadores e imagens de ultra-sons devido aos avanços das técnicas de processamento de materiais e das teorias utilizadas para a compreensão dos fenômenos físicos que permeiam tais aplicações práticas [9,15].

2.2 Estrutura Perovskita

A estrutura do tipo Perovskita tem seu nome derivado do mineral titanato de cálcio ($CaTiO_3$). As perovskitas encontram-se entre os materiais mais estudados em razão de suas aplicações tecnológicas e de suas propriedades físicas interessantes, tais como a ferroeletricidade, o ferromagnetismo, a supercondutividade, entre outras [16].

As perovskitas apresentam uma estrutura com fórmula química geral muito simples, ABX_3, na qual os íons do sítio *B* são coordenados por um octaedro de íons do sítio *X*. Uma subclasse bastante conhecida da família das perovskitas, nos dias atuais, são os compostos com a formula química ABO3. Neles o sítio A pode ser ocupado por cátions monovalentes, bivalentes ou trivalentes. Exemplos de átomos tipicamente utilizados no preenchimento desses sítios são Ca, Ba, Pb,Sr e Bi. Por outro lado, o sítio B pode ser preenchido por cátions metálicos, trivalentes, tetravalentes ou pentavalentes, com raio atômico geralmente menor do que o raio atômico dos cátions que ocupam o sítio A. Os átomos tipicamente utilizados são Nb, Mg, Ti, Zr e o Fe.

A cela unitária ideal de uma estrutura perovskita está representada na Figura 01:

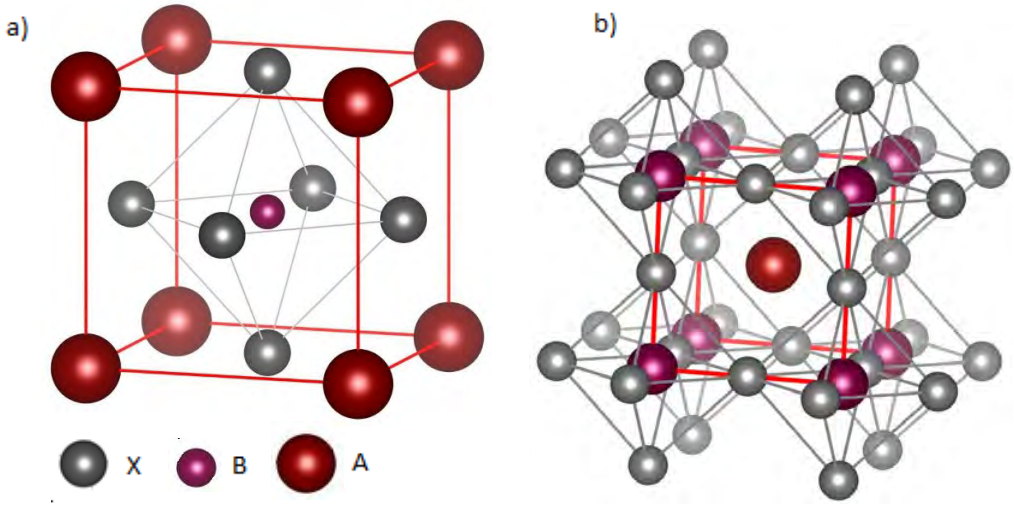

Figura 01 – (a) cela unitária da estrutura perovskita. (b) Visualização a partir dos octaedros BO_6.

Outra maneira de visualizar a estrutura cúbica perovskita é em termos dos octaedros BO_6, que têm seus centros situados nos oito vértices do cubo e unidos entre si por seus vértices para formar um arranjo tridimensional com uma cavidade na posição central entre esses octaedros, que é ocupada pelo cátion A.

A combinação dos átomos que ocupam o sítio A e o sítio B deve satisfazer a regra de estabilidade das estruturas perovskitas. Sendo assim, o primeiro pré–requisito para estabilizar uma estrutura perovskita é a existência de um arranjo BO_6 estável. O segundo é que o cátion A tenha um raio iônico adequado para ocupar o interstício gerado pelos octaedros. Neste sentido, Goldschmidt [16], na década de 30, estabeleceu um fator de tolerância para a estabilidade estrutural de estruturas perovskitas, na forma:

$$t = \frac{(r_A + r_B)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \tag{2.1}$$

sendo:

t - o fator de tolerância;

r_A - o raio iônico do átomo que ocupa o sítio A;

r_B - o raio iônico do átomo que ocupa o sítio B;

r_o - o raio iônico do átomo que ocupa o sítio X;

Se o fator de tolerância é próximo da unidade (0,95<t<1), considera-se que as estruturas são cúbicas. Quando t<1, a distância entre os sítios B-X é maior que

a distância A-X, como no caso do $NaNbO_3$ ($t = 0,86$). Valores de t>1 indicam que a distância dos ânions aos cátions A é maior do que a distância em relação aos cátions B, como no caso do $BaTiO_3$ ($t = 1.06$).

Embora a maioria dos materiais ferroelétricos de estrutura perovskita apresentem uma estrutura cúbica quando observados em sua fase paraelétrica, após sofrerem uma transição de fases paraelétrica-ferroelétrica, a maioria das perovskitas apresentam distorções com perda de simetria (cúbica) devido aos deslocamentos atômicos. Essa redução na simetria da cela unitária é de extrema importância no que diz respeito ao comportamento ferroelétrico, já que essas distorções provocam um desequilíbrio de cargas que irá proporcionar o fenômeno da ferroeletricidade em grande parte dos materiais ferroelétricos.

2.3 Características dos Materiais Ferroelétricos

2.3.1 Domínios Ferroelétricos

O fenômeno da ferroeletricidade está associado à não coincidência do centro de cargas positivas com o centro de cargas negativas na cela unitária, ou seja, há um deslocamento de átomos na estrutura cristalina, provocando uma assimetria de cargas, que resulta em um dipolo elétrico permanente, na fase ferroelétrica, para cada cela unitária [11]. Esse dipolo interage com os dipolos das celas vizinhas, provocando assim o aparecimento dos chamados domínios ferroelétricos. Entretanto, devido as disposições aleatórias desses domínios, ocorre uma minimização da energia total do sistema e as contribuições do momento de dipolo se anulam [11].

Desta forma, a aplicação de um campo elétrico externo força todos os domínios a se alinharem paralelamente à direção do campo, polarizando o material como um todo até um valor máximo (polarização de saturação), após a retirada do campo muitos domínios permanecem orientados produzindo um efeito de memória (polarização remanescente).

Para exemplificar considere a cela unitária de um dos materiais ferroelétricos mais comuns, o $BaTiO_3$, à 390 K (Figura 02):

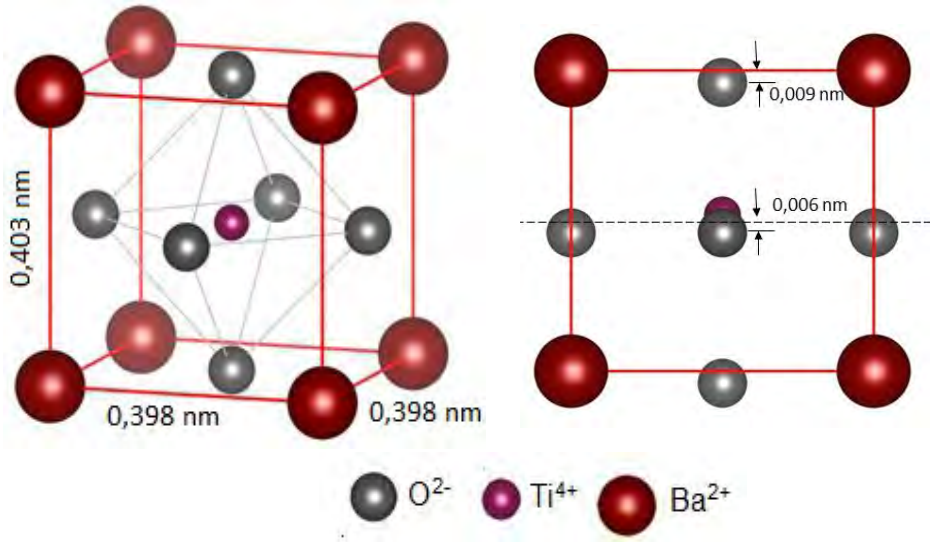

Figura 02 – (esquerda) Cela unitária de Titanato de Bário ($BaTiO_3$) em uma projeção isométrica e (direita) vista lateral de uma das faces, a qual ilustra o deslocamento do átomo do centro da cela unitária.

Na Figura 02 observa-se que os íons Ba^{2+} estão localizados nos vértices da cela unitária, que possui simetria tetragonal. O momento de dipolo resulta dos deslocamentos relativos dos íons O^{2-} e Ti^{4+} das suas posições simétricas, como ilustrado na vista lateral da cela unitária. Os íons O^{2-} estão localizados próximos, porém, ligeiramente abaixo dos centros de cada uma das seis faces, enquanto o íon Ti^{4+} está localizado logo acima do centro da cela unitária. Dessa forma, um momento de dipolo 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 [13].

2.3.2 Histerese Ferroelétrica

Uma característica marcante dos materiais ferroelétricos é que eles não apresentam uma relação linear da resposta dos domínios ferroelétricos frente a um campo elétrico externo aplicado. Esse comportamento é conhecido como histerese ferroelétrica e pode ser observado em um certo intervalo de temperaturas, delimitado por um ponto de transição de fase ferroelétrica paraelétrica denominado de temperatura de Curie, T_C. Na Figura 03 é apresentado uma representação típica entre a polarização e o campo elétrico externo aplicado.

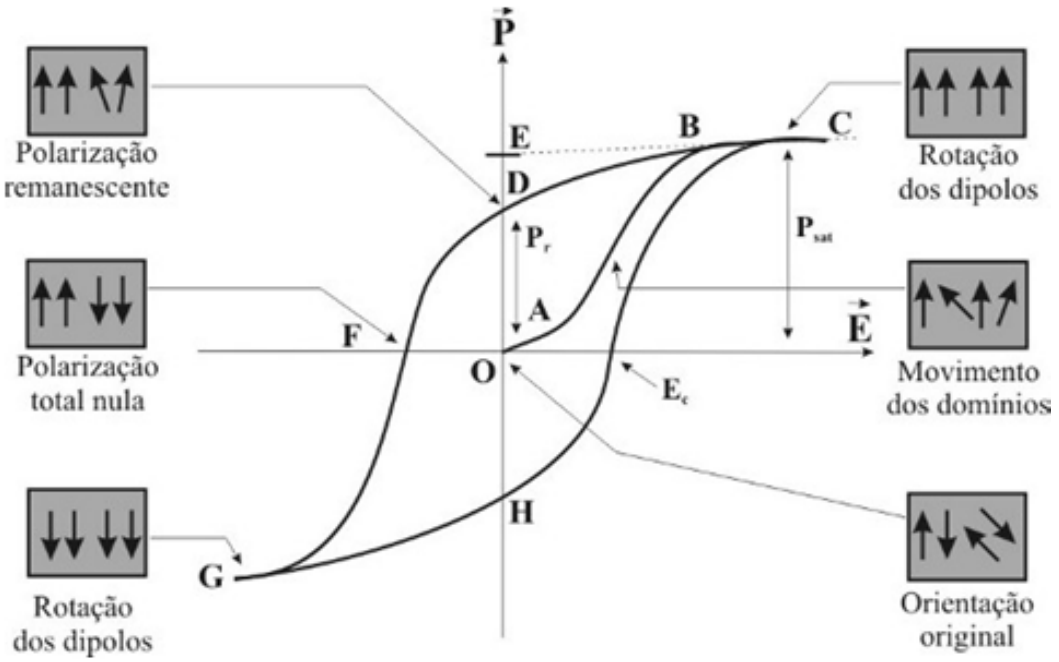

Figura 03 – Ciclo de histerese ferroelétrica e orientação dos domínios ferroelétricos para um cristal ferroelétrico ideal [16].

O ponto (O) retrata a configuração original dos domínios ferroelétricos desorientados no material. Se inicialmente for aplicado um campo elétrico pequeno, somente uma relação linear (segmento OA) existe entre a polarização e o campo elétrico porque os domínios permanecem em sua configuração inicial [17]. À medida que a intensidade do campo elétrico aumenta, os domínios se orientam na direção do campo, representado pelo segmento AB, gerando uma polarização total não nula que aumenta rapidamente e tende a uma saturação em C, (polarização de saturação, P_{Sat}).

Os pontos (D) e (H) são as configurações estáveis que ocorrem após a remoção do campo elétrico, pois a polarização adquirida não é eliminada completamente, de forma que uma polarização remanescente (P_r) é retida no cristal, representada pelo segmento OD. A extrapolação do segmento BC até o eixo de polarização (ponto E) nos indica a polarização espontânea (P_s) para campos nulos. O valor do campo elétrico externo, com polaridade oposta, necessário para que a polarização resultante seja reduzida a zero, em (F), chama-se campo coercitivo (E_c). Se o campo elétrico aumentar na direção negativa, até (G), uma nova rotação dos dipolos ocorrerá. De forma geral, o ciclo de histerese caracteriza-

se pela reversibilidade da polarização na presença de um campo elétrico externo e por uma polarização espontânea na ausência desse campo.

2.3.3 Transições de Fase

Outra característica dos materiais ferroelétricos comuns é a transição de fase ferroelétrico-paraelétrica, de primeira ou segunda ordem, que ocorre em uma temperatura bem definida, denominada temperatura de Curie (T_c). Para distinguir se a transição de fase é de primeira ou segunda ordem o comportamento da constante dielétrica e da polarização em função da temperatura deve ser observado.

A constante dielétrica apresenta uma anomalia em T_c, assumindo seu máximo valor, indicando uma transição de fase do estado ferroelétrico para o estado paraelétrico e seu comportamento pode ser descrito pela lei Curie-Weiss eq.(2.2), a temperaturas superiores à T_c .

$$\varepsilon' = \frac{C}{T - T_0} \tag{2.2}$$

Sendo:

ε' - constante dielétrica
C - a constante de Curie- Weiss
T- temperatura (absoluta)
T_0 - temperatura de Curie – Weiss

Com essa característica, o comportamento da permissividade pode ser previsto pela teoria Landau-Devonshire [11], em que a energia livre de Landau, F , é expressa em função da temperatura, da tensão mecânica e da polarização. Aqui, por praticidade, assumimos que não há tensão mecânica e que a energia livre dos cristais é independente da direção de polarização. Assim, a energia livre do sistema é expandida em série de potências da polarização em torno da temperatura de transição. Por simplicidade matemática truncamos a série em P^6, como apresentado abaixo por meio da relação (2.3).

$$F(P,T) = -EP + \frac{1}{2}a(T)P^2 + \frac{1}{4}b(T)P^4 + \frac{1}{6}c(T)P^6 \tag{2.3}$$

Diferenciando a eq. (2.3) em relação a P , à temperatura constante:

$$\frac{\partial F}{\partial P} = 0 \tag{2.4}$$

obtém-se a equação para o campo elétrico em função da polarização.

$$E = a(T)P + b(T)P^3 + c(T)P^5 \tag{2.5}$$

Diferenciando (2.5) em relação à polarização:

$$\frac{\partial E}{\partial P} = a(T) + 3b(T)P^2 + 5c(T)P^4 \tag{2.6}$$

tomando $P = 0$ na equação (2.6) e considerando o fato de que $P = \chi\varepsilon_0 E$, obtém-se a susceptibilidade dielétrica acima da temperatura de transição:

$$\chi = \frac{\partial P}{\partial E} = \frac{1}{a(T)} \tag{2.7}$$

para que o material seja considerado ferroelétrico, em geral, é preciso que em torno da temperatura de transição $a(T)$ seja descrito por uma função linear da temperatura, ou seja, a condição de contorno $a(T)\big|_{T_0} \geq 0$ é expandida como uma série de Taylor em $(T - T_0)$. Considerando apenas a primeira ordem do termo, temos:

$$a(T) = a_0\left(T - T_0\right) \tag{2.8}$$

os coeficientes de ordem superior na expansão da energia livre são considerados independentes da temperatura. Combinando as equações (2.7) e (2.8), uma expressão para a susceptibilidade dielétrica é obtida na forma:

$$\chi = \frac{1}{a_0 \varepsilon_0 (T - T_0)} = \frac{C}{(T - T_0)} \tag{2.9}$$

sendo $C = 1 \big/ a_0 \varepsilon_0$

Essa equação é a lei de Curie observada para a maioria dos ferroelétricos para $T > T_0$ e é similar a relação disposta na equação (2.2) [18].

O termo linear da temperatura pode ser incluído na expressão geral para a energia livre:

$$F(P,T) = -EP + \frac{1}{2} a_0 (T - T_0) P^2 + \frac{1}{4} b(T) P^4 + \frac{1}{6} c(T) P^6 \tag{2.10}$$

O termo b contém informações da transição de fase. Analisando os possíveis valores positivos e negativos de b percebe-se se a transição é de primeira ou segunda ordem como descreveremos a seguir.

2.3.3.1 Transições de fase de segunda ordem

Quando b é positivo o termo com c pode ser desprezado, pois nenhuma informação substancial será adicionada por este termo. A polarização para um campo elétrico igual a zero pode ser obtida da equação (2.5):

$$a_0 (T - T_0) P + b P^3 = 0 \tag{2.11}$$

$$P(a_0 (T - T_0) + b P^2) = 0 \tag{2.12}$$

de modo que $P = 0$ ou $a_0 (T - T_0) + b P^2 = 0$ para $T < T_0$

$$P = \sqrt{\frac{a_0}{B} (T_0 - T)} \tag{2.13}$$

Uma breve análise da equação 2.13 nos fornece informações do comportamento da polarização espontânea com a temperatura. A polarização cai continuamente para zero à medida que a temperatura se aproxima da temperatura de transição, T_c, como ilustrado na Figura 04.

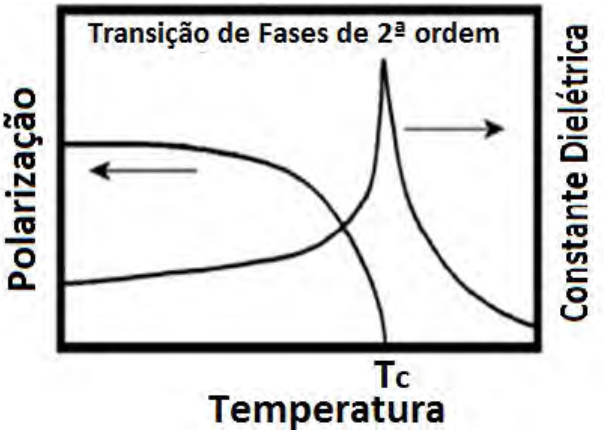

Figura 04 – Comportamento das curvas de polarização e constante dielétrica em função da temperatura para a transição de fase de segunda ordem [19].

2.3.3.2 Transições de fase de primeira ordem

Quando bé negativo, ocorre a transição de fase de primeira ordem. Assim, para encontrar as soluções da polarização, o mesmo raciocínio pode ser utilizado. Portanto, a relação entre o campo elétrico e a polarização na condição de equilíbrio $E = 0$, pode ser reescrita como:

$$a_0(T - T_0)P - bP^3 + cP^5 = 0 \tag{2.14}$$

$$P[a_0(T - T_0) - bP^2 + cP^4] = 0 \tag{2.15}$$

sendo $P = 0$ a solução trivial da equação $a_0(T-T_0) - bP^2 + cP^4 = 0$pode ser resolvida substituindo P^2 por :

$$a_0(T-T_0) - bP_s + cP_s^2 = 0 \tag{2.16}$$

Encontramos, então, a solução na forma:

$$P = \left[\sqrt{\frac{b^2}{4c^2} + \frac{a_0(T - T_0)}{c}} \right]^{1/2} \tag{2.17}$$

A equação 2.17 permite analisar o comportamento da polarização para as três faixas de temperatura:

- $T < T_0$ a polarização cai continuamente com o aumento da temperatura já que T_0 é fixo
- $T = T_0$ a polarização terá um valor máximo que será o $P = \sqrt{\left(\frac{b}{2c}\right)}$

– $T > T_0$ o segundo termo dentro da raiz da equação 2.17 tende a valores complexos, então a polarização cai abruptamente a zero definindo a temperatura de Curie Tc.

Para melhor compreensão, o comportamento descrito acima está ilustrado na Figura 05:

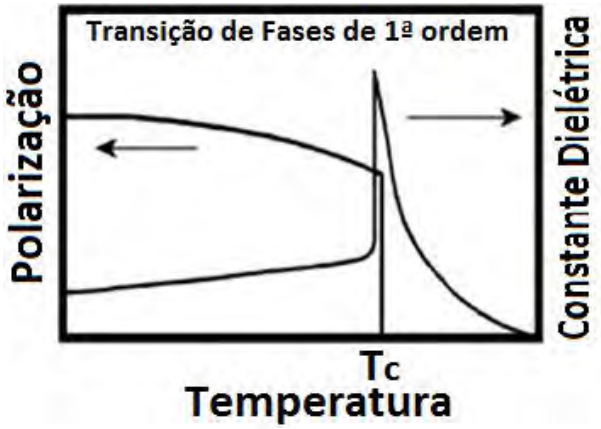

Figura 05 – Comportamento das curvas de polarização e constante dielétrica em função da temperatura para a transição de fase de primeira ordem [19].

2.3.4 Ferroelétricos Relaxores

Materiais ferroelétricos relaxores são caracterizados por apresentarem uma transição de fase denominada difusa, que é diferente dos ferroelétricos normais, que têm um valor de T_c definido. Parte dessa difusidade tem sido atribuída às flutuações locais da composição química, flutuações da concentração de defeitos estruturais e anisotropias no crescimento dos grãos. Nos relaxores a transição estende-se num amplo intervalo de temperaturas, não havendo exatamente uma temperatura de transição ferro-paraelétrica, mas uma temperatura de transição caracterizada por um máximo na constante dielétrica (T_m).

Na Figura 06 (a) estão ilustrados os comportamentos típicos da constante dielétrica e da polarização para um ferroelétrico relaxor. Nesses materiais, também é definida uma constante dielétrica máxima, ε'_m, com sua correspondente temperatura de máximo, T_m [19]. Também se observa que a polarização não decai a zero abruptamente em T_m, como no caso de transições de primeira ordem em T_c. Na verdade, ela decai de forma continua e lenta até atingir um valor nulo em T_D, que é a temperatura de despolarização [19].

Além disso, o comportamento tipo Curie-Weiss, observado nos ferroelétricos normais na fase paraelétrica para a constante dielétrica, só é observado nos ferroelétricos relaxores a temperaturas muito superiores à temperatura de máxima constante dielétrica (T_m).

Quanto ao ciclo de histerese ferroelétrica, Figura 06 (b), a curva de histerese ferroelétrica de um relaxor típico vai abrindo à medida que a temperatura diminui, apresentando características similares aos ferroelétricos normais somente a temperaturas muito inferiores à T_m.

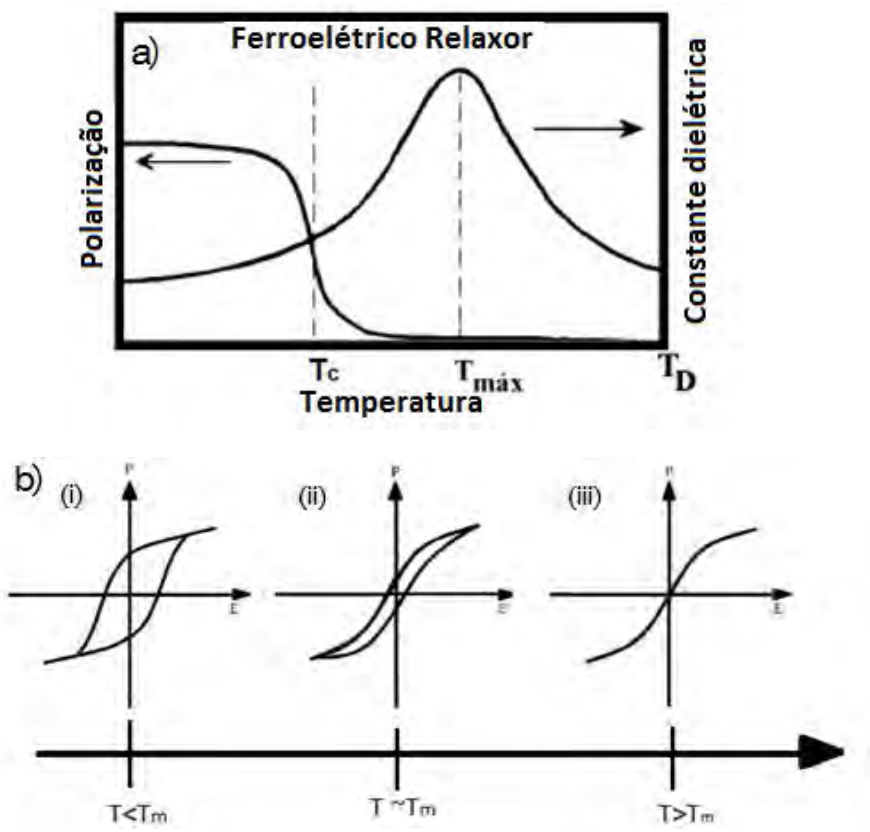

Figura 06 – a) Comportamento das curvas de polarização e constante dielétrica em função da temperatura para a transição de fase difusa observada em materiais ferroelétricos relaxores [19], b) Ciclo de histerese ferroelétrica de um relaxor, (i) temperatura abaixo de T_m, (ii) Temperatura próxima a Tm e (iii) temperatura acima de T_m.

Outra característica importante observada nesse tipo de material ferroelétrico é a dependência das temperaturas de máxima permissividade dielétrica com a frequência do campo elétrico de excitação. Na Figura 07 estão ilustrados os comportamentos das constantes dielétricas real, ε', e imaginária, ε",

em função da temperatura e à diferentes frequências para ferroelétricos relaxores. Observa-se que a constante dielétrica apresenta uma dispersão com a frequência, sendo que essa dispersão ocorre de maneira distinta para a constante dielétrica real e imaginária. No caso da permissividade real a dispersão acontece à temperaturas inferiores à $T_{m,}$ enquanto para a permissividade imaginária, ela é observada para temperaturas acima daquela em que a curva apresenta seu valor máximo (T_m). Ocorre também a diminuição dos valores de permissividade real e aumento da permissividade imaginária com o aumento da frequência.

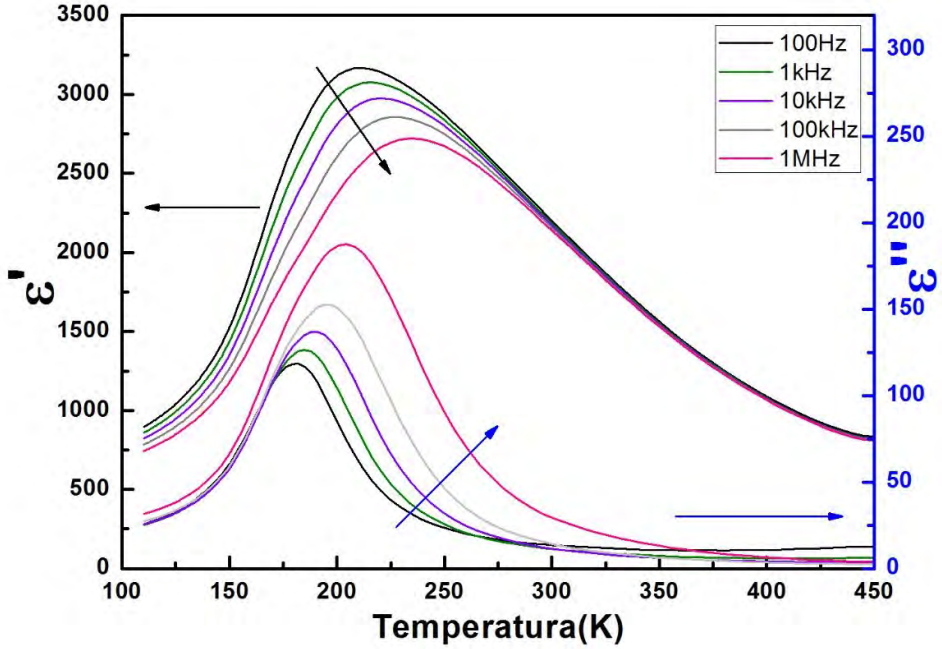

Figura 07 – Constante dielétrica em função da temperatura e frequência para ferroelétricos relaxores.

Em materiais com estrutura perovskita a explicação para o comportamento relaxor é atribuída à existência de variações composicionais ou frustrações das interações responsáveis pela ferroeletricidade. Essas variações composicionais em escala nanométrica resultam no surgimento de pequenas regiões de polarização ferroelétrica (nanoregiões polares) com diferentes composições e diferentes temperaturas de transição de fases. A substituição de íons de diferentes tamanhos, valências e polarizabilidade nos sítios A e B da rede, provoca defeitos dipolares e desordem composicional, levando a descontinuidades nas interações de longo alcance que levam a formação do estado ferroelétrico [19].

2.4 Polarização e Relaxação Elétrica

A polarização elétrica se refere ao fenômeno de deslocamento relativo das cargas positivas e negativas de átomos e moléculas, formando momentos de dipolos elétricos que podem ser permanentes ou transientes [18]. Dessa forma, o material sob ação de um campo elétrico externo pode ter seus dipolos elétricos intrínsecos orientados na direção do campo ou o campo elétrico externo pode provocar o aparecimento de dipolos induzidos.

A polarização é definida formalmente como o somatório de todos os momentos de dipolo elétrico (induzidos ou permanentes), por unidade de volume [18]:

$$\vec{P} = \frac{1}{V}\sum_i \vec{p}_i \tag{2.18}$$

sendo $\vec{p}_i$ o i-ésimo momento de dipolo induzido e *V* o volume da região que contém o dipolo.

Os momentos de dipolo elétrico (induzidos ou permanentes) contidos em um material estão relacionados ao campo elétrico local, $\vec{E}_{loc}$, por meio da constante de proporcionalidade α, chamada de polarizabilidade, pela seguinte equação:

$$\vec{p} = \alpha \vec{E}_{loc} \tag{2.19}$$

por simplicidade consideraremos apenas materiais isotrópicos para os quais α é um escalar. Caso contrário, seria necessário o uso de uma notação tensorial.

A polarização também pode ser relacionada ao campo elétrico externo por meio da expressão [18]:

$$\vec{P} = \chi \varepsilon_0 \vec{E} \tag{2.20}$$

sendo χ a susceptibilidade elétrica. Essa constante, por sua vez, é associada a permissividade dielétrica por [18]:

$$\chi = \varepsilon' - \varepsilon_0 \tag{2.21}$$

A permissividade dielétrica de um material, geralmente chamada de constante dielétrica, relaciona como um meio é afetado pela presença de um campo

elétrico externo. A constante dielétrica depende fortemente da frequência do campo elétrico aplicado e da estrutura química do material.

A polarização depende dos mecanismos que provocam o aparecimento de momentos de dipolo no material. Para materiais com baixa condutividade elétrica, (materiais dielétricos), e campos elétricos externos menores que os campos interatômicos, três mecanismos predominam [18]:

- polarização eletrônica: o campo elétrico causa o deslocamento dos elétrons, ocasionando uma deformação nas nuvens eletrônicas em relação ao núcleo do átomo, para intervalos de tempos mutio curtos entre 10^{-15} e 10^{-12} s.
- polarização atômica, iônica ou molecular: o campo elétrico aplicado provoca o deslocamento de átomos ou grupos de átomos constituintes de moléculas poliatômicas e ocorre para intervalos de tempo da ordem de 10^{-12} s.
- polarização orientacional: ocorre somente quando o material consiste de moléculas ou partículas com momento de dipolo permanente. O campo elétrico aplicado causa a orientação dos dipolos na sua direção. Trata-se de um processo lento, com um intervalo de tempo da ordem de 10^{-5}- 10^{-10} s.

Deve-se atentar ao fato de que as polarizações atômica e eletrônica são fenômenos intramoleculares ligados ao deslocamento elástico de cargas, e que as forças de restauração contrárias ao deslocamento são pouco dependentes da temperatura do material. Em contrapartida, a polarização orientacional depende fortemente da temperatura por se tratar de um fenômeno intermolecular ligado ao processo de rotação das moléculas ou dipolos na célula unitária ou domínios. Dessa forma, esse mecanismo é afetado pela agitação térmica e, também, pela inércia das moléculas vizinhas ou domínios. Além do mais, esses fenômenos demandam intervalos de tempo diferentes para ocorrerem e para que o sistema volte ao equilíbrio após a remoção do campo. Podemos relacionar a rotação de um dipolo em um material à rotação de um corpo em um fluido viscoso. Quando há uma força externa aplicada os momentos de dipolo tendem a mudar sua posição de equilíbrio e, quando a força é removida, forças restauradoras tendem a trazer os momentos de dipolo de volta ao estado de equilíbrio inicial, em um processo gradual e relativamente longo. Esse processo é chamado de relaxação [18].

Para valores de campo capazes de romper a rigidez dielétrica do material, ou materiais com alta concentração de portadores de carga (materiais condutivos)

ocorre uma polarização devido à migração de portadores de carga. Essa é denominada de polarização de cargas espaciais e pode ser dividida em polarização interfacial e polarização devido ao salto de portadores de carga. A polarização interfacial é causada pela separação de cargas móveis positivas e negativas devido a um campo elétrico aplicado na interface de dois materiais. A polarização por saltos ocorre quando cargas localizadas saltam de um sítio para o sítio vizinho, superando uma barreira de potencial. Essa transição de cargas forma um momento de dipolo e, consequentemente, uma polarização [18].

A Figura 08 ilustra o tempo característico necessário para que ocorra a polarização para diversos processos.

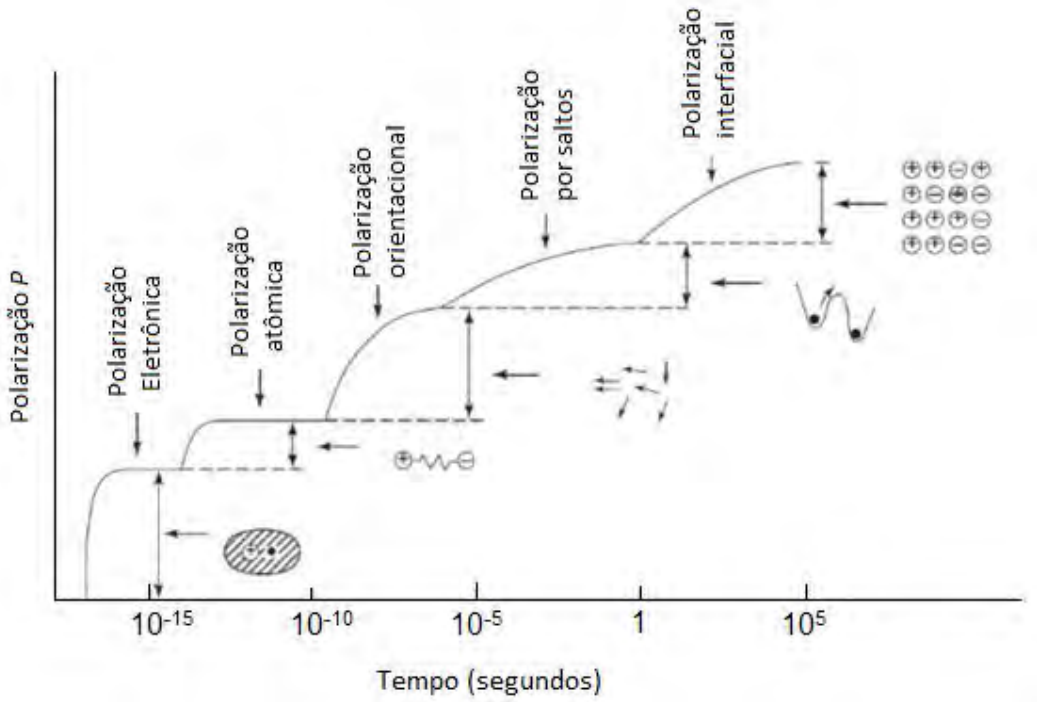

Figura 08 – Variação dos diferentes processos de polarização em função do tempo, observados em átomos ou moléculas de um dielétrico [18].

Por consequência, a polarização total de um material é a soma dos quatro tipos de polarização

$$\vec{P} = \vec{P}_e + \vec{P}_i + \vec{P}_o + \vec{P}_d \tag{2.22}$$

Sendo: $\vec{P}_e$ $\vec{P}_i$, $\vec{P}_o$, $\vec{P}_d$ as polarizações eletrônica, atômica, orientacional e de cargas espaciais, respectivamente.

Quando materiais dielétricos são submetidos a campos elétricos variáveis no tempo, na forma:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i\omega t} \tag{2.23}$$

o campo induzirá, dependendo de sua frequência angular (ω), alguns de seus mecanismos de polarização defasados em relação a esse campo aplicado [18]. Esse atraso no tempo da resposta de polarização com relação ao estímulo pode ser expresso em termos de um ângulo de atraso (δ) no deslocamento elétrico ($\vec{D}$). Assim, considerando a Equação (2.23) com um atraso δ, e substituindo na Equação do deslocamento elétrico ($\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$) temos:

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E}_0 e^{i(\omega t+\delta)} + \vec{P} e^{i(\omega t+\delta)} \tag{2.24}$$

$$\vec{D} = (\varepsilon_0 \vec{E}_0 + \vec{P}) e^{i(\omega t+\delta)} \tag{2.25}$$

Podemos reescrever a equação (2.25) como:

$$\vec{D} = \vec{D}_0 e^{i(\omega t+\delta)} \tag{2.26}$$

com $\vec{D}_0 = \varepsilon_0 \vec{E}_0 + \vec{P}$

Uma vez que $e^{i(\omega t+\delta)} = \cos(\omega t+\delta) + isen(\omega t+\delta)$ o vetor deslocamento fica:

$$\vec{D} = \vec{D}_0 \cos(\omega t+\delta) + \vec{D}_0 isen(\omega t+\delta) \tag{2.27}$$

Substituindo (2.20) e (2.21) em (2.25) ficamos com:

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \varepsilon^* \vec{E} \tag{2.28}$$

Ao aplicarmos a equação (2.27) na equação na equação (2.28) verificamos que a constante dielétrica se torna uma grandeza complexa, dada por [18]:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon'' \tag{2.29}$$

sendo ε^* a permissividade dielétrica relativa dada por:

$$\varepsilon' = \frac{\vec{D}_0}{\varepsilon_0 \vec{E}_0} \cos\delta \tag{2.30}$$

$$\varepsilon'' = \frac{\vec{D}_0}{\varepsilon_0 \vec{E}_0} sen\,\delta \tag{2.31}$$

ε' é a constante dielétrica real e ε'' é a constante dielétrica imaginária.

O ângulo δ pode ser encontrado fazendo a razão entre as equações (2.30) e (2.31)

$$\tan\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \tag{2.32}$$

A equação (2.32) representa o fator de perda dielétrica, que depende da condutividade e da polarização dos materiais dielétricos e varia com a frequência e temperatura. Ou seja, toda forma de dissipação de energia que ocorre durante a orientação dos dipolos está contida em (2.32).

CAPÍTULO 3

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Cerâmicas do Sistema Titanato Niobato de Bário Sódio [(1-x)$BaTiO_3$- (x)$NaNbO_3$ –BTNN1-x/x]

Com o propósito de encontrar informações que nos ajudem a ter uma visão geral do comportamento físico, das dificuldades para a síntese e densificação dos corpos cerâmicos BTNN1-x/x, que são objetos de estudo neste trabalho, uma detalhada revisão bibliográfica é apresentada no sentido de mostrar as divergências encontradas entre os principais artigos publicados, que podem estar relacionadas ao método de síntese empregado na obtenção do pó e de corpos cerâmicos de alta densidade. De fato, corpos cerâmicos de BTNN1-x/x de alta densidade são difíceis de sintetizar, pois usualmente são necessários tempos de calcinação muito longos, que chegam à 15 horas, e elevadas temperaturas de sinterização, atingindo 1450 ºC [20,21.22, 23, 24] .Esse protocolo de síntese faz com que ocorra um aumento na volatilização dos óxidos precursores, dificultando a densificação e aumentando o tempo necessário para o processamento da cerâmica [25]. Dessa forma, diferentes estratégias são usadas, como por exemplo: a preparação de pós por ativação mecânico-química associada à tratamentos térmicos de calcinação e sinterização [26], e a moagem em altas energias seguida de tratamento térmico, calcinação e sinterização em atmosfera oxidativa [27], que revelaram-se muito atraentes para minimizar os efeitos deletérios advindos desse protocolo de síntese que demanda longos tempos.

Até 1978 a solução sólida BTNN1-x/x foi pouco investigada e o que consta na literatura até essa data são apenas informações sobre como a temperatura de máxima permissividade varia com a concentração de $NaNbO_3$ nos extremos do diagrama de fases $BaTiO_3$ – $NaNbO_3$ (BT – NN) [28,29]. A partir de 1978 foram publicados estudos mais aprofundados sobre o método de síntese e caracterização, tanto quanto do comportamento ferroelétrico, simetria, grupo

espacial, temperatura de Curie e/ou temperatura de máxima constante dielétrica, polarização de saturação e remanescente, etc.

O comportamento ferroelétrico e as estruturas cristalinas reportadas para o sistema BTNN1-x/x em função da concentração de NN, estão ilustrados na Figura 09. Para a construção dessa figura, diversas informações a respeito das composições, com suas temperaturas de máxima constante dielétrica (T_m) ou de Curie (T_c), foram coletadas da literatura [20,22,24-27, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38]. Observa-se claramente, que não há uma convergência entre os valores reportados pelos diferentes autores. A solução sólida BTNN1-x/x pode apresentar comportamento ferroelétrico normal e/ou relaxor, dependendo da concentração de NN. No entanto, para a mesma concentração de NN há registros dos dois comportamentos ferroelétricos, como no caso das soluções sólidas BTNN35/65 e BTNN30/70 [37,20,27,31]. Segundo Khemakhen et al. [21] o comportamento ferroelétrico relaxor pode estar relacionado com a não homogeneidade introduzida pela substituição de Nb^{5+} por Ti^{4+} [21], e para Bak [24] ele ocorre devido a presença de nano regiões polares. Em relação a simetria da cela unitária, foi reportado a simetria tetragonal com grupo espacial $P4mm$ para valores de x nos intervalos $0,015 < x < 0,04$, $0,075 < x < 0,3$, e a simetria cúbica, $Pm\bar{3}m$, para valores intermediários de $0,3 \leq x \leq 0,66$. Com o aumento de NN a simetria tetragonal emerge mais uma vez no intervalo $0,8 \leq x \leq 0,92$. Para os demais intervalos foram reportadas interseções para os quais foram reportadas simetrias pseudocúbica, cúbica ou tetragonal.

Vale ressaltar que T_m apresenta um mínimo em x ~ 0,3, que pode estar relacionado ao maior raio atômico de Nb, ($r_{Nb^{5+}} = 0{,}64\overset{0}{\text{A}}$ e $r_{Ti^{4+}} = 0{,}605\overset{0}{\text{A}}$), o que limita o deslocamento atômico dentro do octaedro (sítio B da cela perovskita) e diminiu T_c ou T_m [21,32]. Nota-se que para $x > 0,3$, T_m e/ou T_c aumentam com o aumento da concentração de NN.

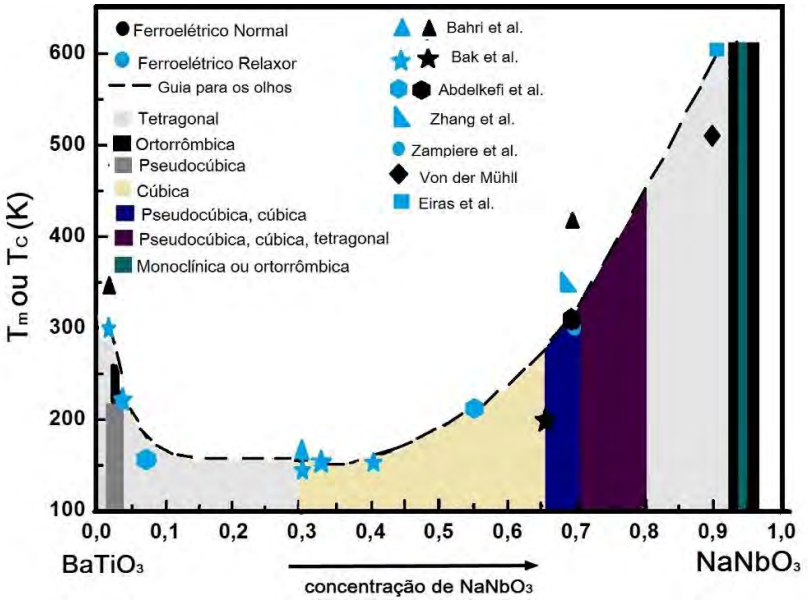

Figura 09 – Diagrama ilustrativo de T_m ou T_c, do comportamento ferroelétrico e simetrias da cela unitária em função dos valores de x, para a solução sólida BTNN1-x/x. Dados obtidos da literatura [20,22,24-27,31-37].

A Figura 10 ilustra os valores de máxima constante dielétrica (ε'_m) em função da concentração de NN na solução sólida BTNN1-x/x, reportados na literatura [20,22,24,25,27,32-36]. A constante dielétrica é elevada para a maioria das composições e aumenta à medida que a quantidade de $NaNbO_3$ aumenta, alcançando 9500 para x=0,9 (T_C = 500 K, frequência de 1 kHz [32]).

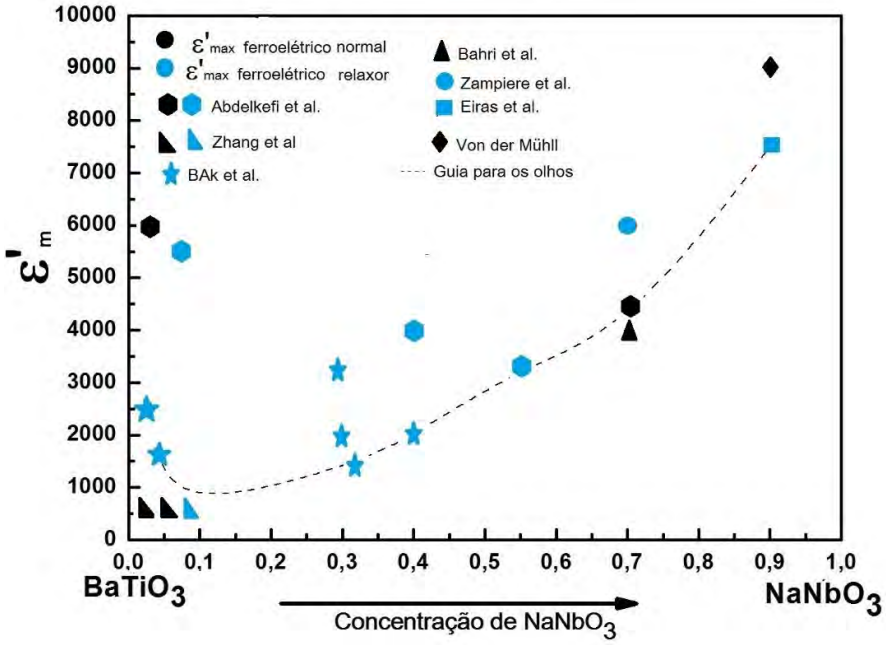

Figura 10 – Comportamento de ε'_m em função da concentração de $NaNbO_3$, nas soluções sólidas de BTNN (a 1 kHz). Dados obtidos da literatura [20,22,24,25,27,32-36].

Quanto às propriedades/parâmetros ferroelétricos, a Figura 11 ilustra os valores reportados na literatura para P_r e E_c, à temperatura ambiente e em função da concentração de $NaNbO_3$ [23, 27,34, 38]. Observa-se que P_r diminui com o aumento de $NaNbO_3$ no intervalo $0,025 < x < 0,075$ o que, segundo Zhang et al., pode ser atribuído à transição gradual de um estado ferroelétrico normal para um estado ferroelétrico relaxor [34]. No outro extremo do diagrama é observado que P_r aumenta com o aumento da concentração de NN na solução sólida BTNN1-x/x. Esse comportamento pode estar atrelado a uma melhor densificação da cerâmica e a existência do contorno de fase morfotrópico (CFM), onde há a coexistência de duas fases, que possibilitam encontrar uma concentração em que as propriedades do material são maximizadas [38]. Em relação ao Ec, observa-se que ele diminui com o aumento da concentração de NN. Porém, quando x é maior que 0,8, Ec tende a ser constante segundo os dados repostados por Xie et al. [38].

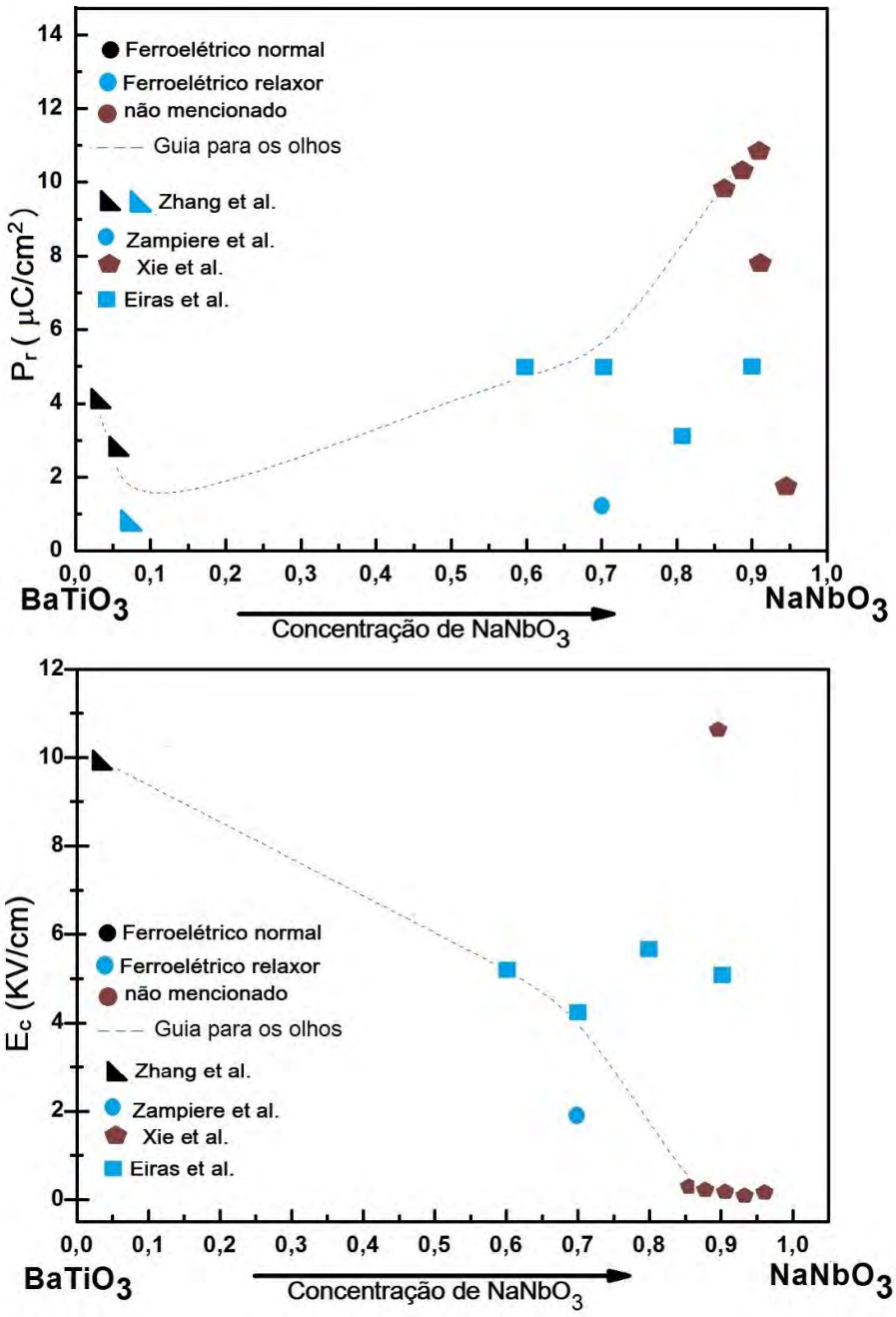

Figura 11 – Comportamento da polarização remanescente (a) e do campo coercitivo (b) em função da concentração de $NaNbO_3$ em soluções sólidas de BTNN. Dados obtidos da literatura [25,27,34,38].

Na Figura 12 são apresentados os valores dos coeficientes piezelétricos d_{31} e d_{33}, reportados da literatura [25,32,38], em função da concentração de $NaNbO_3$ nas soluções sólidas BTNN. Nos valores reportados de Xie et al. [38] observa-se

que o coeficiente d_{33} aumenta no intervalo (0,84-0,90), atingindo o máximo de 120 PC/N em 0,9. Para concentrações maiores de $NaNbO_3$, o coeficiente d_{33} diminui.

Os coeficientes d_{33} e d_{31} apresentados por Eiras et al. [25] têm valores baixos e praticamente constantes com o aumento da concentração de NN. Essa diferença entre os valores encontrados por Eiras et al. [25] e Xie et al. [38] pode ser justificada pelas diferenças no processo de síntese, densificação da cerâmica e temperatura de polarização.

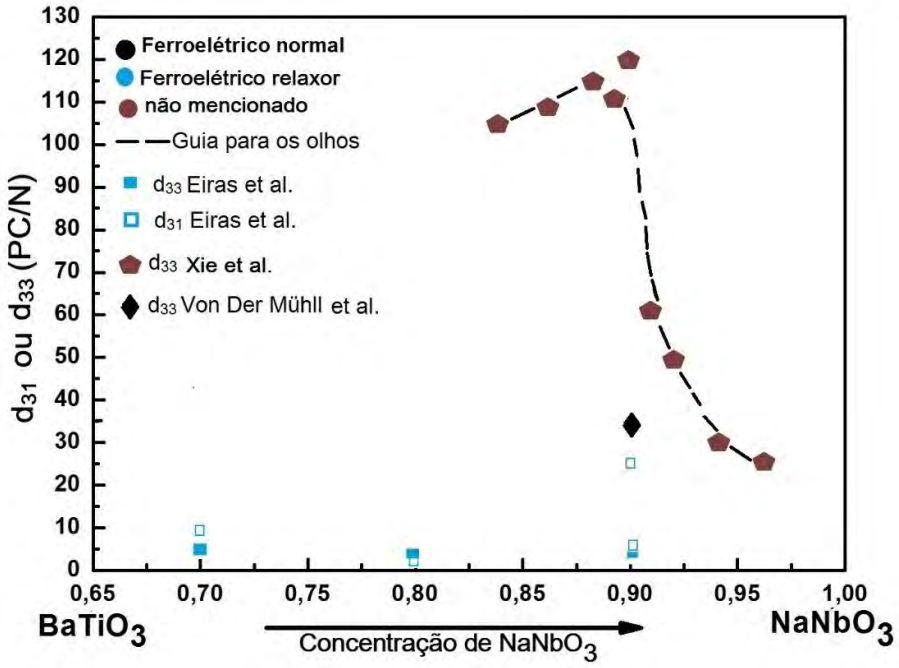

Figura 12– Comportamento dos coeficientes piezelétricos d_{31} e d_{33} à temperatura ambiente em função da concentração de $NaNbO_3$ na solução sólida BTNN, dados obtidos da literatura [25,32,38].

Considerando as propriedades apresentadas pelas cerâmicas das soluções sólidas de BTNN, isto é, a existência de constantes dielétricas elevadas, simetrias não centrossimétricas e comportamento relaxor com T_m próximo à temperatura ambiente para algumas composições, a solução sólida BTNN1-x/x apresenta importantes características que podem subsidiar e incentivar a substituição de cerâmicas tradicionas (à base de chumbo) por essas cerâmicas, pois com as restrições cada vez mais severas em relação ao uso de metais pesados (especialmente chumbo) na indústria eletro-eletrônica e de biomateriais, composições alternativas que apresentem propriedades físicas de interesse

intensificadas, e que não sejam nocivas à saúde humana e ao meio ambiente, são cada vez mais demandadas em nossa sociedade.

3.2 Polímeros

A palavra polímeros origina-se do grego *poli* (muitos) e *mero* (unidades de repetição). Assim, um polímero é uma macromolécula composta pela repetição de pequenas e simples unidades químicas, denominadas de monômeros [5].

O termo polímero, quando criado por Berzeluis em 1832 [5], não especificava a quantidade de unidades de repetição incluídas na molécula. Atualmente designa-se como polímero o grupo de moléculas com um número de repetições suficientemente grande, tal que o peso molecular seja da ordem de 10^3 a 10^6 g/mol.

Cadeias poliméricas formadas exclusivamente por um único tipo de unidades de repetição são denominadas de homopolímeros [5]. Cadeias constituídas por dois ou mais tipos de unidades de repetição são denominadas de copolímeros [5].

De todos os polímeros existentes os polímeros eletroativos estão entre as classes mais interessantes de polímeros utilizados como materiais inteligentes em várias aplicações, como sensores, atuadores, como biomateriais no campo biomédico, entre outros, pois são capazes de responder mecanicamente à estimulação elétrica [39].

Os polímeros eletroativos podem ser divididos em duas categorias principais, que dependem dos mecanismos de ativação: iônica ou eletrônica. Nos polímeros eletroativos iônicos enquadram-se os polímeros de géis iônicos, os compósitos polímero-metal, os polímeros condutores e, etc. [40]. Nos polímeros eletroativos iônicos a deformação do material é originada pela mobilidade ou difusão dos íons através do polímero quando é aplicado o campo elétrico, com a vantagem de requererem baixas voltagens. Por outro lado, a sua resposta é mais lenta e a força produzida é menor que no caso dos polímeros eletroativos eletrônicos [40].

Nos polímeros eletroativos eletrônicos enquadram–se os polímeros ferroelétricos, piezelétricos e eletroestritivos [40]. Nesses tipos de materiais é a orientação dos momentos dipolares pela aplicação de campos elétricos elevados

que leva a uma alteração da sua forma (efeito piezelétrico inverso), fenômeno esse que pode ser observado em um número reduzido de polímeros que possuem parte de sua estrutura na forma cristalina [41], tais como nylon-11, ácido polilático (PLLA), polifluoreto de vinilideno (PVDF) e, etc. Entre esses polímeros o PVDF e seu, o copolimero P(VDF- TrFE) são os que possuem as melhores propriedades eletroativas sendo, portanto, o polímero de escolha para um número crescente de possíveis aplicações tecnológicas [41].

3.3 Poli(fluoreto de Vinilideno) – PVDF

O poli(fluoreto de vinilideno), também denominado como PVDF, tem sido extensivamente estudado após a descoberta da sua piezeletricidade em 1969, por Kawai [42]. Esse polímero destaca-se em relação aos outros polímeros por ter baixo custo e facilidade de processamento e por apresentar excelentes propriedades elétricas.

O PVDF é um polímero semicristalino no qual o grau de cristalinidade é em torno de 40% à 60%, dependendo do método de obtenção. Ele é um material flexível e de baixa densidade (~1,9 g/cm^3) quando comparado aos materiais cerâmicos [43]. O homopolímero PVDF é formado por unidades repetidas de $(-H_2C-CF_2-)_n$, apresenta peso molecular em torno de 10^5 g/mol o que corresponde à 2000 mil unidades repetidas), temperatura de fusão entre 160 e 190 ºC e temperatura de transição vítrea (T_g) em torno de -35 ºC [43]. Uma característica peculiar do PVDF é o polimorfismo em sua estrutura cristalina, que é decorrente das diferentes conformações que sua cadeia polimérica pode assumir [43]. Esse polímero exibe pelo menos quatro fases cristalinas distintas, conhecidas como α, β, γ e δ, que são diferenciadas pela conformação da ligação C-C ao longo da cadeia principal do polímero. Dessas quatro fases as mais pesquisadas e utilizadas em aplicações tecnológicas são as fases α e β.

3.3.1 A Fase α do PVDF

A fase α (apolar) do PVDF é considerada a mais comum, por ser termodinamicamente estável e ser a mais fácil de ser obtida, pois não necessita de

controle das condições de síntese [44]. Nessa fase, as cadeias organizam-se em uma estrutura conformacional do tipo trans – cis em que os átomos de flúor e hidrogênio estão localizados alternadamente em cada lado da cadeia e o momento de dipolo elétrico resultante está alinhado perpendicularmente à cadeia polimérica, (Figura 13). Entretanto, a cela unitária não apresenta polarização espontânea devido ao empacotamento antiparalelo das duas cadeias que a compõe [43,45].

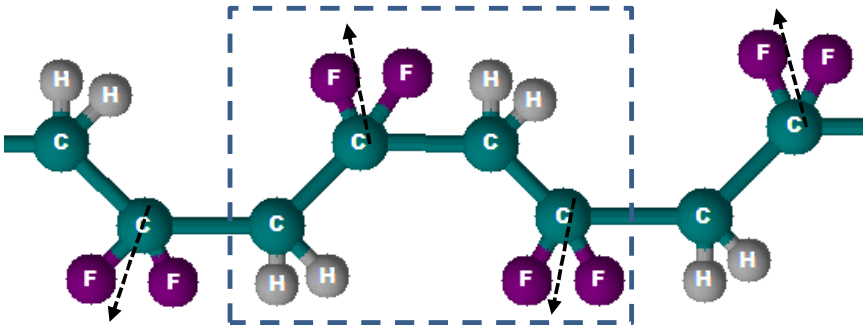

Figura 13 – Fase α apolar do PVDF. Representação esquemática da conformação molecular e da cea unitária.

3.3.2 A Fase β do PVDF

A fase polar β do PVDF é a mais desejável sob o ponto de vista tecnológico para aplicações como sensores, atuadores e transdutores, por apresentar as propriedades piezelétricas e piroelétricas e poder ser formada de diferentes maneiras, especialmente por meio de: estiramento e/ou compressão mecânica da fase α, aplicação de um campo elétrico elevado, evaporação do solvente a temperaturas inferiores a 80 °C [46], e modificação química por meio de copolimerização com trifluoroetileno (TrFE).

As cadeias poliméricas dessa fase apresentam uma conformação planar do tipo zig-zag, com uma pequena deflexão de 7º entre as ligações carbono – flúor. Essa deflexão é devido ao fato de que a soma do raio de Van der Walls dos átomos de flúor (2,7 Å) ultrapassa o parâmetro de rede $c = 2{,}56$ Å da cela unitária [43]. Os átomos de flúor estão posicionados no mesmo lado da cadeia e os átomos de hidrogênio no outro, como ilustrado na Figura 14. Nessa estrutura conformacional o momento de dipolo elétrico resultante é perpendicular à cadeia polimérica [43, 45].

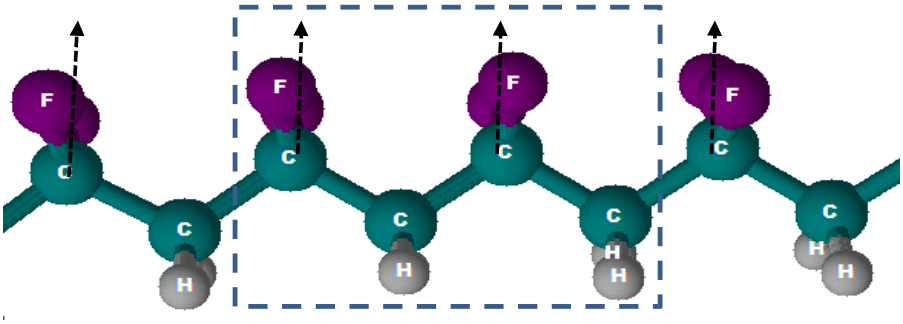

Figura 14 – Fase β do PVDF. Representação esquemática da conformação molecular e da cela unitária.

3.4 *Materiais Compósitos*

De uma maneira geral, pode-se considerar um material compósito como sendo qualquer material multifásico que exiba proporções significativas das propriedades das fases que o constituem, de tal modo que seja obtida uma melhor combinação das propriedades dos constituintes [5]. De acordo com esse princípio de ação combinada melhores combinações de propriedades são criadas por meio da mistura criteriosa de dois ou mais materiais distintos, na escala macroscópica ou microscópica, mas não em nível atômico, produzindo assim um único material com propriedades superiores às dos seus componentes separados [5,47].

Os materiais compósitos geralmente são constituídos por apenas duas fases. Uma dessas fases normalmente é descontínua, rígida, mais resistente e é chamada de reforço, fase dispersa, ou simplesmente carga. A fase mais fraca é contínua e envolve a outra fase é chamada de matriz. No entanto, algumas vezes, devido às interações químicas e/ou outros efeitos de processo, uma fase adicional chamada interfase ocorre entre o reforço e a matriz. As propriedades dos compósitos dependem das fases que o compõe, de suas quantidades relativas e da configuração da fase dispersa (geometria, orientação e distribuição). Um dos parâmetros importantes na preparação de um compósito é a fração volumétrica do reforço. A distribuição do reforço determina a homogeneidade ou uniformidade do compósito. Quanto menos uniforme for a distribuição do reforço mais heterogêneo é o material resultante e maior é a probabilidade de falha nas áreas mais fracas [48,49].

Além disso, quando há sinterização via fase líquida envolvida no processamento dos compósitos, a fração volumétrica do reforço pode causar grandes alterações nas propriedades físicas do compósito. Para certas composições eutéticas, a fase líquida cobre as partículas causando uma rápida densificação a temperaturas mais baixas que às necessárias para a sinterização no estado sólido [50].

A Figura 15 ilustra de forma esquemática as principais classes de materiais compósitos. Nessa figura, alguns exemplos de combinação de duas classes de materiais para a confecção de um material compósito específico são mostrados.

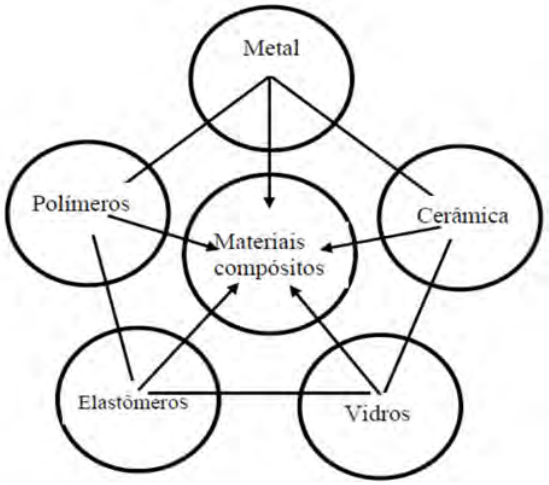

Figura 15 – Diagrama esquemático das classes tradicionais de materiais a partir das quais os compósitos podem ser obtidos [51].

Muitas de nossas tecnologias modernas necessitam cada vez mais de materiais com propriedades incomuns que não são atendidas por cerâmicas, ligas metálicas e materiais poliméricos convencionais. Essa necessidade, que tenta ser sanada pelo desenvolvimento de novos materiais compósitos que apresentem combinações e faixa de propriedades cada vez mais amplas [52]. Neste sentido, inúmeros estudos foram realizados a fim de obter materiais compósitos de matriz metálica (CMM), de matriz cerâmica (CMC) e de matriz intermetálica (CMI).

Os compósitos podem ainda ser classificados de acordo com o formato do reforço utilizado e pela forma como este reforço está disperso na matriz. Clyne e Withers [53] subdividem os reforços utilizados em um compósito em três tipos básicos: monofilamentos, fibras curtas ou whiskers e partículas, Figura 16.

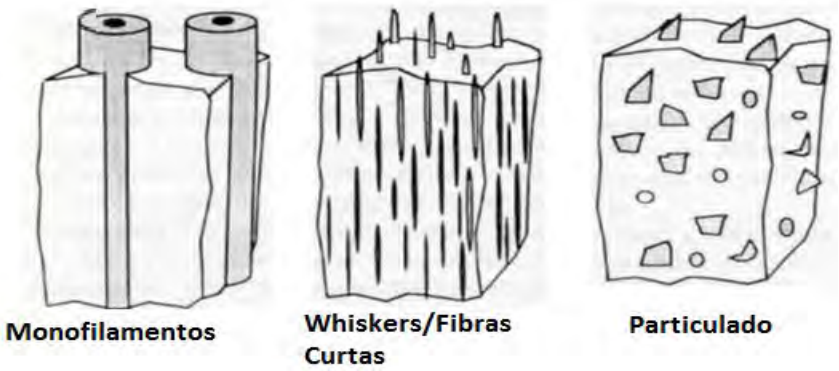

Figura 16 – Imagem ilustrativa dos principais formatos de reforço utilizado em compósitos [53].

3.4.1 Conectividade

No material compósito cada fase pode estar espacialmente conectada em uma, duas ou três dimensões espaciais (*x*, *y* e *z*). Para o caso de duas fases Newnham propôs um modelo com dez combinações possíveis, chamadas de padrões de conectividade, (0-0, 0-1, 0-2, 0-3, 1-1, 1-2, 2-2, 2-3, 3-1, 3-3). O primeiro número representa a fase reforço e o segundo número representa a matriz. Geralmente a conectividade em compósitos é 0-3, no caso de cerâmica/polímero. A matriz polimérica é autoconectada nas três dimensões, enquanto não há contato algum entre as pequenas partículas da cerâmica, que são distribuídas aleatoriamente. Em relação aos demais padrões de conectividade, os compósitos com conectividade 0-3 apresentam algumas vantagens, como baixo custo e facilidade no preparo [54].

Na Figura 17, usando o cubo como modelo explicativo, estão representadas as dez possíveis conectividades para um material compósito difásico.

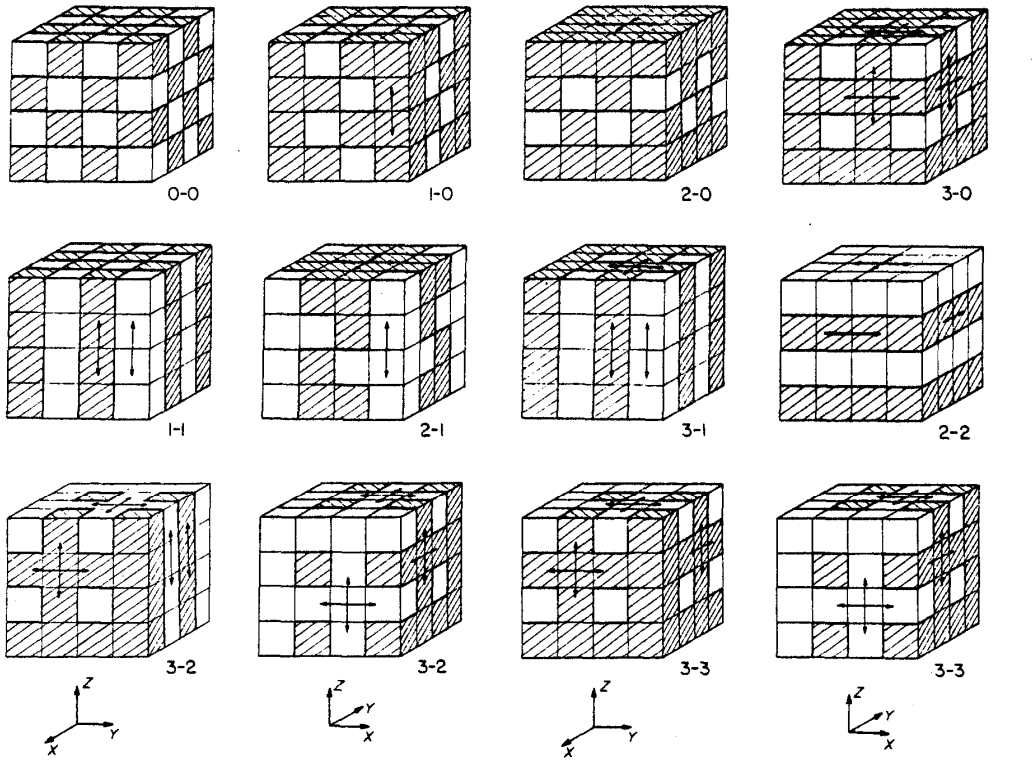

Figura 17 – Representação esquemática dos dez padrões de conectividades possíveis, propostos por Newnham para um material compósito difásico [54].

3.5 Materiais Compósitos com PZT

3.5.1 Materiais Compósitos PVDF-PZT

Com o objetivo de encontrar informações a respeito do que a comunidade científica vem estudando e reportando ao longo dos anos sobre compósitos polímero cerâmica, com características/ propriedades próximas às dos compósitos estudados nesta tese, uma breve revisão bibliográfica é apresentada, iniciando com os compósitos PVDF- PZT.

A Figura 18 ilustra os valores de máxima constante dielétrica (ε'_m), reportados na literatura [55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65], em função da concentração de PZT para compósitos PVDF-PZT. A constante dielétrica aumenta à medida que a quantidade de PZT aumenta. Isso é devido à contribuição de PZT nas propriedades elétricas dos compósitos [66]. Contudo, para a mesma

quantidade de PZT vários pesquisadores reportaram diferentes permissividades. Isso ocorre devido aos diferentes métodos de preparação, polarização, tamanho de grão, etc. Além disso, Segundo Choi et al. [67] a constante dielétrica do compósito aumenta com o aumento dos tamanhos médios de grão do PZT. É importante notar que os valores de ε'_m são muito menores do que os reportados para a cerâmica pura.

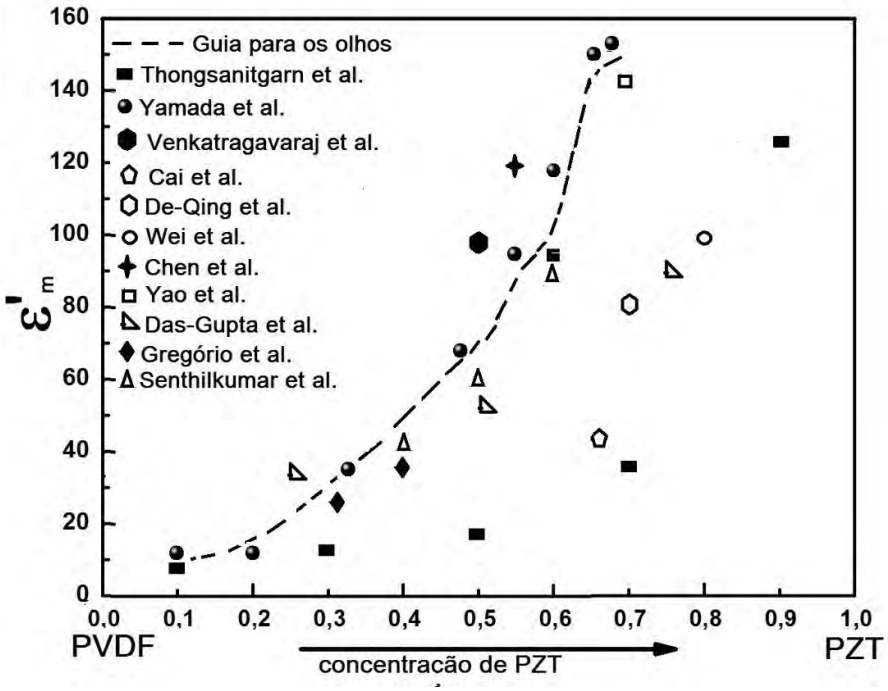

Figura 18 – Comportamento de ε'_m em função da concentração de PZT, para compósitos PVDF-PZT à temperatura ambiente e frequência de 1 kHz. Dados obtidos das referências [55-65].

Quanto às propriedades/parâmetros ferroelétricos, a Figura 19 ilustra os valores reportados na literatura para P_r e E_c, à temperatura ambiente e em função da concentração de PZT [55]. Observa-se que os valores de P_r e E_c diminuem com o aumento da concentração de PZT. Aumentando a quantidade de PZT para 90% ocorre um aumento abrupto das propriedades ferroelétricas. Thongsanitgarn et al. [55] sugerem que para quantidades de PZT menores que 70% o PVDF desempenha um papel significativo no controle do comportamento ferroelétrico, enquanto que para compósitos com 90% PZT, as propriedades ferroelétricas são controladas pela fase cerâmica.

Na Figura 20 são apresentados os valores dos coeficientes de carga piezelétrica (d_{33}) e voltagem piezelétrica (g_{33}), reportados na literatura [55-61, 68, 69], para compósitos PVDF-PZT em função da concentração de PZT. O coeficiente d_{33} aumenta com a concentração de PZT, os valores reportados de Thongsanitgarn et al. [55] são menores do que os valores reportados dos demais autores [56 - 61, 68, 69]. Segundo Thongsanitgarn et al. [55], a provável justificativa para essa diferença é que o campo elétrico e a temperatura aplicados à amostra foram menores do que os usados em outros trabalhos [56-61,68,69].

O coeficiente g_{33}, é proporcional ao coeficiente d_{33}, e inversamente proporcional a constante dielétrica e a permissividade no vácuo (ε_0). O que observamos é que a constante dielétrica aumenta numa razão maior que o coeficiente d_{33} com a quantidade de PZT o que afeta o aumento do coeficiente g_{33}.

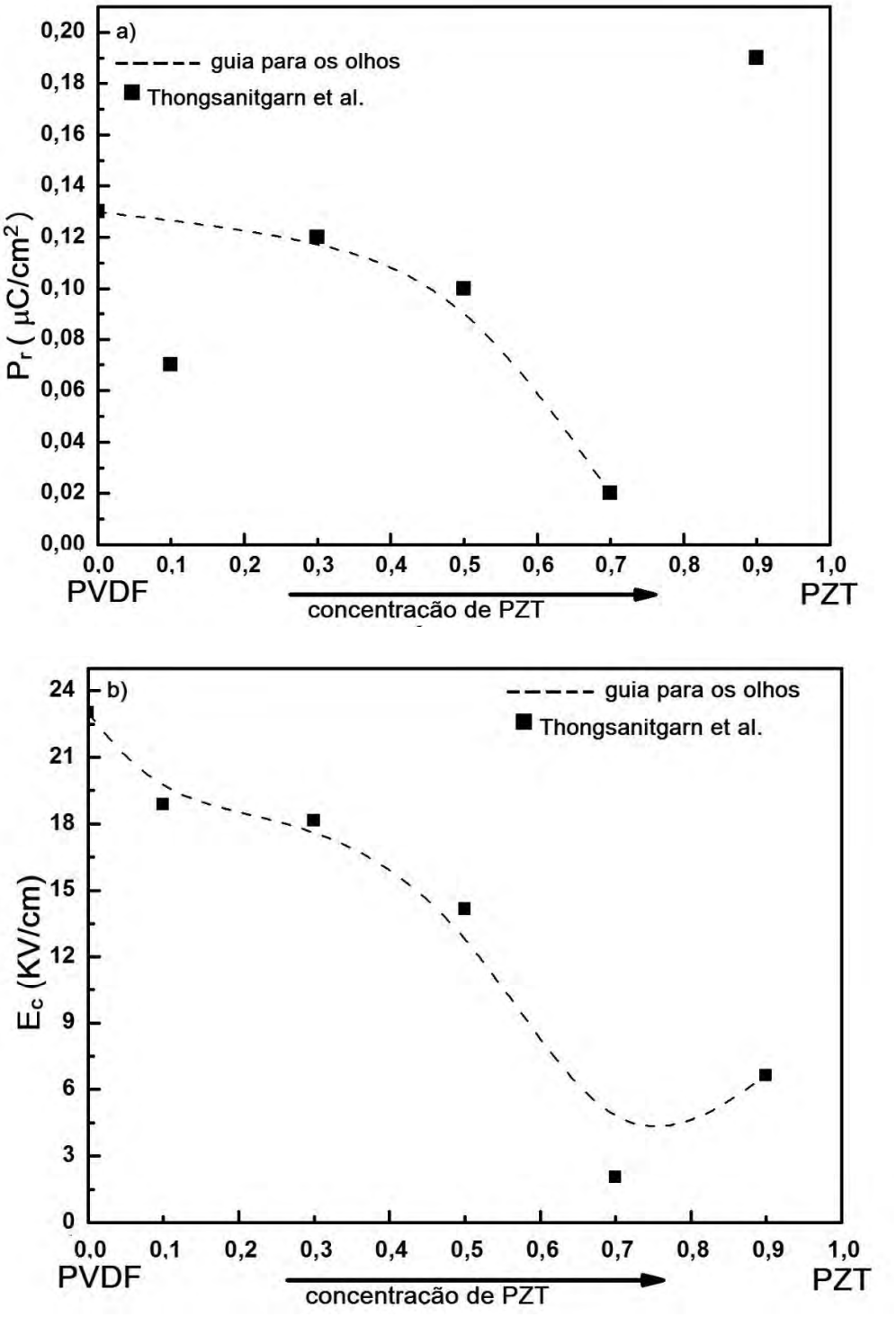

Figura 19 – Comportamento da polarização remanescente (a) e do campo coercitivo (b) em função da concentração de PZT para compósitos PVDF-PZT. Dados obtidos da referência [55].

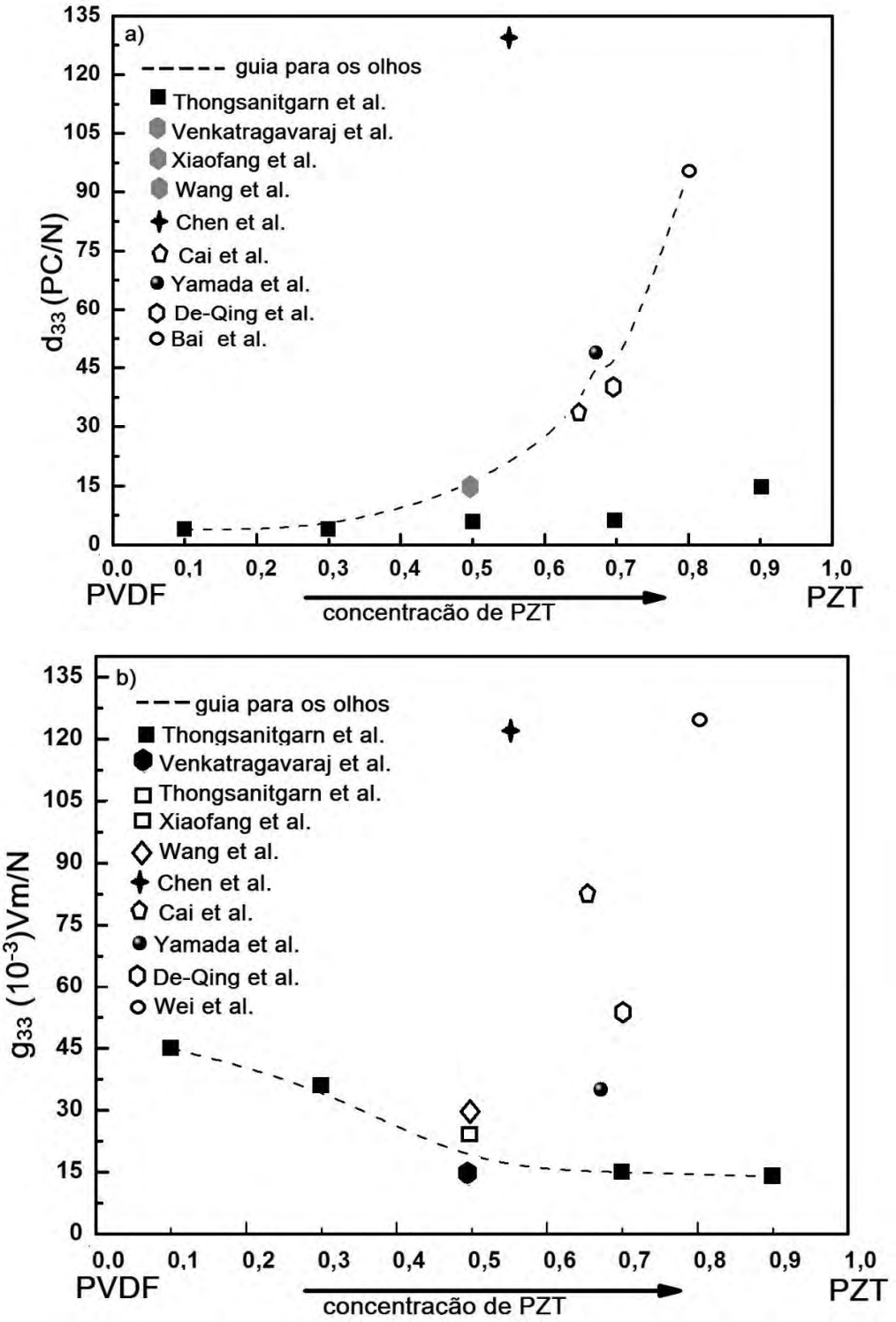

Figura 20– Comportamento dos coeficientes piezelétricos d_{33} e g_{33} à temperatura ambiente e em função da concentração de PZT, para compósitos PVDF- PZT, dados obtidos da literatura [55-61, 68, 69].

Na figura 21 é apresentado a figura de mérito piezelétrica (FOM_{piez}= d_{33} x g_{33}) para os compósitos PVDF – PZT. Observa-se que todos os compósitos exibem boas figuras de mérito, em especial os compósitos PVDF45% – PZT55% e PVDF20% – PZT80% apresentam figura de mérito maiores que a figura de mérito da cerâmica PZT pura ($7{,}51 \times 10^{-12}$ m^2/N).

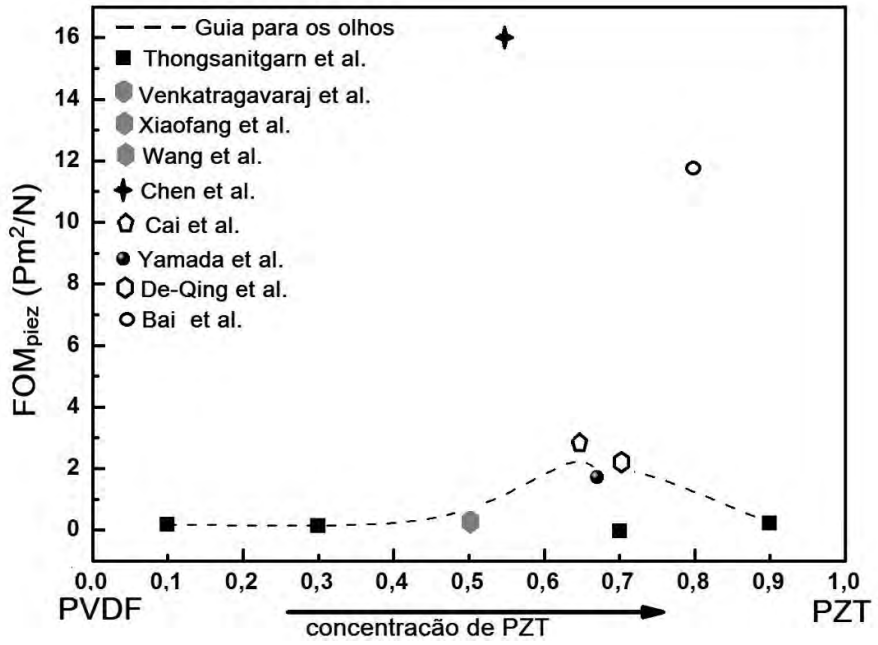

Figura 21– Figura de Mérito Piezelétrica dos compósitos PVDF- PZT à temperatura ambiente em função da concentração de PZT no compósito, dados obtidos da literatura [55-61, 68, 69].

3.5.2 Compósitos P(VDF-TrFE)-PZT

A Figura 22 ilustra os valores de máxima constante dielétrica (ε'_m) em função da concentração de PZT para compósitos *P(VDF-TrFE)-PZT*, reportados na literatura [70, 71, 72, 73, 74]. A constante dielétrica aumenta à medida que a quantidade de PZT aumenta. Para a mesma quantidade de PZT há diferentes valores para a máxima constante dielétrica. Como dito anteriormente, isso ocorre devido aos diferentes métodos de preparação, tamanho de grão, etc [67]. Assim como nos compósitos de PVDF-PZT, os valores de ε'_m dos compósitos P(VDF-TrFE)- PZT são muito menores do que os da cerâmica pura.

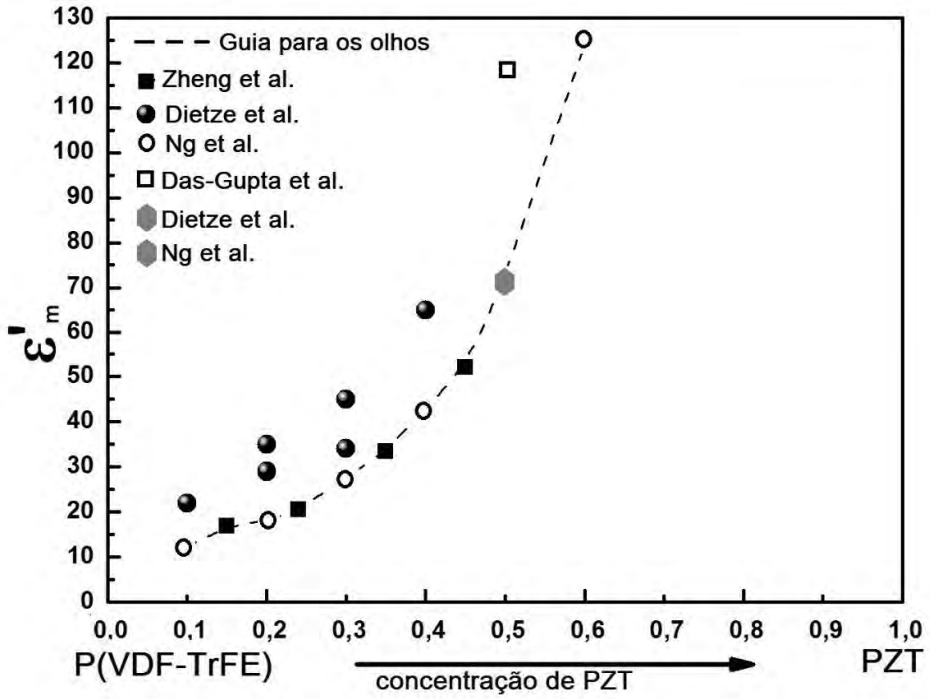

Figura 22 – Comportamento de ε'_m à temperatura ambiente e frequência de 1 kHz em função da concentração de PZT, para os compósitos P(VDF-TrFE)-PZT. Dados obtidos da literatura [70-74].

Na Figura 23 são apresentados os valores dos coeficientes de carga piezelétrica (d_{33}) e voltagem piezelétrica (g_{33}), reportados da literatura [70, 71], em função da concentração de PZT nos compósitos P(VDF-TrFE)-PZT. Sempre há um aumento nos valores dos coeficientes d_{33} e g_{33} com aumento na concentração de PZT na matriz polimérica. No entanto, os valores obtidos por Ng et al. [71] não apresentam uma linearidade, o que segundo os autores se deve ao fato do polímero e da cerâmica serem polarizados em direções opostas [71].

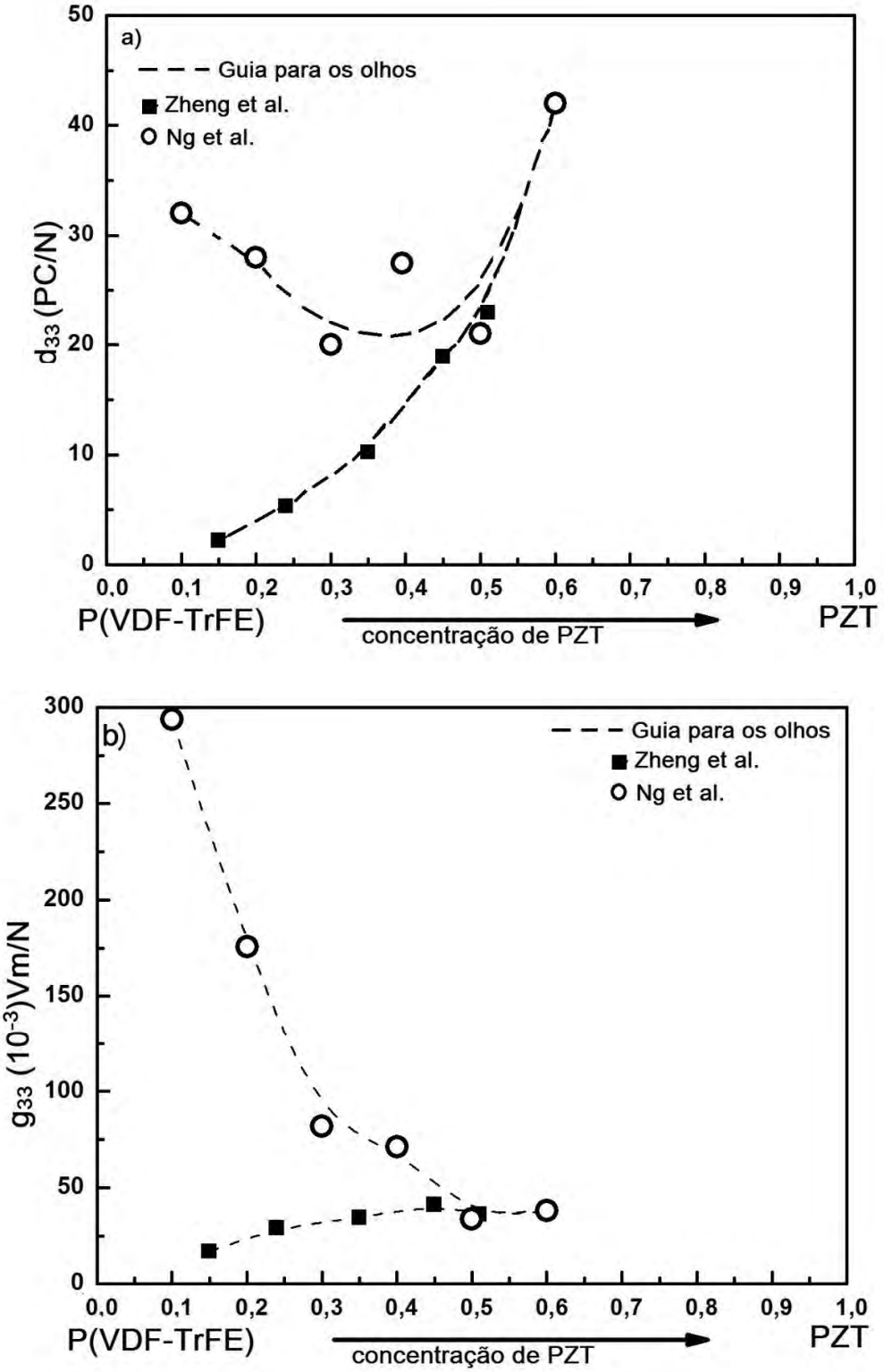

Figura 23– Comportamento dos coeficientes piezelétricos d_{33} e g_{33}, à temperatura ambiente e em função da concentração de PZT, para compósitos P(VDF-TrFE) –PZT. Dados obtidos da literatura [70,71].

Na figura 24 é apresentado a figura de mérito piezelétrica (FOM_{piez}= d_{33} x g_{33}) do compósito P(VDF-TrFE) - PZT. Observa-se que os compósitos exibem valores de figura de mérito semelhantes às dos compósitos PVDF - PZT em especial os valores reportados de Zheng et al. [70].

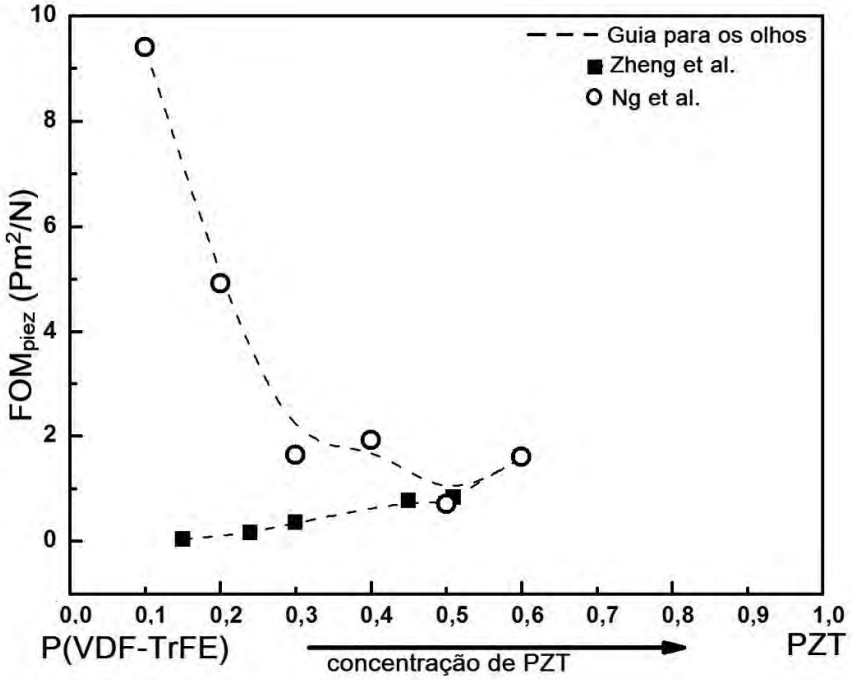

Figura 24– Figura de Mérito Piezelétrica dos compósitos P(VDF-TrFE) - PZT em função da concentração de PZT no compósito, dados obtidos da literatura [70,71].

Vale ressaltar que nessa revisão os compósitos PVDF- PZT e os compósitos P(VDF-TrFE) - PZT foram preparados por diferentes métodos de síntese que não foram discutidos ou mesmo apresentados aqui. O que observamos de maneira geral é que a constante dielétrica, o coeficiente de carga piezelétrica (d_{33}) e o coeficiente de voltagem piezelétrica (g_{33}) aumentam com o aumento da concentração de PZT, com o aumento dos tamanhos médios de grão do PZT, etc.

3.6 Materiais Compósitos Livres de Chumbo

3.6.1 Compósitos PVDF-$BaTiO_3$

Com respeito aos compósitos PVDF-$BaTiO_3$, a comunidade científica vem tentando melhorar sua resposta elétrica estudando: diferentes caminhos de

síntese, diferentes concentrações de material cerâmico, a influência da temperatura de calcinação do $BaTiO_3$, a influência do tamanho médio de partículas e etc. O que reportaram até o momento é que para compósitos com baixa concentração de $BaTiO_3$ (10% em volume de $BaTiO_3$) e menor tamanho médio de partículas (0,1, 0,2, 0,3 μm) a constante dielétrica é maior do que em compósitos feitos com partículas maiores (entre 0,4 e 0,7 μm). Para os compósitos com concentração intermediária (40% em volume de $BaTiO_3$), a permissividade dielétrica é maior para os maiores tamanhos médio de partícula (0,7 μm) [75]. Segundo Dang et al. [75] isso pode ser atribuído ao aumento da constante dielétrica do $BaTiO_3$, que é associado ao aumento da tetragonalidade e à ocorrência de aglomerados no compósito. Esses autores também produziram compósitos ternários nos quais misturaram dois tamanhos de partículas, e observaram que ε' é mais elevado na mesma concentração, do que as respostas nos compósitos feitos com somente um tamanho de partícula. Segundo Dang et al. [75] esse resultado está relacionado com a menor porosidade e uma maior interação dipolo-dipolo nos compósitos ternários.

A Figura 25 ilustra os valores da constante dielétrica (ε'), reportados na literatura [64,75,76, 77], em função da concentração de $BaTiO_3$, para compósitos PVDF-$BaTiO_3$. A constante dielétrica aumenta com o aumento da concentração de $BaTiO_3$, sem haver alteração na natureza da fase cristalina dos compósitos [64], assim como ocorre nos compósitos com PZT. No entanto, para compósitos PVDF-$BaTiO_3$ esse aumento é mais pronunciado, pois a constante dielétrica da cerâmica $BaTiO_3$ é maior [64] nesse intervalo de temperaturas.

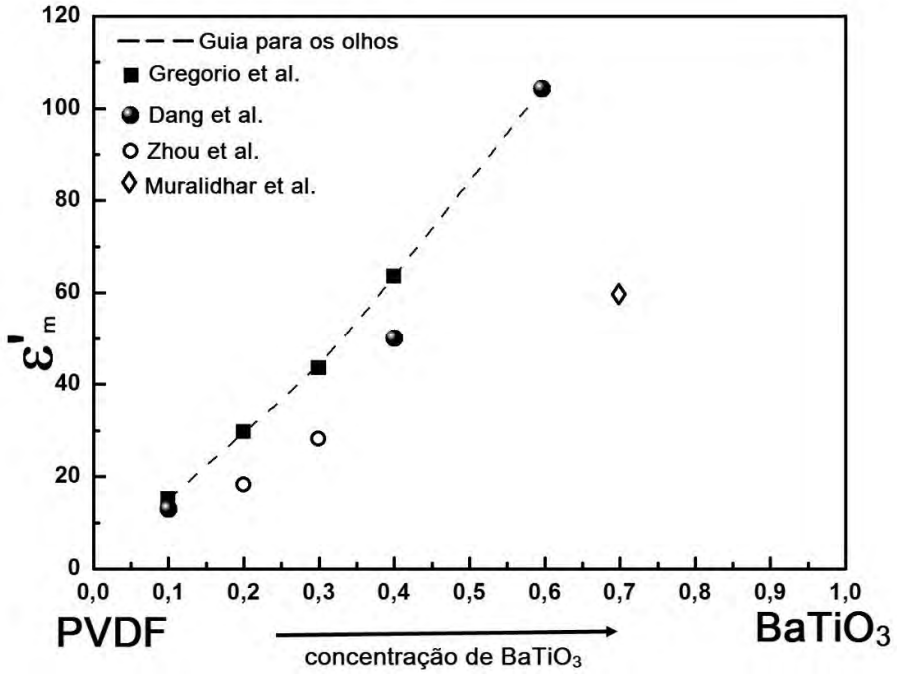

Figura 25 – Comportamento de ε'_m à temperatura ambiente e frequência de 1 kHz em função da concentração de PZT, para os compósitos PVDF-$BaTiO_3$. Dados obtidos da literatura [64,75,76,77].

Quanto aos parâmetros ferroelétricos, Lin et al [78] observaram que em compósitos PVDF-$BaTiO_3$ as áreas das histereses ferroelétricas diminuem com o aumento do tamanho de partícula.

3.6.2 Compósitos PVDF-BTNN1-x/x

Recentemente Santos et al. [79] estudaram o compósito PVDF-BTNN30/70 na razão 1:1. Uma constante dielétrica de 32 foi obtida à temperatura ambiente e frequência de 1 kHz, valor esse que é 3,5 vezes maior do que o valor de ε' do PVDF puro e muito próximo ao valor teórico calculado a partir do modelo de Furukawa [80]. Nesse modelo as partículas esféricas se encontram dispersas num meio contínuo. Além do mais, ambos resultados corroboram com as análises de MEV, nas quais a morfologia esférica da cerâmica ficou retida (Figura 26) no compósito como um indicativo de que a integridade microestrutural das partículas BTNN30/70 foram preservadas durante o processo de consolidação. Além disso, resultados de FTIR confirmaram o íntimo contato entre o polímero e a fase cerâmica do compósito.

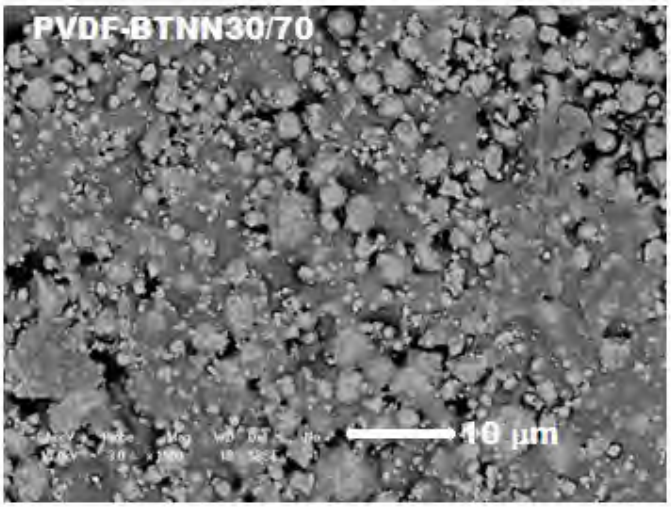

Figura 26 – Micrografia do compósito PVDF-BTNN30/70 [79].

CAPÍTULO 4

4. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

4.1 *Difratometria de Raios-X*

A difratometria de raios-X (DRX) corresponde a uma das principais técnicas empregadas na análise estrutural de materiais cristalinos, pois permite identificação e caracterização desses materiais, além de oferecer informações valiosas sobre os parâmetros do reticulado cristalino, assim como detalhes sobre o tamanho e a orientação dos cristais.

Essas informações são geradas pelo fenômeno físico da difração de raios X que está ilustrado na Figura 27. Nessa figura observa-se que um feixe de raios X monocromático, com comprimento de onda λ, incide sobre um conjunto de planos cristalinos, cuja distância interplanar é d e o ângulo de incidência é θ.

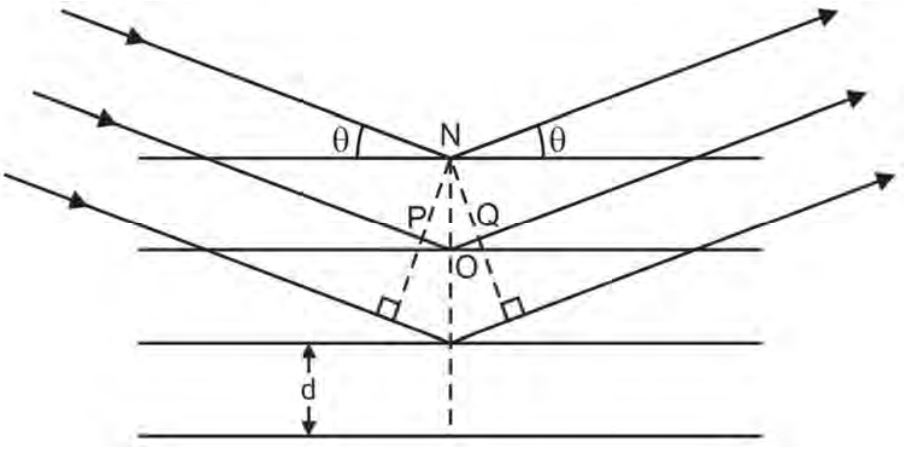

Figura 27 – Feixe de raios - X com comprimento de onda λ incidindo sobre um conjunto de planos cristalinos a um ângulo θ, cuja distância interplanar é d. Figura retirada da referência [81].

Para que os feixes de raios X refletidos por diferentes planos cristalinos apresentem o fenômeno da difração, é necessário que a diferença de caminho ótico percorrido entre os feixes seja um múltiplo inteiro (n) do comprimento de onda (λ) do feixe de raios X incidentes, pois assim haverá interferência construtiva (um feixe de raios X será observado). Por exemplo, o feixe difratado pelo segundo plano de

átomos percorre uma distância (*PO* + *OQ*) a mais do que o feixe difratado pelo primeiro plano de átomos, como se observa na Figura 18, caso contrário, haverá interferência destrutiva, logo não se observará qualquer sinal de raios X.

Matematicamente a condição para que ocorra interferência construtiva é:

$$PO + OQ = n\lambda = 2dsen\,\theta \tag{4.1}$$

sendo:

$n\lambda$ - a diferença de caminho óptico;

d - distância entre os planos;

θ - ângulo de incidência dos raios X.

A equação (4.1) é conhecida como lei de Bragg e os ângulos θ para os quais ocorre difração são chamados ângulos de Bragg.

A Figura 28 ilustra o esquema do funcionamento de um difratômetro de raios X. Os feixes de raios X são gerados pela fonte S, passa pelo colimador e incide na amostra. O feixe difratado passa pelos colimadores e incide no detector de raios-X. 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 raios X é θ o contador rotaciona de igual forma, mas com um ângulo 2θ em relação ao tubo, assegurando assim que o 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 2θ (difratograma) [82]. Surgirão picos quando a condição de difração de Bragg (equação 4.1) for satisfeita por algum conjunto de planos cristalográficos.

Na Figura 29 é apresentado um difratograma típico de um material cristalino, ou seja, um gráfico de intensidade do feixe difratado em função do ângulo de difração. Para identificar os planos cristalinos, ou fases cristalinas dos difratogramas obtidos pela difratometria de raios X são utilizados programas computacionais em que o padrão de difração obtido é comparado com padrões catalogados, como o arquivo *JCPDS* (Joint Committee on Powder Difraction Standards) [81].

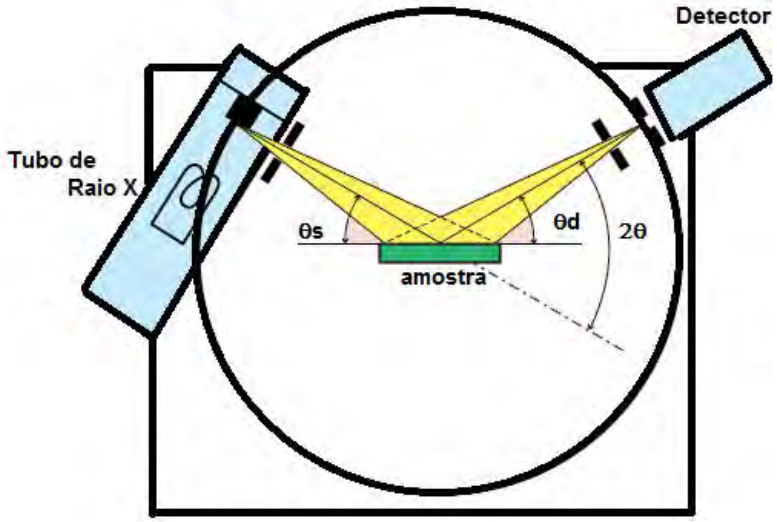

Figura 28 – Esquema de um difratômetro de raios X, adaptado de [82].

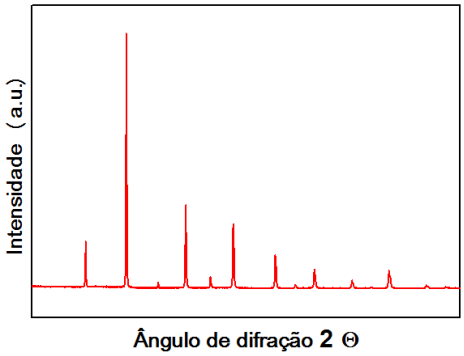

Figura 29 – Espectro de difração de um sólido cristalino.

4.2 *Refinamento Estrutural Rietveld*

O método de refinamento estrutural Rietveld consiste de um modelo matemático utilizado para simular (ou reproduzir) o padrão de difração experimental obtido a partir da incidência de um feixe de raios X sobre um material cristalino. O modelo matemático usa informações prévias da estrutura cristalina do material como grupo espacial, parâmetros de rede, posições atômicas, ocupação de sítio e recria o padrão de difração dessa estrutura com o uso da equação (4.2), que fornece a intensidade de cada reflexão sugerida por Rietveld [83].

$$y_{ci} = s\sum_{K} L_K \left|F_K\right|^2 \phi(2\theta_I - 2\theta_k) P_K A + y_{bi} \qquad (4.2)$$

Sendo:

s – o fator de escala

K – representa os índices de Miller, h k l, para a reflexão de Bragg

L_K – este fator contém os fatores de Lorentz, polarização, e multiplicidade.

F_K – é o fator de estrutura da k-ésima reflexão de Bragg

ϕ – é a função perfil de reflexão

$2\theta_i$ –é o ângulo do i-ésimo ponto no padrão

$2\theta_K$ –é o ângulo de Bragg calculado

P_K – é a função orientação preferencial

A –é o fator de absorção

y_{bi} – é a intensidade da linha de base no i-ésimo passo

Assim, o método Rietveld baseia-se no refinamento ou ajuste dos parâmetros desse padrão simulado por intermédio da equação 4.3, até que esse apresente uma mínima diferença em relação ao padrão de difração experimental. Isso é realizado por meio do método de mínimos quadrados, para minimizar o resíduo S_y [83].

$$S_y = \sum_{i=1}^{n} w_i (I_{\exp} - I_{calc})^2 \qquad (4.3)$$

Sendo:

$I_{\exp}$ – intensidade experimental

I_{cal} – intensidade calculada

$w_i = 1/\sqrt{I_{\exp}}$, ou seja, w_i é o fator “peso” para cada ponto medido, conhecido também como inverso da variância .

Esta expressão é chamada de soma dos quadrados dos desvios e compara numericamente os padrões de difração simulados com os obtidos

experimentalmente. Portanto, quando esse resíduo for mínimo é encontrado o padrão simulado que melhor se ajusta aos pontos do padrão experimental [83].

Porém, a qualidade do "melhor" ajuste atingido irá depender se o modelo proposto é de fato o adequado e se o mínimo de resíduo atingido trata-se de um mínimo global ou simplesmente um mínimo local (falso mínimo). Em vista disso, são necessários critérios numéricos e gráficos que confirmem quantitativamente essa aproximação [83]. Desta forma, vários parâmetros de qualidade de ajuste foram desenvolvidos para análise da qualidade dos refinamentos obtidos para o método Rietveld. Alguns deles estão dispostos nas equações a seguir:

$$R_p = \frac{\sum \left| y_{i_\exp} - y_{i_sim} \right|}{\sum y_{i_\exp}} \tag{4.4}$$

$$R_{wp} = \left\{ \frac{\sum w_i \left(y_{i_\exp} - y_{i_sim} \right)^2}{\sum w_i y^2{}_{i_\exp}} \right\}^{1/2} \tag{4.5}$$

$$R_B = \frac{\sum \left| I_{K_\exp} - I_{K_sim} \right|}{\sum I_{K_\exp}} \tag{4.6}$$

$$R_F = \frac{\sum \left| I^{1/2}_{K_\exp} - I^{1/2}_{K_sim} \right|}{\sum I^{1/2}_{K_\exp}} \tag{4.7}$$

$$R_{EXP} = \left[\frac{(N-P)}{\sum w_i y^2_{i_\exp}} \right]^{1/2} \tag{4.8}$$

$$\chi = \frac{R_{wp}}{R_e} \tag{4.9}$$

sendo:

$I_{K_\exp}$ – a intensidade experimental para a *k*-ésima reflexão de Bragg

I_{K_sim} – a intensidade simulada para a *k*-ésima reflexão de Bragg

$y_{i_\exp}$ – a intensidade experimental para o *i*-ésimo ponto do padrão de difração

y_{i_sim} – a intensidade simulada para o *i*-ésimo ponto do padrão de difração

Os resíduos R_F e R_B são indicadores do ajuste dos parâmetros estruturais, pois as intensidades calculadas estão ligadas ao modelo estrutural, então R_F e R_B indicam a proximidade entre as intensidades das reflexões de Bragg simuladas e experimentais. O resíduo R_p, por sua vez, é um indicador importante da aproximação entre o modelo estrutural calculado e a estrutura real [83]. Já o resíduo $R_{wp,}$ do ponto de vista matemático, é o indicador que melhor representa a aproximação do modelo uma vez que o numerador desse fator é o resíduo S_y do método de mínimos quadrados. Desta forma, R_{wp} é o fator que mais demonstra progresso do refinamento [83]. Esse considera o erro associado a cada valor de intensidade, utilizando o fator de ponderação w_i. O efeito do fator de ponderação é reduzir a contribuição do erro devido ao desajuste na parte superior dos picos. Assim, as regiões mais próximas da borda inferior dos picos devem ter maior peso sobre este valor. Os fatores que mais afetam R_{wp} são a diferença na forma dos picos (como a largura) e a estatística da radiação da linha de base.

Quando R_{wp} alcança o valor abaixo dos 20% e pouco acima do erro esperado R_{EXP}, em geral, $R_{wp} \leq 2 \times R_{EXP,}$ juntamente com valores de R_P um pouco abaixo de R_{WP}, e com R_B e R_F em geral abaixo dos 10%, pode-se concluir que o padrão simulado teve uma aproximação ao padrão experimental aceitável [83], a tal ponto que se toma os valores do padrão simulado como suficientemente próximo dos parâmetros reais da amostra analisada. R_{EXP} é uma estimativa para e erro ideal que pode ser alcançado.

Outro parâmetro a ser levado em conta é a qualidade do ajuste χ. O valor de χ nunca deve ser menor do que 1, no entanto, pode ocorrer quando os erros estatísticos (R_e) são superestimados, ou quando um excesso de parâmetros de ajuste foram introduzidos e, consequentemente, o modelo considerado passa a ajustar os ruídos experimentais. O caso ideal seria para χ bem próximo a 1, mas isso não garante que o modelo considerado está correto, enquanto que valores altos podem ser consequência de dados coletados com muita precisão [83].

Os recursos gráficos também devem ser utilizados como critério de ajuste, verificando a semelhança gráfica entre o padrão de difração simulado e o padrão de difração experimental. As análises gráficas geralmente nos fornecem informações imediatas sobre os erros que o refinamento esteja apresentando, erros

que muitas vezes não são óbvios por meio de análise dos fatores numéricos, Por exemplo, parâmetros de rede, estrutura equivocada, ponto de origem, fator de escala, etc.

4.3 Espectroscopia Vibracional

A espectroscopia estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria. Essas interações são resultados de transições de níveis de energia de átomos ou moléculas que dependem diretamente da energia incidente. Normalmente, para os níveis vibracionais as transições são situadas na região do infravermelho, podendo resultar da absorção da radiação incidente e/ou espalhamento inelástico da radiação emitida [84].

Os dois tipos de espectroscopia vibracional são:

– espectroscopia de absorção: a quantidade de radiação infravermelha absorvida pelo sistema é monitorada em função do comprimento de onda da radiação incidente;

– espectroscopia de espalhamento: um feixe incidente monocromático passa pela amostra e as frequências da radiação espalhadas pela amostra são registradas. A amostra sofre a colisão de um fóton que é espalhado e assim ocorre transferência de energia entre o fóton e a amostra. O espalhamento pode ser elástico, no qual o fóton é espalhado com a mesma energia do fóton incidente (denominado Rayleigh). Ou inelástico, em que o fóton espalhado não tem a mesma energia do fóton (denominado Raman) [85].

Nem todas as vibrações moleculares provocam absorção de energia no infravermelho. A condição para que uma vibração ocorra com absorção de energia no infravermelho é que haja variação do momento de dipolo elétrico da molécula quando a vibração se efetua [85] (Figura 30). Classicamente a ideia é que para que a molécula seja capaz de interagir com o campo eletromagnético da radiação incidente e absorver ou criar um fóton de frequência ν, ela deve possuir, pelo menos transitoriamente, um dipolo oscilante com essa frequência característica. Assim, as vibrações que ocorrem devido à alteração do momento de dipolo, quando os átomos são deslocados uns em relação aos outros, são ditas ativas no infravermelho [85]. Algumas vibrações não modificam o momento de dipolo da

molécula, de modo que não absorvem. Estas vibrações são chamadas inativas no infravermelho.

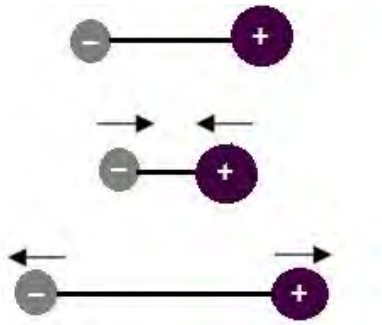

Figura 30 – Mudança do momento de dipolo de uma molécula heteronuclear diatômica.

4.3.1 Vibrações Moleculares

Vibrações moleculares são originadas dos movimentos dos átomos presentes em uma molécula. Essa movimentação gera deformações angulares e alongamentos das ligações químicas, que podem ser decompostas em modos normais de vibração de acordo com níveis de energia específicos de cada modo [84]. As vibrações possíveis dependem do número de graus de liberdade da molécula [84]. Se em um sistema há N átomos livres para se movimentarem nas três dimensões, é dito que o sistema tem 3N graus de liberdade associados à translação. Se, no entanto, esses átomos estão ligados entre si, formando uma molécula, continuarão ainda existindo 3N graus de liberdade, sendo três graus para a translação do centro de massa da molécula e, para uma molécula não linear, três graus para a rotação da mesma em torno dos três eixos, restando, assim, 3N-6 graus de liberdade para as vibrações. Por sua vez, para moléculas lineares não há rotação em torno do eixo internuclear e, consequentemente, tem-se 3N-5 graus de liberdade para as vibrações. Estes graus de liberdade correspondem aos diferentes modos normais de vibração da molécula [85].

Podemos dizer, então, que um modo normal de vibração é aquele em que cada núcleo realiza uma oscilação harmônica simples em torno de sua posição de equilíbrio e os conjuntos de núcleos se movem em fase com a mesma frequência, enquanto o centro de massa da molécula permanece inalterado [84]. Na prática, nem sempre o número de modos normais de vibração corresponde ao número de

bandas observadas no espectro. Isso ocorre devido à existência de vibrações de mesma energia (degenerescência), apresentando a mesma frequência e, consequentemente, a mesma posição no espectro.

As vibrações moleculares podem ser classificadas em vibrações de estiramento e vibrações angulares e podem ser simétricas ou assimétricas. São considerados os movimentos de tesoura, s, para vibrações simétricas e balanço, r, para vibrações assimétricas. As vibrações angulares podem ainda ser classificadas como no plano ou fora do plano molecular. Nesse caso, são considerados os movimentos de abano, w, para vibrações assimétricas e torção, τ, para vibrações simétricas. A Figura 31 representa os diferentes tipos de modos de vibração.

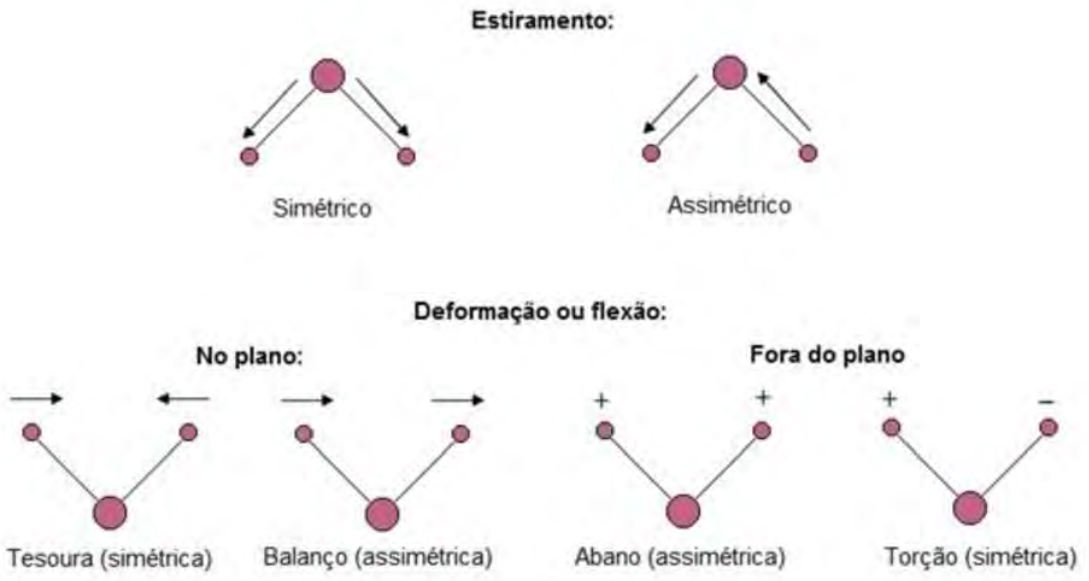

Figura 31 – Modos de vibrações moleculares de estiramento e deformação [86].

4.3.2 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)

O equipamento utilizado nas medidas é o espectrofotômetro de Infravermelho, cujo funcionamento é fundamentado no interferômetro de Michelson. Na Figura 32 é ilustrado um arranjo típico de um espectrofotômetro de infravermelho.

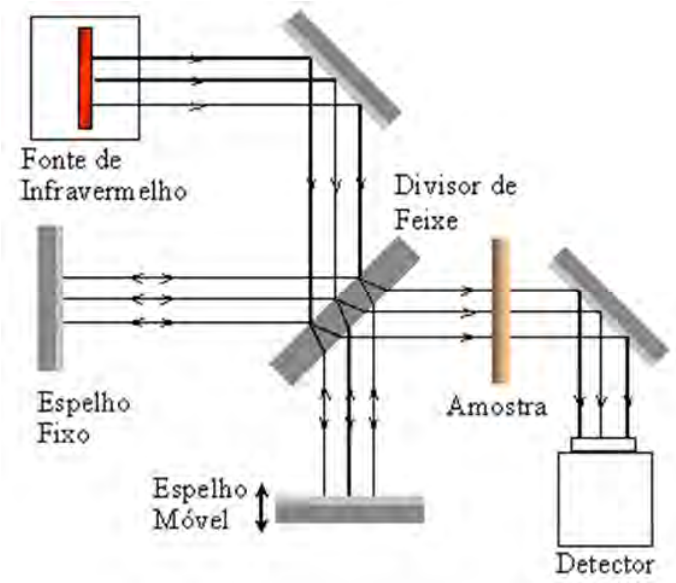

Figura 32 – Arranjo típico de um espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier [87].

O arranjo consiste em uma fonte de radiação no infravermelho, cuja radiação fornecida é colimada por um espelho e direcionada para o divisor de feixes. A radiação é dividida em dois feixes (nomeados de A e B), cada um correspondendo a 50% do original. Os feixes A e B seguem em direção ao espelho fixo e ao espelho móvel, respectivamente, e ambos são refletidos para o divisor de feixes. O espelho móvel cria uma diferença de caminho óptico entre os dois feixes e, quando eles se encontram, podem ocorrem interferências construtivas ou destrutivas. Esse feixe recombinado atravessa a amostra interagindo com a mesma, e é coletado por um detector. Se a posição do espelho móvel é tal que A e B percorrem a mesma distância antes de chegar ao detector então ocorre interferência construtiva e a energia que chega ao detector é máxima. Por outro lado, se a distância percorrida for diferente, então os dois estarão fora de fase e a interferência será destrutiva, a energia que chega ao detector é mínima. O resultado é um conjunto de oscilações construtivas e destrutivas na forma de um gráfico de tempo em função da intensidade do sinal, denominado interferograma. Esse sinal é conduzido a um computador responsável por realizar a transformada de Fourier e convertê-lo em um espectro de infravermelho em função do número de onda.

4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura é caracterizada pela interação da matéria com o feixe de elétrons incidentes, é uma importante técnica na análise microestrutural de materiais. Quando empregada em materiais cerâmicos possibilita a obtenção de informações sobre a morfologia, distribuição de tamanhos de grão, defeitos, porosidade, dentre outras características. Assim a superfície da amostra é varrida por um feixe de elétrons extremamente colimado (cerca de 50 Å de diâmetro), que ao atingir a amostra interage com os átomos presentes na superfície e provoca diferentes sinais na colisão: elétrons secundários, elétrons retroespalhados, elétrons Auger, raio-X característico e produção emergência de luz visível. Esse processo de interação está esquematicamente ilustrado na Figura 33. Desses sinais os de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários e os retroespalhados.

Os elétrons secundários possuem baixa energia e são resultantes de interações inelásticas entre o feixe de elétrons e os átomos que compõem a superfície da amostra. A emissão dos elétrons secundários depende sensivelmente da topografia da superfície da amostra, e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução. Já os elétrons retroespalhados apresentam uma imagem de menor resolução, possuem alta energia, pois são refletidos principalmente por colisões elásticas com a superfície da amostra e fornecem uma imagem que é característica da variação de composição na superfície analisada. Essa variação é vista no contraste de tons de cinza e está relacionada ao número atômico médio da região analisada.

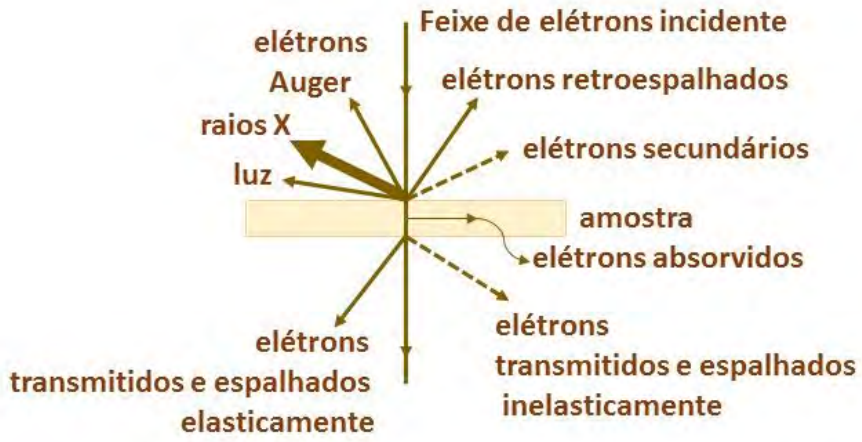

Figura 33 – Processos de interação possíveis durante a incidência de um feixe de elétrons em uma amostra sólida.

4.5 Calorimetria Exploratória Diferencial

A Calorimetria exploratória diferencial (DSC) é uma técnica na qual mede-se, em função da temperatura, a diferença de energia fornecida à substância e a um material de referência, enquanto ambos são submetidos a uma programação controlada de aumento ou diminuição de temperatura [88].

Por meio dessa técnica é possível investigar alterações físicas ou químicas em uma amostra, tais como transições de fase (fusão ebulição, sublimação, congelação, inversões de estruturas cristalinas) ou reações de desidratação, de dissociação, de decomposição, de óxido-redução, etc, quando essa amostra é submetida variação de temperatura, com consequente troca de calor com o meio. Em geral, transições de fase, desidratações, reduções e certas reações de decomposição produzem sinais de efeitos endotérmicos, enquanto que cristalizações, oxidações e algumas reações de decomposição produzem sinais de efeitos exotérmicos [88].

Nessa técnica, a amostra e o material de referência são dispostos sobre uma placa condutora e ambos são aquecidos pela mesma fonte de calor. Assim a cada reação um fluxo de calor é estabelecido entre a amostra e a referência por meio da placa condutora, e fazendo a leitura dos sensores térmicos posicionados próximos a amostra e a referência, obtém-se um sinal proporcional à diferença de capacidade térmica entre elas [88].

A curva obtida é o registro do fluxo de calor, dH/dt em função da temperatura. A Figura 34 ilustra uma curva de DSC típica, em que três tipos básicos de transformações podem ser detectados: transformações endotérmicas, exotérmicas e transições de fase de segunda ordem [89].

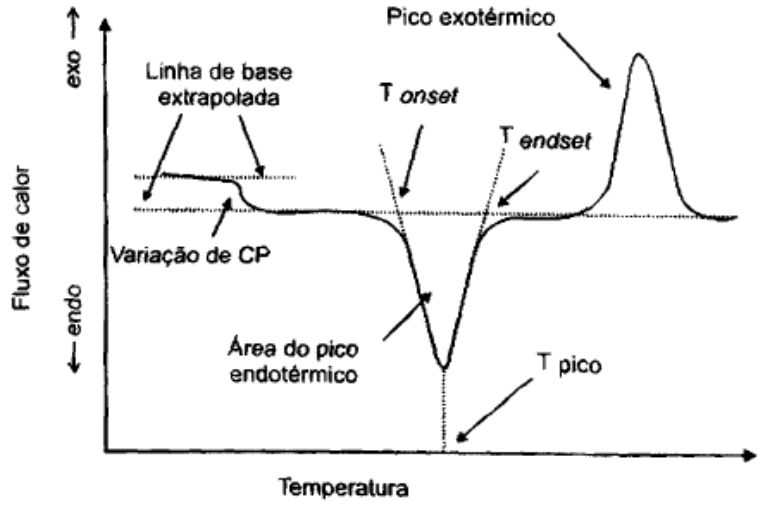

Figura 34 – Apresentação de uma curva de DSC [89].

De posse desse tipo de curva de DSC é possível determinar: temperaturas de transição vítreas, temperaturas de cristalização, temperaturas de fusão, calores específicos, calores de fusão, calores de cristalização e calores de reação [90].

A seguir será descrito somente o método de determinação do calor específico, que é de interesse deste trabalho.

O calor específico, c, é definido como sendo a quantidade de calor necessária para elevar de um grau (Kelvin ou °C) a temperatura de um grama de dado material (unidade de c=cal/°C g).

A norma ASTM E 1269-01 descreve os procedimentos para sua determinação por DSC. O princípio baseia-se na comparação da diferença entre o fluxo térmico das curvas obtidas com cadinho vazio, cadinho com amostra e cadinho com material padrão (α-alumina, safira, n-heptano, etc.), empregando-se sempre um cadinho vazio como referência na célula de DSC [89]. O calor específico pode, então, ser escrito como:

$$Cp_a = Cp_s . \frac{y_a}{y_s} . \frac{m_s}{m_a} \quad (4.10)$$

Sendo:

Cp_a – o calor específico à temperatura T;

Cp_s – o calor específico do material padrão, à temperatura T;

y_a – diferença, à temperatura T, entre fluxo térmico medido na curva DSC da amostra e o medido na curva DSC obtida com cadinho vazio;

y_s – diferença, à temperatura T, entre fluxo térmico medido na curva DSC do material padrão e o medido na curva DSC feita com cadinho vazio;

m_a – massa da amostra;

m_s – massa do material padrão.

4.6 Espectroscopia de Impedância

A Espectroscopia de Impedância é uma ferramenta de caracterização elétrica que permite obter importantes informações acerca do caráter elétrico de uma ampla variedade de materiais e dispositivos, e explora a dependência entre a resposta de um sistema quando estimulado por um sinal cuja frequência é variada dentro de um determinado intervalo, com a posterior análise dessa resposta.

A técnica consiste em submeter o material a ser analisado (amostra) a um potencial elétrico externo alternado de pequena amplitude, $V^*(t) = V_0 e^{-i\omega t}$, com frequência angular variável, $\omega = 2\pi f$ .O material, por sua vez, responde a esse estímulo com uma corrente elétrica alternada, $I^*(t) = I_0 e^{i(\omega t + \varphi)}$, sendo φ o ângulo de fase entre a tensão aplicada e a corrente elétrica. Dessa forma, os resultados obtidos podem ser relacionados com as propriedades dielétricas, efeitos de polarização, defeitos, microestrutura e condutividade em sólidos, por meio de formalismos complexos, a saber:

– Impedância, Z*: é um conceito mais geral que resistência elétrica, por levar em conta a defasagem entre o estímulo e a resposta do sistema, podendo ser definida como a razão:

$$Z^*(\omega) = \frac{V^*(\omega)}{I^*(\omega)} = \frac{V_0 e^{-i\omega t}}{I_0 e^{i(\omega t+\varphi)}} = |Z| e^{i\varphi} \tag{4.11}$$

com $Z = \frac{V_0}{I_0}$

– Admitância, Y*: é a primeira quantidade complexa que se relaciona com impedância complexa, Z*, e é definida como sendo seu inverso, ou seja:

$$Y^* = \frac{1}{Z^*} \tag{4.12}$$

Ao considerar a amostra como um circuito *RC* paralelo, a admitância complexa pode ser expressa como:

$$Y^* = \frac{1}{R} + i\omega C = G + iB \tag{4.13}$$

sendo *G* a condutância e *B* a susceptância.

– Permissividade elétrica, ε*: quando o campo elétrico que polariza o material é aplicado em modo alternado (ac), os dipolos elétricos não são capazes de seguir instantaneamente a oscilação do campo. O campo oscilante aplicado sobre a amostra e a reorientação dos dipolos elétricos do material ficam defasados, originando uma dissipação de energia. Tal efeito é chamado relaxação dielétrica, e a grandeza que quantifica este fenômeno é a permissividade dielétrica complexa, expressa como:

$$\varepsilon^* = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega) \tag{4.14}$$

sendo que a parte real ε' é a permissividade relativa, e a parte imaginária ε″ é o fator de dissipação dielétrica do material. A dissipação de energia, pode ser descrita pela expressão:

$$tg\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \tag{4.15}$$

Ao considerar a amostra como um circuito *RC* paralelo as partes real e imaginária da constante dielétrica podem ser expressas por:

$$\varepsilon' = \frac{Bd}{\omega A \varepsilon_0} \text{ e } \varepsilon'' = \frac{Gd}{\omega A \varepsilon_0} \tag{4.16}$$

4.7 Efeito Piroelétrico ou Corrente de Despolarização Termicamente Estimulada (TSDC)

Alguns materiais possuem um eixo, na rede cristalina, ao longo do qual existe um momento de dipolo elétrico permanente. A presença desses momentos implica que as superfícies perpendiculares ao eixo deveriam estar eletricamente carregadas. Contudo, a presença dessa carga não pode ser observada, pois ela se neutraliza devido a interações com cargas livres, como representado na Figura 35 [91].

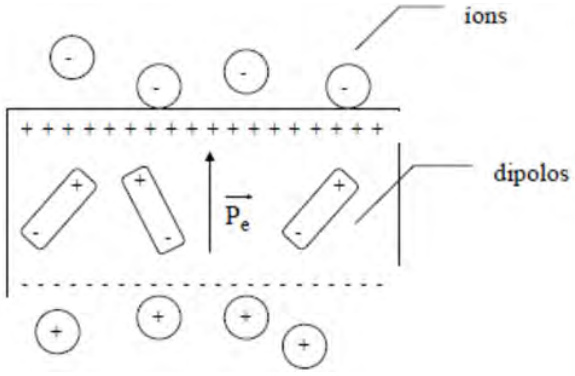

Figura 35 – Cargas livres atraídas pelas cargas superficiais [91].

Submetendo esses materiais a uma variação de temperatura as posições dos átomos na estrutura cristalina são ligeiramente modificadas provocando mudanças na polarização espontânea do material e, consequentemente, levando ao aparecimento de um potencial elétrico temporário que depende da taxa de aquecimento/resfriamento. Portanto, a piroeletricidade depende somente da variação da polarização (P_s) com relação a temperatura (T). Assim o coeficiente piroelétrico (p) pode ser expresso como:

$$p = \left(\frac{\partial P_S}{\partial T} \right)_E \tag{4.17}$$

A corrente de despolarização do material nos permite obter a medida do coeficiente piroelétrico, que trata da relação entre a variação da polarização elétrica e a variação da temperatura. A equação (4.18) permite determinar o coeficiente piroelétrico em função da corrente piroelétrica, na forma:

$$p = \frac{dP_s}{dT} = \frac{d(Q/A)}{dT} = \frac{1}{A}\frac{dQ}{dT} = \frac{1}{A}\frac{dQ/dt}{dT/dt} = \frac{1}{A}\frac{i}{\frac{dT}{dt}} \tag{4.18}$$

Em que: A é a área dos eletrodos, i é a corrente piroelétrica e dT/dt é a taxa de aquecimento.

A partir do coeficiente piroelétrico pode-se definir diferentes figuras de mérito para avaliar as possibilidades do material ser usado como elemento piroelétrico em dispositivos piroelétricos [92]. Algumas delas são listadas a seguir:

Para sensor piroelétrico:

$$FOM_P = \frac{p}{\varepsilon} \tag{4.19}$$

Para detector de pulso rápido

$$FOM_i = \frac{p}{\rho c_p} \tag{4.20}$$

Para detector de área grande

$$FOM_V = \frac{p}{\rho c_p \varepsilon_r \varepsilon_0} \tag{4.21}$$

Para detector de ponto piroelétrico

$$FOM_D = \frac{p}{\rho c_p \sqrt{\varepsilon_r \varepsilon_0 \tan\delta}} \tag{4.22}$$

Sendo p – coeficiente piroelétrico, ρ – densidade, c_p – calor específico a pressão constante, ε_r – permissividade elétrica, ε_0 – permissividade elétrica no vácuo e $\tan\delta$ – perda dielétrica.

CAPÍTULO 5

5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

5.1 *Preparações de Amostras*

A solução sólida titanato niobato de bário e sódio, nas composições $Ba_{0.3}Na_{0.7}Ti_{0.3}Nb_{0.7}O_3$ (BTNN30/70) e $Ba_{0.2}Na_{0.8}Ti_{0.2}Nb_{0.8}O_3$ (BTNN20/80), foi obtida a partir dos precursores carbonato de bário $(BaCO_3)$, carbonato de sódio (Na_2CO_3), óxido de titânio (TiO_2) e óxido de nióbio (Nb_2O_5), com marcas e purezas especificadas na Tabela 03. As composições estequiométricas foram pesados individualmente, em uma balança analítica *Shimadzu AUW220D*. No entanto, como reportado em estudos anteriores [93], foi necessário acrescentar 11 % a mais de Na_2CO_3 devido à alta volatilidade desse carbonato, nas temperaturas usadas na síntese.

Tabela 01 – Pureza e marca dos precursores utilizados na preparação da cerâmica.

Precursor	Fabricante	Pureza (%at.)
$BaCO_3$	Alfa Aesar	99.9%
Na_2CO_3	Vetec	99%
TiO_2	Alfa Aesar	99.8%
Nb_2O_5	Alfa Aesar	99.9%

5.1.1 Moagem em Altas Energias (MAE)

Para a MAE utilizou-se um moinho planetário de bolas *Retsch PM 100* do Grupo de Desenvolvimento e Inovação em Dispositivos Multifuncionais (GDDM/UEM). O vaso de moagem e as esferas (10 mm cada) usadas foram de aço carbono endurecido VC-131. Porém, em relação ao trabalho reportado em [93] novos parâmetros de moagem foram definidos, ou seja: tempo de moagem de 3 h,

velocidade de 300 RPM (32 rad.s^{-1}) e razão massa de amostra/massa de esferas de 1:12. A moagem ocorreu em atmosfera livre (ao ar).

5.1.2 Tratamento Térmico - Calcinação

Após o processo de MAE, realizou-se a calcinação do pó cerâmico em forno tubular no qual o material permaneceu durante uma hora a 1180 ºC em atmosfera de oxigênio. A taxa de aquecimento foi de 5 ºC/min e o resfriamento ocorreu por inercia térmica. Posteriormente, a desaglomeração do pó calcinado foi realizada manualmente em almofariz de Ágata. Objetivando selecionar partículas com tamanhos homogêneos, o pó foi peneirado em peneira granulométrica de 100 mesh.

5.1.3 Remoagem em Altas Energias

Após a verificação da ausência de fases espúrias na amostra calcinada à 1180ºC iniciou-se o processo de remoagem da mesma. Os critérios empregados foram moagem a 300 rpm com esferas de 5 mm de aço carbono endurecido VC-131, razão massa de amostra: massa de esfera 1:30 e o tempo de moagem variou de zero a 24 horas.

5.1.4 Micromoagem

Com o propósito de reduzir ainda mais o tamanho das partículas, o melhor pó obtido na remoagem foi submetido à 24 ou 48 horas de micromoagem. Nesse processo foram utilizados um moinho de rolos e um recipiente plástico de polietileno cilíndrico com volume de 100 ml e esferas de zircônia de 0,5 mm de diâmetro. A velocidade adotada foi de 25 RPM e a razão massa de amostra/ massa de esferas foi de 1:30. A micromoagem ocorreu em meio líquido (Álcool Isopropílico) com um volume preenchido de cerca de 1/4 do volume do recipiente. Após a micromoagem a amostra foi separada das esferas e secada em estufa por aproximadamente 36 horas a 70 °C.

5.1.5 Difratometria de Raios X

Os difratogramas de raios X foram obtidos no Grupo de Desenvolvimento e Inovação em Dispositivos Multifuncionais (GDDM/UEM) utilizando um difratômetro Shimadzu XRD-7000, com radiação K_α do Cobre (λ = 1,54439 Å). Para identificação de fases foram feitas medidas no modo continuo, com velocidade de varredura de 2 graus/min, no intervalo de 2θ de 10º a 110º à temperatura ambiente. Para os refinamentos estruturais Rietveld, as medidas foram conduzidas no modo tempo fixo, com passo de 0,01 graus/min, e 1,5 segundos de interação por ponto, no intervalo 2θ de 10º a 110º e à temperatura ambiente.

5.1.6 Espectroscopia no Infravermelho

A espectroscopia no infravermelho foi realizada em um espectrofotômetro Bruker Vetex 70V, no intervalo de 400 a 4000 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1}. O método de medida utilizado foi a transmitância através de pastilha de KBr (brometo de potássio). Para isso, o pó do material analisado foi diluído em pó de KBr na proporção de 2 mg de material para 198 mg de KBr e, em seguida, compactado. O espectro foi obtido da diferença entre o espectro da mistura (amostra+KBr) e o espectro do KBr. Cada espectro corresponde a uma média de 128 espectros coletados.

5.1.7 Conformação Uniaxial e Prensagem Isostática

As amostras foram conformadas uniaxialmente no formato de discos com 10 mm de diâmetro e aproximadamente 1,0 mm de espessura. Na sequência os corpos cerâmicos foram prensados isostaticamente a 148 MPa por 30 min.

5.1.8 Tratamento Térmico – Sinterização

Os discos foram sinterizados em forno tubular durante uma hora a 1250 ºC em atmosfera de oxigênio. A taxa de aquecimento foi de 5 ºC/min e o resfriamento ocorreu por inercia térmica. Um detalhado estudo dos processos de síntese desses materiais pode ser encontrado em trabalhos anteriores [

5.1.9 Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias de todo trabalho, foram feitas no microscópio eletrônico de varredura FEI, modelo Quanta 250, do Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa - COMCAP, UEM. Para isso os pós cerâmicos foram diluídos em álcool isopropílico e sonicados por 4 minutos em um sonificador. Em seguida a solução foi pipetada e colocada em um porta-amostras e, após a evaporação do álcool depositou-se uma fina camada de ouro (pelo método de "Sputtering") sobre a amostra.

Para as amostras cerâmicas, como o intuito de revelar os contornos de grão foi feito um polimento de superfície, seguido de um ataque térmico na temperatura de sinterização da amostra. Em seguida depositou-se uma fina camada de ouro (pelo método de "Sputtering") sobre a superfície polida.

5.1.10 Refinamento Estrutural Rietveld

As análises estruturais conduzidas pelo método Rietveld foram feitas utilizando o software Fullprof, na versão de julho/2016, (o software possui código livre, e encontra-se disponível no site (http://www.ill.eu/sites/fullprof)). Para a forma do pico foi empregada a função Pseudo-Voigt, e para o refinamento do background foi utilizado o método dos mínimos quadrados via polinômios de Legendre.

A Sequência de ajuste dos parâmetros utilizados no refinamento foi:

1. Fator de Escala
2. Coeficientes de Background
3. Deslocamento do ponto Zero (2θ – Zero)
4. Parâmetros de rede (a,b,c)
5. Parâmetros da função de perfil do pico (Shape)
6. Largura a meia altura dos picos por meio dos parâmetros (U,V e W)
7. Strain
8. Assimetria
9. Parâmetro Z das posições atômicas
10. Ocupação dos sítios de bário, titânio, nióbio, sódio e oxigênio
11. Parâmetro térmico de deslocamento isotrópico (Biso)

5.2 *Técnicas de Caracterização Elétrica*

5.2.1 Caracterização Dielétrica

Para a realização das caracterizações dielétricas, as amostras (com espessura de 1 mm) foram submetidas ao processo de deposição de finas camadas de ouro sobre as superfícies, utilizando a técnica de "sputtering", de forma a se comportarem semelhantes a capacitores de placas paralelas. As curvas das permissividades elétricas real e imaginária, em função da temperatura e frequência, foram obtidas com o auxílio de uma ponte RLC (Precision LCR-Meter Agilent E4980A) acoplada a um criostato (Janis CCS-400H/204), e um controlador de temperaturas (Lake Shore 331T), que fez o controle do aquecimento/resfriamento da amostra (com taxas de 2, 4 e 6 K/min). As medidas foram realizadas em um intervalo de varredura de frequências de 20 Hz à 2 MHz.

5.2.2 Caracterização Piroelétrica

Para a realização das medidas piroelétricas, foi utilizado um criostato JANIS CCS-400H/204, uma fonte DC HP 4140B pA Meter, um controlador de temperaturas Lake Shore 331T e um eletrômetro Keithley, modelo 6514.

A técnica consiste na medida da corrente elétrica que resulta da despolarização do material previamente polarizado pelo procedimento descrito a seguir:

1. O material é colocado entre dois eletrodos, criando assim um capacitor plano de placas paralelas;

2. em seguida o material é conduzido a uma temperatura de polarização T_p e um campo elétrico estático de intensidade , E_p, é aplicado na amostra durante um certo tempo de polarização, t_p. O tempo t_p deve ser suficientemente longo para que os dipolos com tempos de relaxação

$\tau(T_p) << t_p$ se orientem preferencialmente na direção do campo e a polarização atinja o valor de equilíbrio, P_0;

3. após a polarização o material é esfriado, sob a ação do campo elétrico, até uma temperatura, T_0, inferior à temperatura de polarização, T_p, com o campo elétrico ainda aplicado. Nessas condições, os defeitos com característica de dipolos elétricos se comportam como se estivessem com sua orientação fixa, isto é, a energia térmica não é grande o suficiente para desorientar esses dipolos mesmo depois de removido o campo elétrico;

4. atingido a temperatura T_0, o campo elétrico é removido, e a amostra é colocada em curto-circuito, para que sofra uma despolarização inicial na qual são eliminadas as correntes elétricas transientes;

5. então conecta-se um eletrômetro ao material polarizado, e este é aquecido a uma taxa constante entre T_0 e uma temperatura final $T_f > T_p$. Durante o aquecimento do material a polarização "congelada" vai sendo "destruída" gradualmente, e a corrente de despolarização, i(t), é detectada/medida.

Nesse trabalho, diferentes condições de polarização (tempo, campo elétrico, temperatura) foram testadas para otimizar a resposta piroelétrica e estão listadas na Tabela 02

Tabela 02 – Condições de polarização testadas para otimizar a resposta piroelétrica.

Condição	Campo elétrico (E_p)	Tempo de polarização (t_p)	Temperatura de polarização (T_p)
1	3,0 kV/cm	20 min	60-300 K
2	0,8-3,5 kV/cm	20 min	160 K
3	0,8 Kv	20 min- 12h	160 K

Por fim apresentamos um fluxograma com as técnicas de preparação e caracterização empregadas na cerâmica BTNN(1-x)/x com 0,7≤ x≤ 0,8, Figura 36:

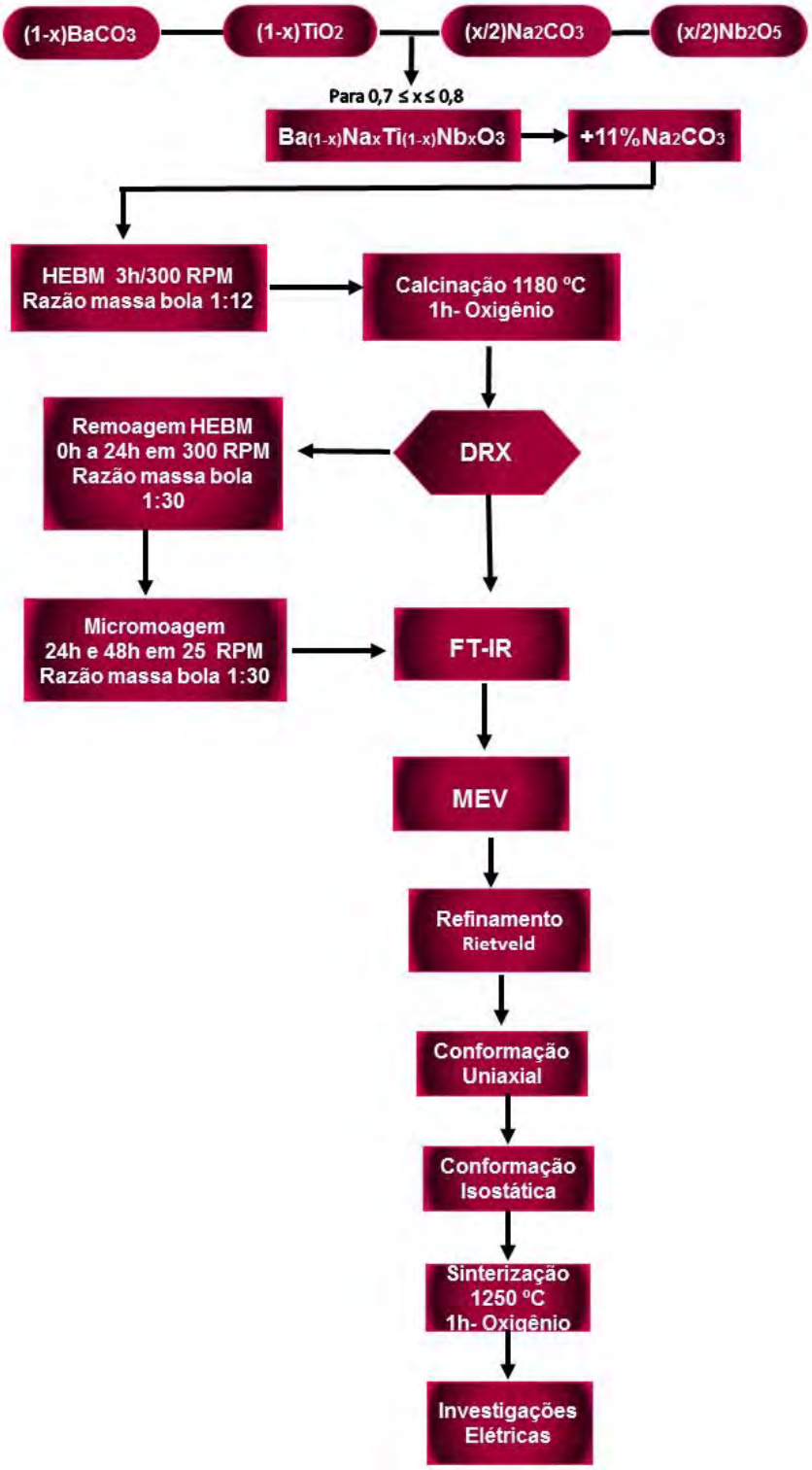

Figura 36 – Fluxograma contendo todos os passos de processamento e caracterização das amostras cerâmicas, BTNN30/70 e BTNN20/80.

5.3 *Preparação dos Compósitos*

Os compósitos foram obtidos a partir da mistura de pós monofásicos de BTNN com o polímero PVDF, também na forma de pó.

A quantidade de cada material foi determinada pela expressão 5.1:

$$m_c = m_p \frac{\rho_c}{\rho_p}\left(\frac{\varphi_c}{1-\varphi_c}\right) \qquad (5.1)$$

sendo m a massa, ρ a densidade volumétrica e φ a porcentagem de material. Os subscritos c e p representam, respectivamente, cerâmica e polímero. Para obter a massa de polímero a partir da expressão (5.1) a massa de cerâmica foi fixada para cada pastilha e as concentrações foram de 30% e 70% em volume de cerâmica. Após a determinação da massa de polímero adequada os dois materiais foram misturados de diferentes maneiras, buscando uma melhor homogeneização.

Alguns dos procedimentos foram:

1) Os dois materiais foram misturados em um almofariz de ágata, em seguida foram colocados em um recipiente plástico de polietileno, cilíndrico e com volume de 100 ml, e levados ao moinho de rolos na velocidade de 25 RPM por 2 horas.

2) Os dois materiais foram colocados em um recipiente de polietileno, cilíndrico e com volume de 100 ml, em meio líquido (Álcool Isopropílico) com cilindros de zircônia de 7 mm na razão de 1:30 e levados ao moinho de rolos na velocidade de 25 RPM por 12 horas. Após a moagem a amostra foi separada das esferas e secada em estufa por aproximadamente 36 horas a 65 °C.

3) O pó calcinado foi dispersado na solução de PVDF em álcool isopropílico como diluente, ficou sobre agitação por duas horas e em seguida o solvente foi evaporado à temperatura de 65 ºC.

Com os materiais devidamente misturados, a mistura foi conformada em discos com 10 mm de diâmetro e aproximadamente 1 mm de espessura. As pastilhas obtidas foram aquecidas a temperatura de conformação de 170 ºC. A taxa de aquecimento foi 5 ºC/min permanecendo nesta temperatura por 1 hora.

Em seguida foram realizadas as seguintes caracterizações:

1) Espectroscopia no Infravermelho nos compósitos macerados, procedimento da técnica descrito na seção 5.1.6.

2) Microscopia eletrônica de varredura, como descrito na seção 5.1.9.

Para o compósito com melhor homogeneização foram realizadas as medidas dielétricas conforme descrito na seção 5.2.1.

Por fim apresentamos um fluxograma com as técnicas de preparação e caracterização empregadas no estudo dos compósitos.

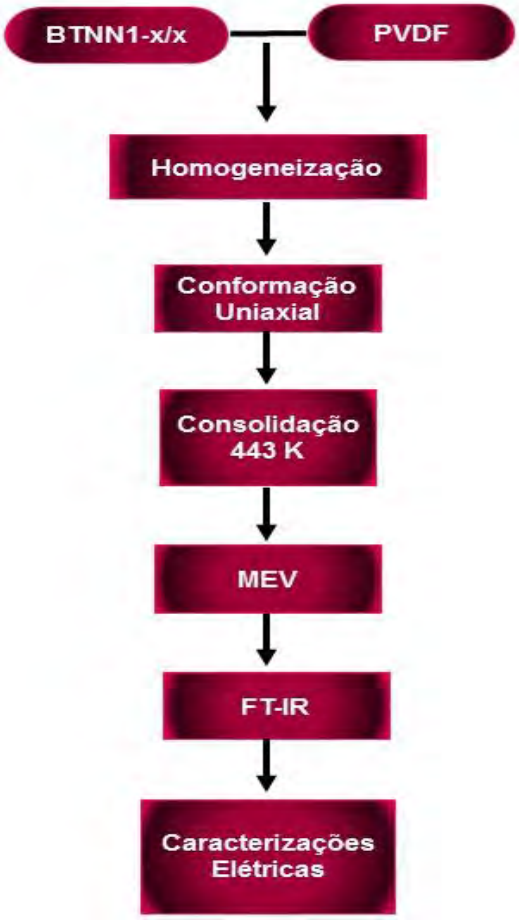

Figura 37 – Fluxograma contendo todos os passos de síntese e caracterização dos compósitos PVDF-BTNN1-x/x.

CAPÍTULO 6

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 Obtenções de *Amostras BTNN30/70, BTNN20/80*

Nessa seção serão apresentados os resultados das análises de DRX, FT-IR, MEV e Refinamento Estrutural Rietveld referentes à síntese das soluções sólidas BTNN30/70 e BTNN20/80 (amostras calcinadas na forma de pó).

6.1.1 Difratometria de raios X

Na Figura 38 estão ilustrados os difratogramas das soluções sólidas BTNN30/70 e BTNN20/80, na forma de pó, obtidos à temperatura ambiente. Pode-se observar que as amostras produzidas neste trabalho são completamente monofásicas, no limite de resolução da DRX. De fato, os difratogramas são mostrados em escala logarítmica e evidenciam a completa ausência de fases espúrias quando observamos a linha de base (*background*). Esses difratogramas são típicos para a estrutura perovskita com grupo espacial *Pm*-3*m.* O difratograma da amostra BTNN30/70 foi indexado segundo a fixa JCPDS 161319 e para a amostra BTNN20/80 não há registros no banco de dados ICSD.

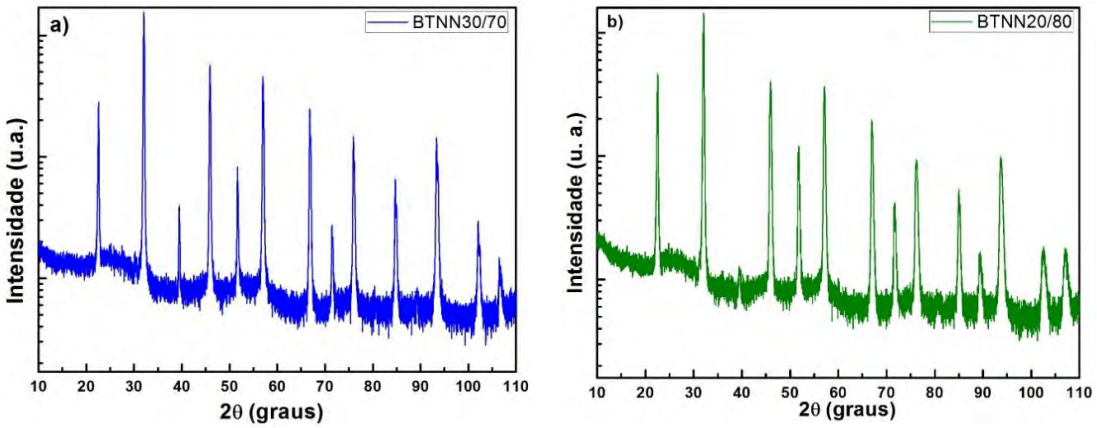

Figura 38 – Difratogramas dos compostos cerâmicos policristalinos a) BTNN30/70, b) BTNN20/80, obtidos à temperatura ambiente (pós calcinados)

6.1.2 *Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)*

Na Figura 39 (a) é apresentado o espectro de infravermelho da amostra BTNN30/70. A banda fraca observada em 1439 cm^{-1} é atribuída às vibrações de estiramento do grupo funcional carbonato (CO_3^{2-}), remanescente das fases precursoras $BaCO_3$ e Na_2CO_3 [85,87]. É interessante notar que a presença do carbonato não foi observada nos resultados de DRX. Dessa maneira, fica evidente que a inspeção por IR complementa à caracterização por DRX, possibilitando aprofundar nossas análises referentes à síntese das amostras.

Nota-se, também, que a banda larga centralizada em torno de 636 cm^{-1}, requer uma análise mais cuidadosa, pois essa banda está localizada em um número de onda diferente dos reportados para as fases puras de $BaTiO_3$ e $NaNbO_3$. O $BaTiO_3$ exibe uma banda em torno de 539 cm^{-1}, que é característica de vibrações de estiramento das ligações Ti-O do octaedro TiO_6 [90]. Com relação ao $NaNbO_3$, todavia, poucos trabalhos da literatura reportam espectros de infravermelho para esse material. No trabalho de Chaiyo e colaboradores, uma forte e larga banda, centralizada em 673 cm^{-1}, foi atribuída à ligação do nióbio com oxigênio (ν_3) no octaedro NbO_6 [91].

Portanto, para a cerâmica BTNN30/70 estudada no presente trabalho, esse deslocamento que ocorreu em relação as fases puras $BaTiO_3$ e $NaNbO_3$ pode ser atribuído às diferentes ocupações catiônicas nos sítios A e B da perovskita quando da formação de solução sólida BTNN30/70. Por exemplo, as bandas das fases $BaTiO_3$ e $NaNbO_3$ estão separadas por 134 cm^{-1}. Somando-se 70% do valor dessa diferença à banda do $BaTiO_3$ (539 cm^{-1}), obtemos 633 cm^{-1}. Este mesmo valor é obtido subtraindo-se da banda do $NaNbO_3$ 30% do valor da diferença. Isso é mais um indicativo que a banda larga centralizada em torno de 636 cm^{-1} está relacionada aos modos de vibrações da estrutura octaedral da perovskita na solução sólida BTNN30/70. No entanto, não é possível identificar quantos e quais são os modos de vibrações presentes.

Na Figura 39 (b) é apresentado o espectro de infravermelho da amostra BTNN20/80. A banda fraca observada em 864 cm^{-1} pode ser atribuída às deformações angulares do carbonato (CO_3^{2-}), remanescente das fases precursoras $BaCO_3$ e Na_2CO_3 [88,89].

Assim como na solução sólida BTNN30/70, a presença do carbonato não foi observada na solução sólida BTNN20/80 por meio das caracterizações por DRX. Esse resultado enfatiza ainda mais que a inspeção por IR é um complemento importante aos resultados de DRX.

A banda larga centralizada em torno de 646 cm^{-1} está relacionada aos modos de vibrações da estrutura octaedral da perovskita na solução sólida BTNN20/80, da mesma maneira que já descrito para a banda da solução sólida BTNN30/70.

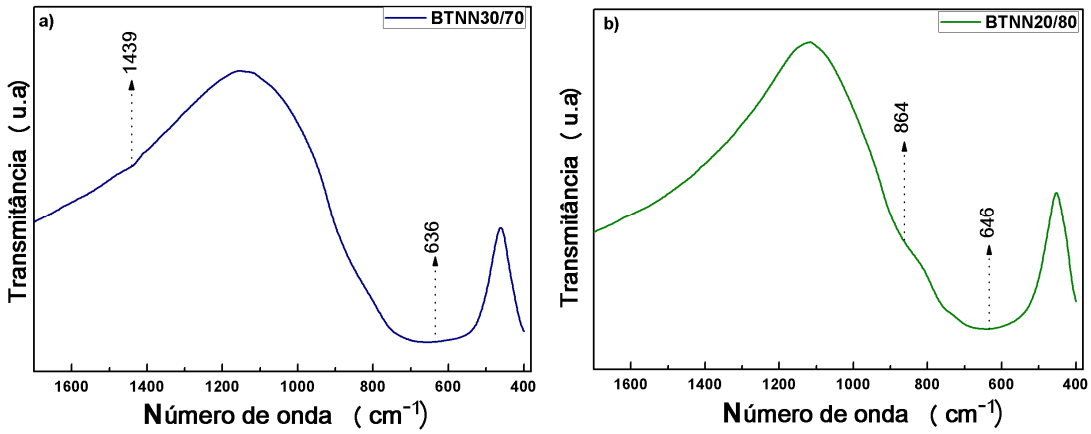

Figura 39 – Espectro na região do infravermelho: a) BTNN30/70, b) BTNN20/80, à temperatura ambiente.

6.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

Os aspectos morfológicos das amostras BTNN30/70 e BTNN20/80, obtidos a partir de MEV (com detecção de elétrons secundários), são apresentados na Figura 40.

Por meio de uma inspeção visual (vide círculos no interior das micrografias) observa-se que as amostras apresentam partículas com morfologia cúbica e/ou tetragonal de tamanhos uniforme, o que nos instiga a pensar em uma possível coexistência de fases, pois as concentrações estudadas neste trabalho estão situadas em regiões limítrofes do diagrama de fases do sistema BTNN1-x/x, como anteriormente ilustrado na Figura 09 (página 51).

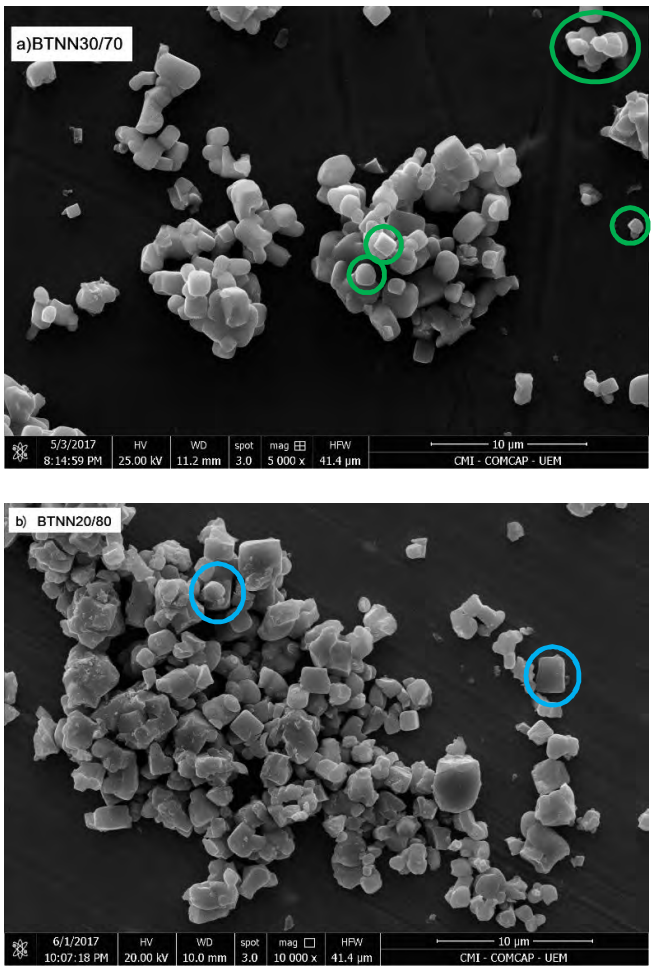

Figura 40 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para as amostras: a) BTNN30/70, b) BTNN20/80, calcinadas na forma de pó.

6.1.4 Caracterizações Estruturais das Amostras BTNN30/70 e BTNN20/80

Nas tabelas 03 e 04 estão listados os parâmetros iniciais que foram utilizados nos refinamentos estruturais Rietveld das amostras BTNN30/70 e BTNN20/80. Como modelos para os refinamentos foram considerados os grupos espaciais *P*4*mm,* simetria tetragonal e *Pm*-3*m*, simetria cúbica, e a coexistência dessas duas fases (*P*4*mm* + *Pm*-3*m)*. Esse último protocolo, de fato, foi aplicado em função dos resultados de MEV, apresentados na Figura 40.

Tabela 03 – Parâmetros iniciais utilizados para o refinamento estrutural Rietveld das amostras cerâmicas BTNN30/70 e BTNN20/80 a partir da referência [20].

Parâmetros iniciais para o refinamento						
		Íons	***x/a***	***y/b***	***z/c***	***Posições de Wyckoff***
Simetria	*Cúbica*	Ba^{+2}	*0,000*	*0,000*	*0,000*	*1a*
Grupo espacial	*Pm-3m*	Na^{+1}	*0,000*	*0,000*	*0,000*	*1a*
$a = b = c$	$3{,}96$ Å	Nb^{+4}	*0,500*	*0,500*	*0,500*	*1b*
$\alpha = \beta = \gamma$	$90°$	Ti^{+5}	*0,500*	*0,500*	*0,500*	*1b*
		O_1^{-2}	*0,000*	*0,500*	*0,500*	*3 c*

Tabela 04 – Parâmetros iniciais propostos, para o refinamento estrutural Rietveld das amostras BTNN30/70 e BTNN20/80 a partir da referência [27].

Parâmetros iniciais para o refinamento						
		Íons	***x/a***	***y/b***	***z/c***	***Posições de Wyckoff***
Simetria	*Tetragonal*	Ba^{+2}	*0,000*	*0,000*	*0,000*	*1a*
Grupo espacial	*P4mm*	Na^{+1}	*0,000*	*0,000*	*0,000*	*1a*
$a = b$	$4{,}005$ Å	Nb^{+4}	*0,500*	*0,500*	*0,507*	*1b*
c	$4{,}024$	Ti^{+5}	*0,500*	*0,500*	*0,507*	*1b*
$\alpha = \beta = \gamma$	$90°$	O_1^{-2}	*0,000*	*0,500*	*0,021*	*3 c*

Nas figuras 41 e 42 são apresentados os difratogramas experimental, calculado e o critério gráfico (diferença entre o difratograma medido e calculado), obtidos do refinamento Rietveld para as amostras BTNN30/70 e BTNN20/80 na forma de pó, utilizando os modelos com os grupos espaciais *Pm*-3*m* e *P*4*mm* em separado ou juntos (*P4mm* + *Pm-3m*).

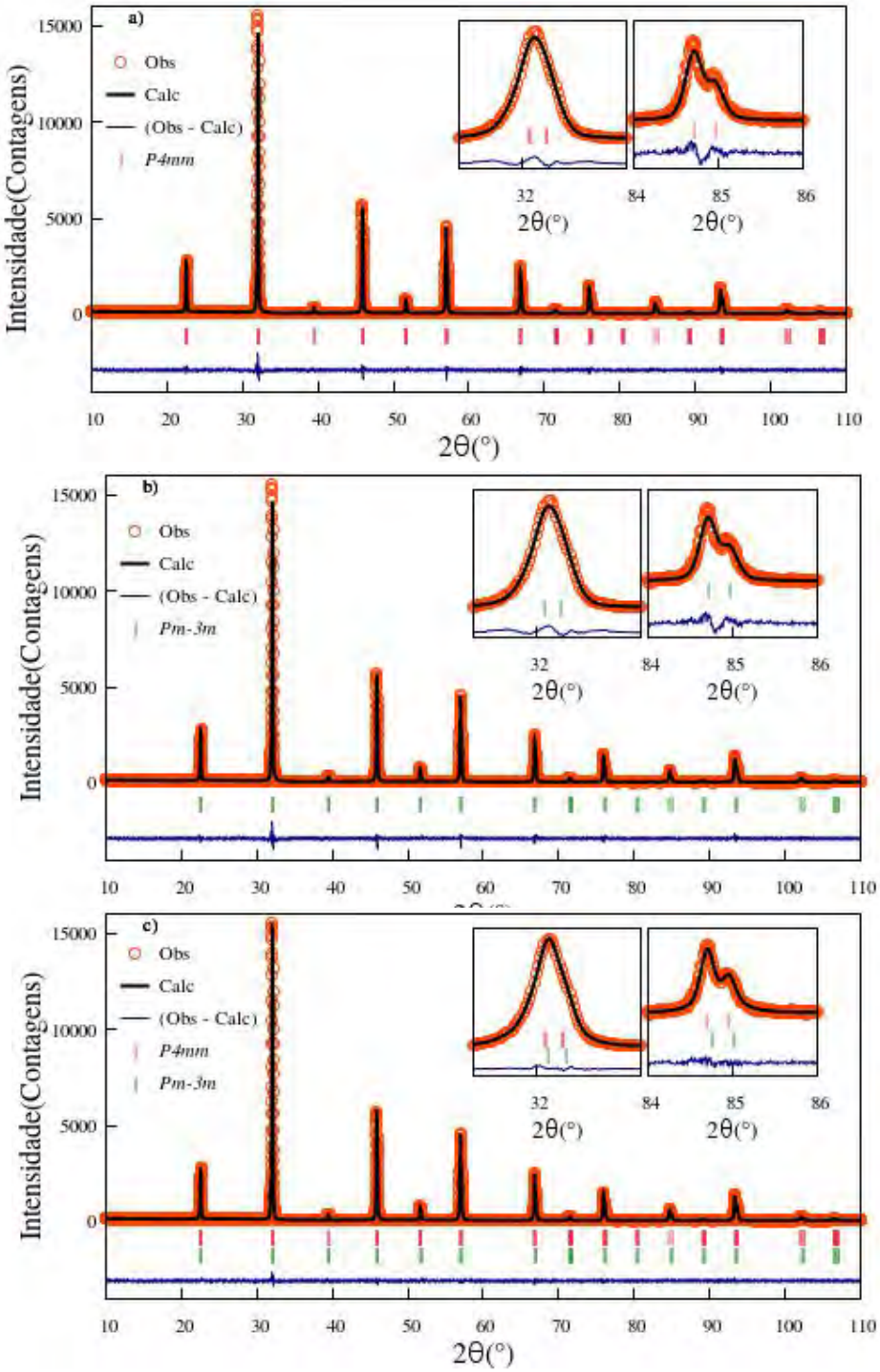

Figura 41 – Difratograma experimental, calculado e o critério gráfico (diferença entre o difratograma medido e o calculado), obtidos do refinamento Rietveld utilizando os grupos espaciais *a) P4mm, b) Pm-3m* e c) Coexistência das fases *P4mm + Pm-3m para a* amostra $Ba_{0,30}Na_{0,70}Ti_{0,30}Nb_{0,70}O_3$.

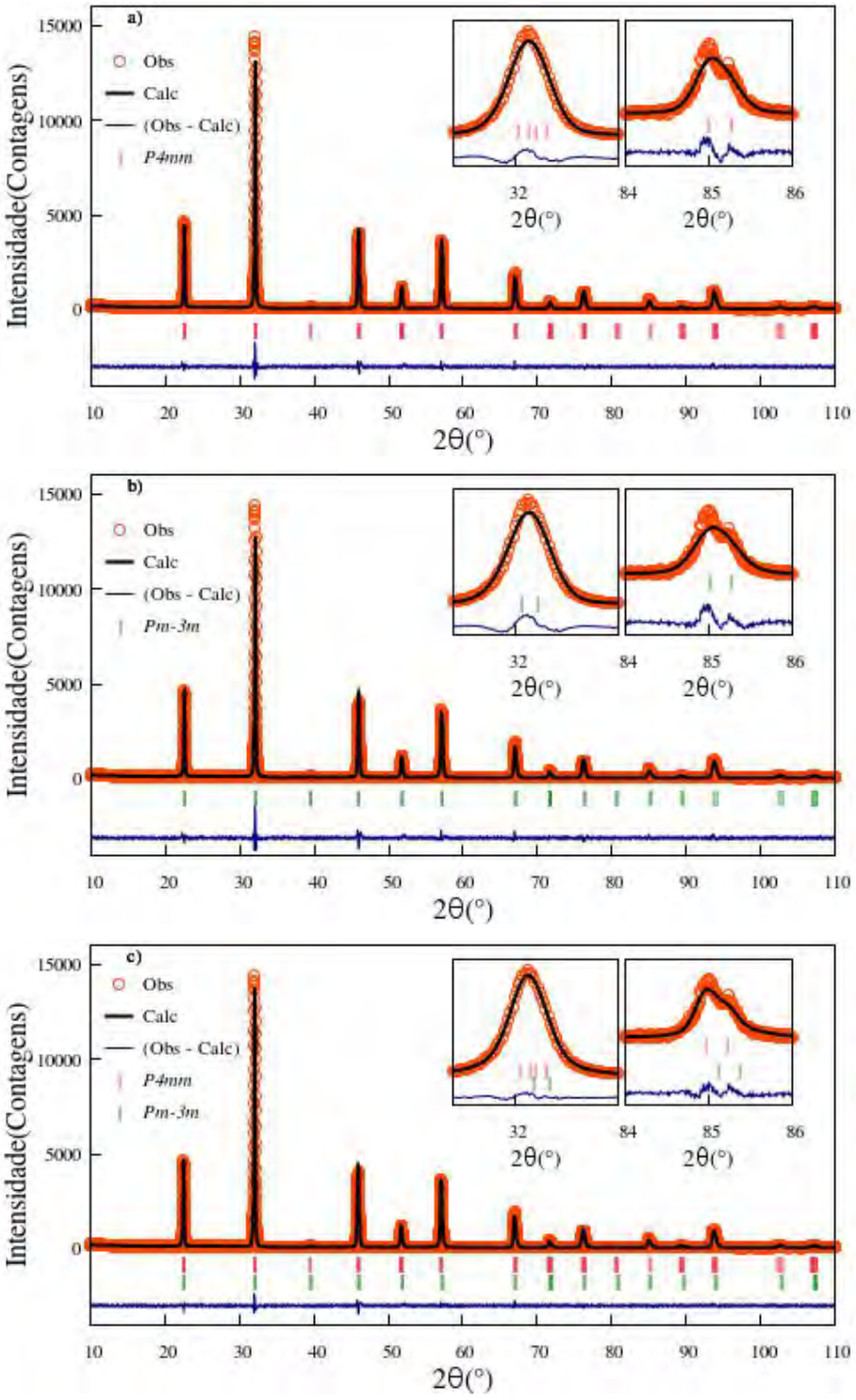

Figura 42 – Difratograma experimental, calculado e o critério gráfico (diferença entre o difratograma medido e o calculado), obtidos do refinamento Rietveld utilizando os grupos espaciais *a) P4mm, b) Pm-3m* e c) Coexistência das fases (*P4mm* + *Pm-3m*) para a amostra $Ba_{0,20}Na_{0,80}Ti_{0,20}Nb_{0,80}O_3$.

Nas Tabelas 05 à 10 apresentamos os resultados dos refinamentos estruturais Rietveld para as amostras BTNN30/70 e BTNN20/80 empregando os três modelos estudados.

Tabela 05 – Resultados do refinamento estrutural Rietveld para amostra BTNN30/70 utilizando o grupo espacial *Pm-3m.*

Dados Cristalográficos obtidos para a amostra BTNN30/70						
Simetria	Cúbica	**Posições atômicas / parâmetros de rede**				**Ocupação**
Grupo espacial	*Pm*-3*m*	**Íons**	**x/a**	**y/b**	**z/c**	**O_{cc}**
$a = b$= c	3,96 Å	Ba^{+2}	0,000	0,000	0,000	0,006
Fatores de Confiabilidade		Na^{+1}	0,000	0,000	0,000	0,015
R_e	9,53 %	Nb^{+4}	0,500	0,500	0,500	0,014
R_p	13%	Ti^{+5}	0,500	0,500	0,500	0,006
R_{wp}	15,1%	O_1^{-2}	0,000	0,500	0,500	0,059
χ^2	2,53					

Tabela 06 – Resultados do refinamento estrutural Rietveld para amostra BTNN30/70 utilizando o grupo espacial *P4mm.*

Dados Cristalográficos obtidos para a amostra BTNN30/70						
Simetria	Tetragonal	**Posições atômicas / parâmetros de rede**				**Ocupação**
Grupo espacial	*P*4*mm*	**Íons**	**x/a**	**y/b**	**z/c**	**O_{cc}**
$a = b$	3,9660 Å	Ba^{+2}	0,000	0,000	0,046	0,036
c	3,9663 Å					
Fatores de Confiabilidade		Na^{+1}	0,000	0,000	0,046	0,089
R_e	9,51 %	Nb^{+4}	0,500	0,500	0,539	0,086
R_p	12,9%	Ti^{+5}	0,500	0,500	0,539	0,038
R_{wp}	15,1%	O_1^{-2}	0,500	0,500	0,005	0,118
χ^2	2,51	O_2^{-2}	0,000	0,500	0,504	0,237

Tabela 07 – Resultados do refinamento estrutural Rietveld para amostra BTNN30/70 utilizando a coexistência das fases com os grupos espaciais *Pm*-3*m* e *P4mm.*

Dados Cristalográficos obtidos para a amostra BTNN30/70						
Simetria	Tetragonal	**Posições atômicas / parâmetros de rede**				**Ocupação**
Grupo espacial	*P4mm*	**Íons**	**x/a**	**y/b**	**z/c**	**O_{cc}**
$a = b$	3,9675 Å	Ba^{+2}	0,000	0,000	0,093	0,036
c	3,9963 Å					
Fatores de Confiabilidade		Na^{+1}	0,000	0,000	0,093	0,089
R_e	10,5 %	Nb^{+4}	0,500	0,500	0,578	0,083
R_p	10,7%	Ti^{+5}	0,500	0,500	0,578	0,042
R_{wp}	12,5%	O_1^{-2}	0,500	0,500	0,057	0,113
χ^2	1,44	O_2^{-2}	0,000	0,500	0,595	0,235
Dados Cristalográficos obtidos para a amostra BTNN30/70						
Simetria	Cúbica	**Posições atômicas / parâmetros de rede**				**Ocupação**
Grupo espacial	*Pm-3m*	**Íons**	**x/a**	**y/b**	**z/c**	**O_{cc}**
$a = b$=c	3,9651 Å	Ba^{+2}	0,000	0,000	0,000	0,006
Fatores de Confiabilidade		Na^{+1}	0,000	0,000	0,000	0,015
R_e	10,5 %	Nb^{+4}	0,500	0,500	0,500	0,015
R_p	10,7%	Ti^{+5}	0,500	0,500	0,500	0,006
R_{wp}	12,5%	O_1^{-2}	0,500	0,500	0,500	0,059
χ^2	1,44					

Tabela 08 – Resultados do refinamento estrutural Rietveld para amostra BTNN20/80 utilizando o grupo espacial *Pm*-3*m.*

Dados Cristalográficos obtidos para a amostra BTNN30/70						
Simetria	Cúbica	**Posições atômicas / parâmetros de rede**				**Ocupação**
Grupo espacial	*Pm*-3*m*	**Íons**	**x/a**	**y/b**	**z/c**	**O_{cc}**
$a = b$= c	3,9498 Å	Ba^{+2}	0,000	0,000	0,000	0,004
Fatores de Confiabilidade		Na^{+1}	0,000	0,000	0,000	0,016
R_e	9,39 %	Nb^{+4}	0,500	0,500	0,500	0,016
R_p	14,9%	Ti^{+5}	0,500	0,500	0,500	0,004
R_{wp}	16,3%	O_1^{-2}	0,000	0,500	0,500	0,059
χ^2	3,03					

Tabela 09 – Resultados do refinamento estrutural Rietveld para amostra BTNN20/80 utilizando o grupo espacial *P4mm.*

Dados Cristalográficos obtidos para a amostra BTNN20/80						
Simetria	Tetragonal	**Posições atômicas / parâmetros de rede**				**Ocupação**
Grupo espacial	*P4mm*	**Íons**	**x/a**	**y/b**	**z/c**	**O_{cc}**
$a = b$	3,9461 Å	Ba^{+2}	0,000	0,000	0,019	0,023
c	3,9581 Å					
Fatores de Confiabilidade		Na^{+1}	0,000	0,000	0,019	0,101
R_e	10 %	Nb^{+4}	0,500	0,500	0,515	0,100
R_p	14,5%	Ti^{+5}	0,500	0,500	0,515	0,025
R_{wp}	15,6%	O_1^{-2}	0,500	0,500	0,026	0,118
χ^2	2,41	O_2^{-2}	0,000	0,500	0,545	0,237

Tabela 10 – Resultados do refinamento estrutural Rietveld para amostra BTNN20/80 utilizando a coexistência de fases com os grupos espaciais *Pm-3m e P4mm.*

Dados Cristalográficos obtidos para a amostra BTNN20/80						
Simetria	Tetragonal	**Posições atômicas / parâmetros de rede**				**Ocupação**
Grupo espacial	*P4mm*	**Íons**	**x/a**	**y/b**	**z/c**	**O_{cc}**
$a = b$	3,9485 Å	Ba^{+2}	0,000	0,000	0,271	0,023
c	3,9601 Å					
Fatores de Confiabilidade		Na^{+1}	0,000	0,000	0,271	0,101
R_e	9,77 %	Nb^{+4}	0,500	0,500	0,769	0,099
R_p	11,1%	Ti^{+5}	0,500	0,500	0,769	0,025
R_{wp}	12,3%	O_1^{-2}	0,500	0,500	0,305	0,109
χ^2	1,59	O_2^{-2}	0,000	0,500	0,806	0,235
Dados Cristalográficos obtidos para a amostra BTNN20/80						
Simetria	Cúbica	**Posições atômicas / parâmetros de rede**				**Ocupação**
Grupo espacial	*Pm-3m*	**Íons**	**x/a**	**y/b**	**z/c**	**O_{cc}**
$a = b$=c	3,9465 Å	Ba^{+2}	0,000	0,000	0,000	0,004
Fatores de Confiabilidade		Na^{+1}	0,000	0,000	0,000	0,017
R_e	9,77 %	Nb^{+4}	0,500	0,500	0,500	0,016
R_p	11,1%	Ti^{+5}	0,500	0,500	0,500	0,005
R_{wp}	12,3%	O_1^{-2}	0,500	0,500	0,500	0,056
χ^2	1,59					

Os ajustes nos três modelos de refinamento, de maneira geral, apresentaram uma boa concordância com os dados experimentais, principalmente se avaliarmos os fatores de confiabilidade do refinamento Rietveld. No entanto, a ampliação do pico principal nas soluções sólidas BTNN30/70 e BTNN20/80 nos mostra que esse pico é assimétrico e, devido a isso, o modelo proposto com as duas fases (*P*4*mm* + *Pm*-3*m*) se ajusta melhor ao mesmo. Outro motivo que nos leva a eleger o modelo de coexistência de fases (*P*4*mm* + *Pm*-3*m*) como o mais adequado para essas concentrações é a ampliação do pico em 85º, que revela a existência de dois picos e evidencia o que foi reportado da literatura, ou seja, que estamos trabalhando com concentrações na região limítrofe para a transição de fases de cúbica para tetragonal. Obviamente, os modelos propostos com a fase tetragonal (*P*4*mm*) ou a fase cúbica (*Pm*-3*m*), não conseguem ajustar esse pico apropriadamente.

É importante notar, também, que com a coexistência das fases (*P*4*mm* + *Pm*-3*m*) conseguimos um melhor ajuste tanto no critério gráfico como nos fatores de confiabilidade, sobretudo, o χ^2, que é um dos principais fatores que avalia a qualidade do refinamento, e que nesse caso se aproximou ainda mais de 1. Além do mais, essa proposta de refinamento corrobora com as análises morfológicas, descritas na seção 7.1.3, nas quais é possível observar nas micrografias que as partículas são preferencialmente cúbicas e/ou tetraédricas. As quantidades das fases obtidas nesse refinamento para a amostra BTNN30/70 são de 67% ± 2 e 32% ± 2 para as fases *P*4*mm e Pm*-3*m*, respectivamente, e para a amostra BTNN20/80 são de 65% ± 1 de *P*4*mm* e 35% ± 1 de *Pm*-3*m*.

6.2 Amostras Calcinadas e Remoídas

O processo de remoagem foi realizado com objetivo de reduzir e homogeneizar o tamanho médio de partículas, pois quanto menor o tamanho médio das partículas maior será a área de contato polímero/cerâmica, da mesma forma que uma morfologia predominantemente esférica tende a promover um melhor empacotamento e aumentar a fluidez do pó cerâmico no interior da matriz polimérica quando da preparação dos compósitos PVDF/BTNN. Nessa seção serão, então, apresentados os resultados das análises de MEV, DRX, e Refinamento Estrutural Rietveld das soluções sólidas BTNN30/70 e BTNN20/80 após o processo de remoagem e micromoagem.

6.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura: Amostras Remoídas e Calcinadas

A seguir serão apresentadas as micrografias obtidas por MEV (todas no modo SE) para as amostras BTNN30/70 e BTNN20/80 com diferentes tempos de remoagem. Com o propósito de aprofundar a análise das imagens, foram construídos também histogramas relativos à distribuição de tamanhos médios de partícula. Para a sua execução, calculou-se a média das medidas da diagonal maior e menor de cerca de 260 partículas presentes na imagem. Em seguida, os gráficos do número de partículas em função do tamanho médio de partículas (com ajuste matemático usando uma distribuição LogNormal) foram construídos para cada caso.

Iniciamos com a amostra sem remoagem, Figura 43. Como já foi dito anteriormente, a amostra apresenta partículas com morfologia cúbica e/ou tetragonal e tamanho médio de partículas em torno de 980 nm, de acordo com o histograma, Figura 43(b).

Em uma inspeção visual da micrografia referente a amostra remoída por 8 horas, Figura 44, vemos que a morfologia já se torna preferencialmente esférica. Além disso, o histograma da Figura 44 (b), indica uma ligeira redução no tamanho médio de partículas.

Com o aumento do tempo de remoagem, Figuras 45 a 48, percebemos uma grande redução dos tamanhos médios de partícula. Além disso, observamos um estreitamento da distribuição de tamanhos de partícula, evidenciando uma maior homogeneização da amostra. De fato, depois de 22 horas de remoagem obtivemos um tamanho médio de partículas de 260 nm, com partículas variando de 65 nm à 1,5 μm, Figura 48.

A partir de 24 horas de remoagem, Figura 49, a amostra inicia um processo de aglomeração com alteração morfológica. As partículas preferencialmente esféricas se transformam em placas, tornando-se uma amostra inviável para o propósito deste trabalho. Diante do exposto, a amostra que apresentou as características morfológicas mais adequadas aos nossos propósitos, para darmos continuidade ao trabalho, foi a amostra remoída por 22 horas.

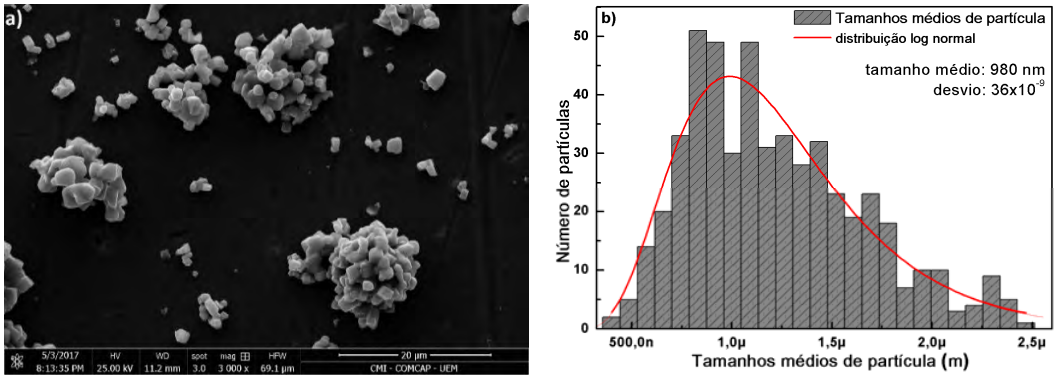

Figura 43 – (a) micrografia obtida por MEV, e **(b)** histograma de distribuição de tamanhos médios de partícula para a amostra BTNN30/70 em pó, submetida a remoagem por 0 horas, com razão massa de amostra/massa de esfera de 1:30. Linha ajuste: distribuição LogNormal.

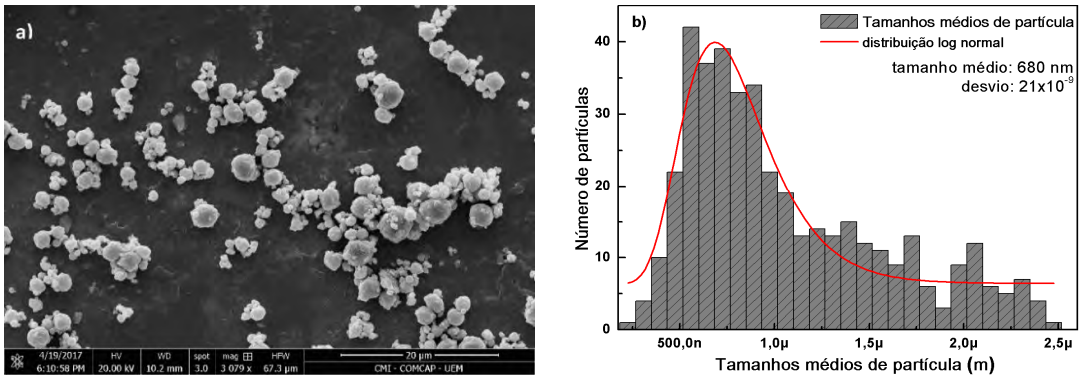

Figura 44– (a) micrografia obtida por MEV, e **(b)** histograma de distribuição de tamanhos médios de partícula para a amostra BTNN30/70 em pó, submetida a remoagem por 8 horas, com razão massa de amostra/massa de esfera de 1:30. Linha ajuste: distribuição LogNormal.

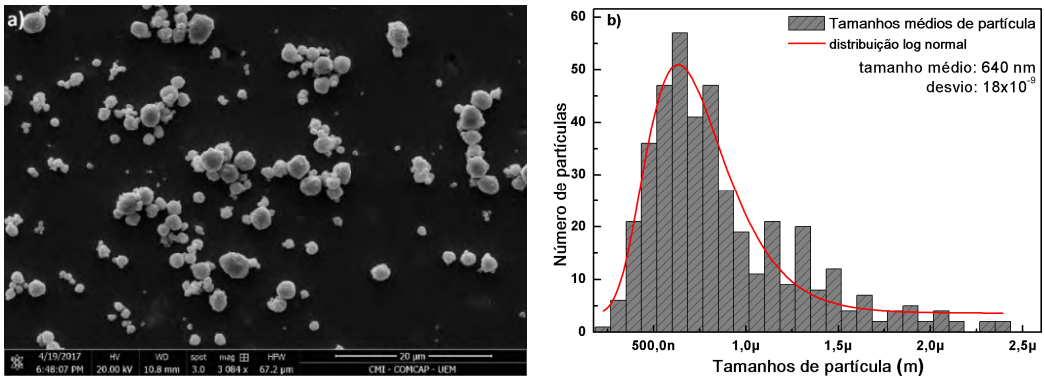

Figura 45– (a) micrografia obtida por MEV, e **(b)** histograma de distribuição de tamanhos médios de partícula para a amostra BTNN30/70 em pó, submetida a remoagem por 9 horas, com razão massa de amostra/massa de esfera de 1:30. Linha ajuste: distribuição LogNormal.

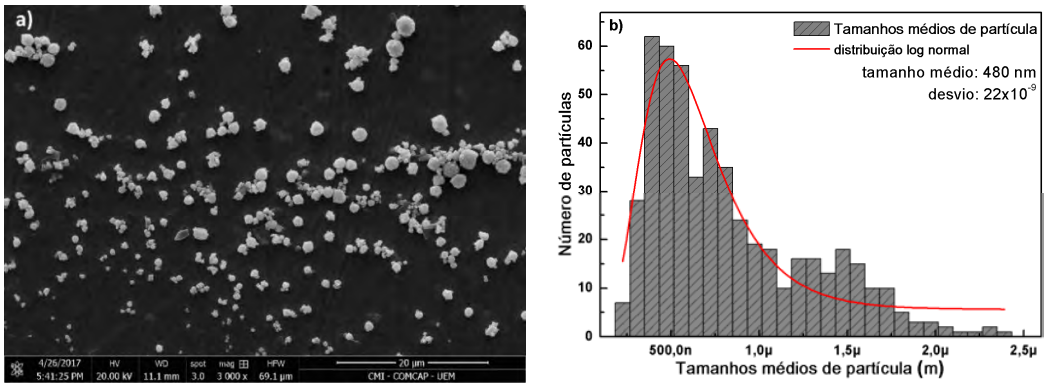

Figura 46– (a) micrografia obtida por MEV, e **(b)** histograma de distribuição de tamanhos médios de partícula para a amostra BTNN30/70 em pó, submetida a remoagem por 12 horas, com razão massa de amostra/massa de esfera de 1:30. Linha ajuste: distribuição LogNormal.

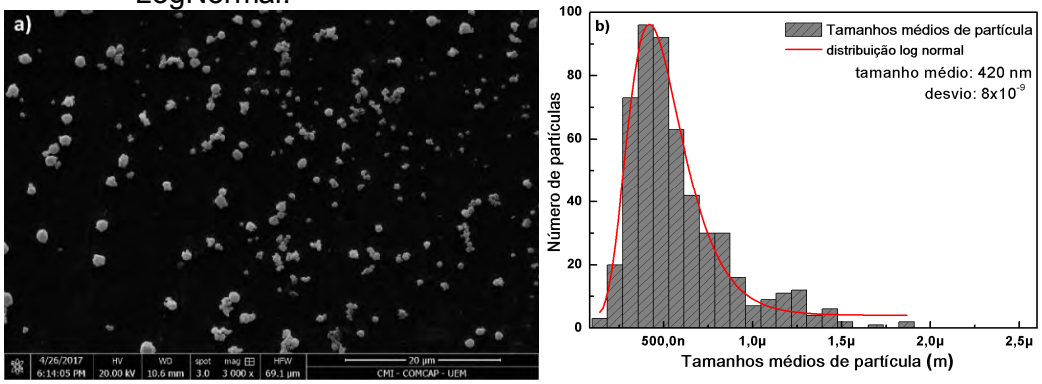

Figura 47– (a) micrografia obtida por MEV, e **(b)** histograma de distribuição de tamanhos médios de partícula para a amostra BTNN30/70 em pó, submetida a remoagem por 15 horas, com razão massa de amostra/massa de esfera de 1:30. Linha ajuste: distribuição LogNormal.

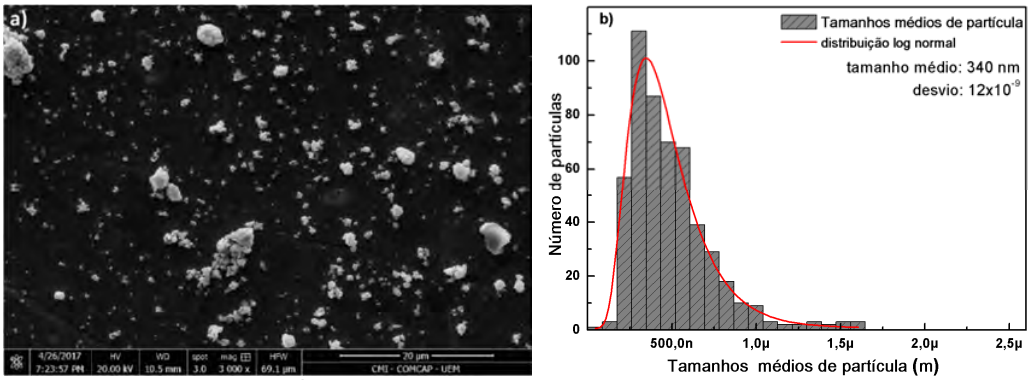

Figura 48– (a) micrografia obtida por MEV, e **(b)** histograma de distribuição de tamanhos médios de partícula para a amostra BTNN30/70 em pó, submetida a remoagem por 18 horas, com razão massa de amostra/massa de esfera de 1:30. Linha ajuste: distribuição LogNormal.

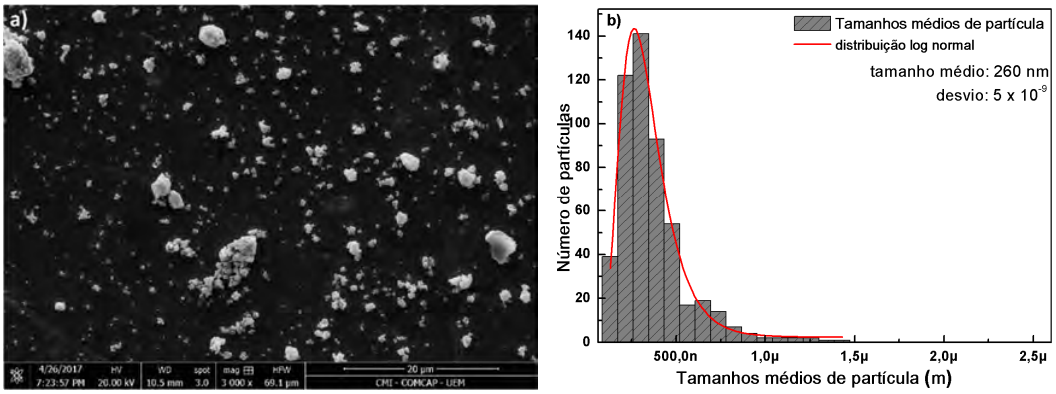

Figura 49– (a) micrografia obtida por MEV, e **(b)** histograma de distribuição de tamanhos médios de partícula para a amostra BTNN30/70 em pó, submetida a remoagem por 22 horas, com razão massa de amostra/massa de esfera de 1:30. Linha ajuste: distribuição LogNormal.

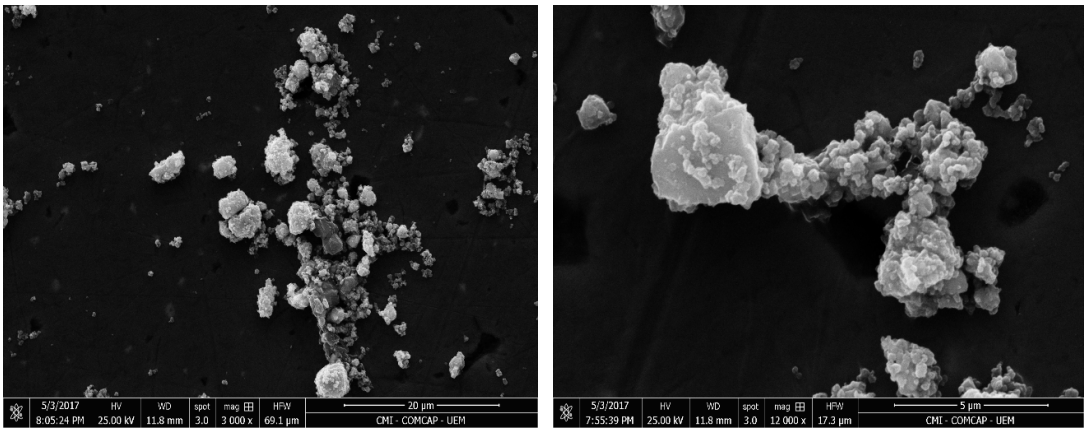

Figura 50– (a) micrografia obtida por MEV para a amostra BTNN30/70 em pó, submetida a remoagem por 24 horas, com razão massa de amostra/massa de esfera de 1:30.

As Figuras 51 e 52 ilustram as micrografias e os histogramas com a distribuição LogNormal dos tamanhos médios de partícula para as amostras BTNN30/70 submetidas a 24 e 48 horas de micromoagem. É interessante notar que após esse processo as distribuições obtidas apresentam uma largura menor em relação a remoagem. Contudo, as amostras com 24 e 48 horas de micromoagem apresentam uma distribuição de tamanhos médios de partícula similar, com tamanhos de partículas entre 50 e 750 nm, com maior ocorrência de tamanhos médios de partícula entre 95 e 350 nm.

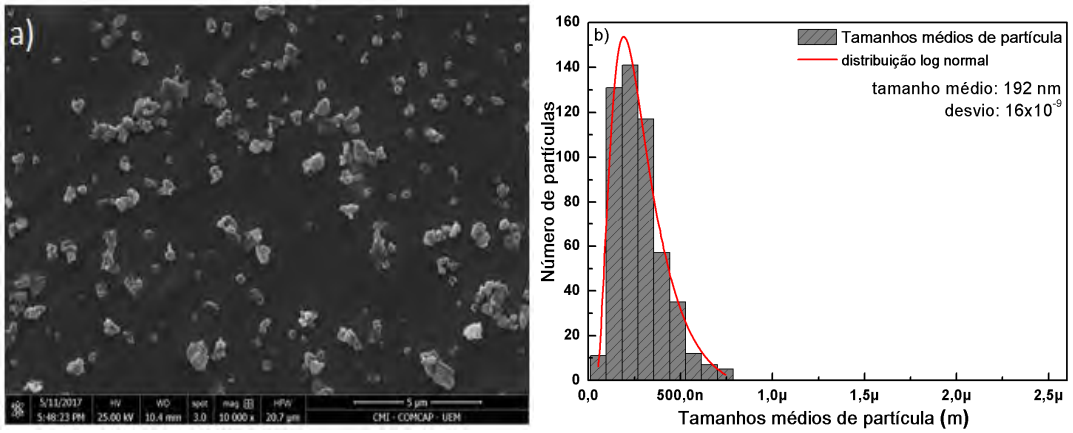

Figura 51– (a) micrografia obtida por MEV, e **(b)** histograma de distribuição de tamanhos médios de partícula para a amostra BTNN30/70 em pó, submetida a micromoagem por 24 horas, com razão massa de amostra/massa de esfera de 1:30. Linha ajuste: distribuição log LogNormal.

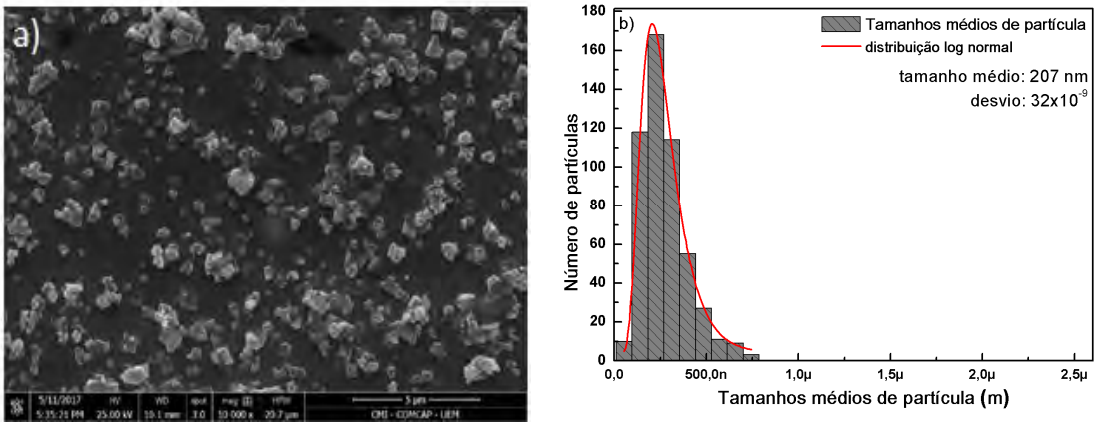

Figura 52– (a) micrografia obtida por MEV, e **(b)** histograma de distribuição de tamanhos de partícula para a amostra BTNN30/70 em pó, submetida a micromoagem por 48 horas, com razão massa de amostra/massa de esfera de 1:30. Linha ajuste: distribuição LogNormal

Para a amostra BTNN20/80 seguimos o mesmo protocolo de moagem e aqui são apresentados os resultados para 0 h, 22 h de remoagem e 24 h de micromoagem, Figuras 53, 54 e 55, respectivamente.

A amostra BTNN20/80 0 h tem características morfológicas similares às da BTNN30/70 0 h, apresenta partículas com morfologia cúbica e/ou tetraédrica e tamanho médio de partículas em torno de 976 nm (de acordo com o histograma, Figura 53(b)).

Depois de 22 horas de remoagem obtivemos um tamanho médio de partículas de 440 nm, com tamanhos médios de partículas variando de 400 nm à 1,5 µm, Figura 52.

Após a micromoagem de 24 horas obtivemos um estreitamento da distribuição de tamanhos médios de partícula, evidenciando uma melhor homogeneização na amostra, com tamanhos médios de partículas variando de 90 nm à 765 nm.

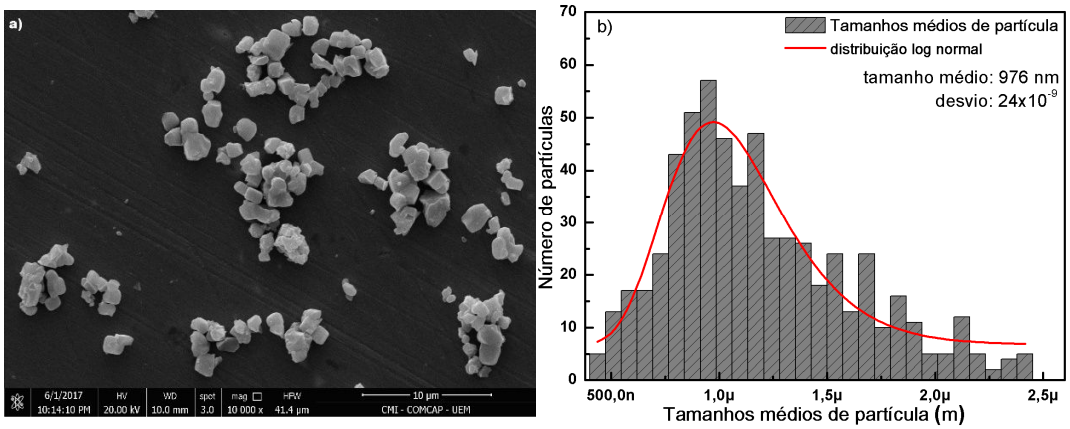

Figura 53– (a) micrografia obtida por MEV, e **(b)** histograma de distribuição de tamanhos médios de partícula para a amostra BTNN20/80 em pó, submetida a remoagem por 0 horas, com razão massa de amostra/massa de esfera de 1:30. Linha ajuste: LogNormal.

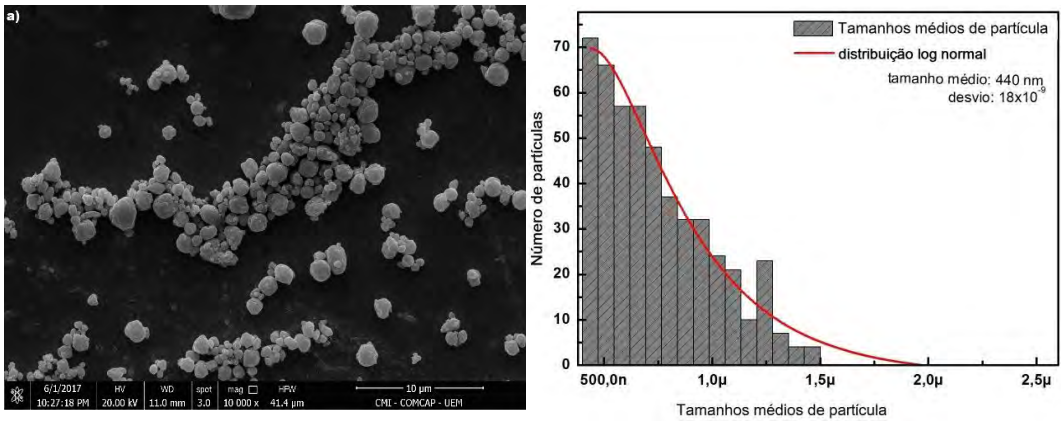

Figura 54– (a) micrografia obtida por MEV, e **(b)** histograma de distribuição de tamanhos médios partícula para a amostra BTNN20/80 em pó, submetida a remoagem por 22 horas, com razão massa de amostra/massa de esfera de 1:30. Linha ajuste: LogNormal.

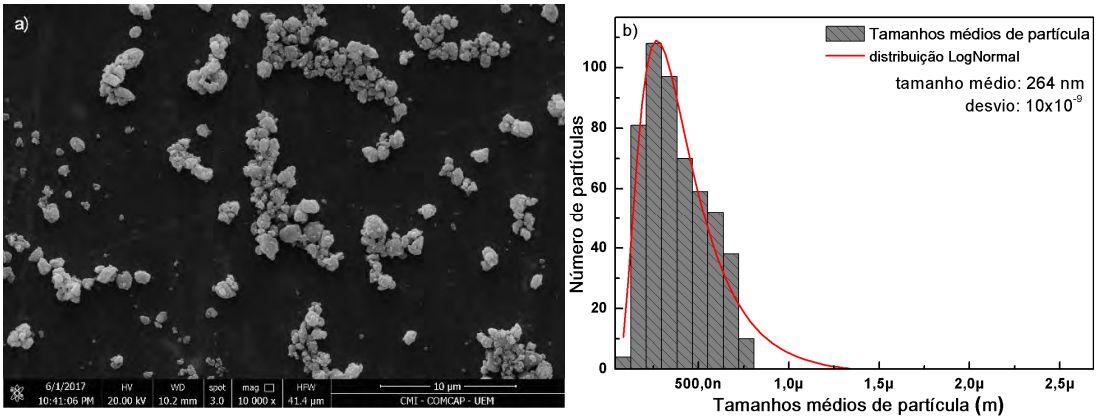

Figura 55– (a) micrografia obtida por MEV, e **(b)** histograma de distribuição de tamanhos médios de partícula para a amostra BTNN20/80 em pó, submetida a micromoagem por 24 horas, com razão massa de amostra/massa de esfera de 1:30. Linha ajuste: distribuição LogNormal.

6.2.2 Difratometria de raios X: amostras remoídas e calcinadas

A seguir, na Figura 56, apresentamos os difratogramas das amostras policristalinas BTNN30/70 e BTNN20/80 com 0 e 22 horas de remoagem e com 24 horas de micromoagem. Observa-se que há um alargamento na base dos picos, em especial na amostra BTNN30/70 com remoagem de 22 horas, Figura 56 (a) e na amostra BTNN20/80 com micromoagem de 24 h. Esse alargamento pode ser consequência da microdeformação e/ou da diminuição dos tamanhos médios de partículas e/ou cristalito provocado durante o processo de remoagem.

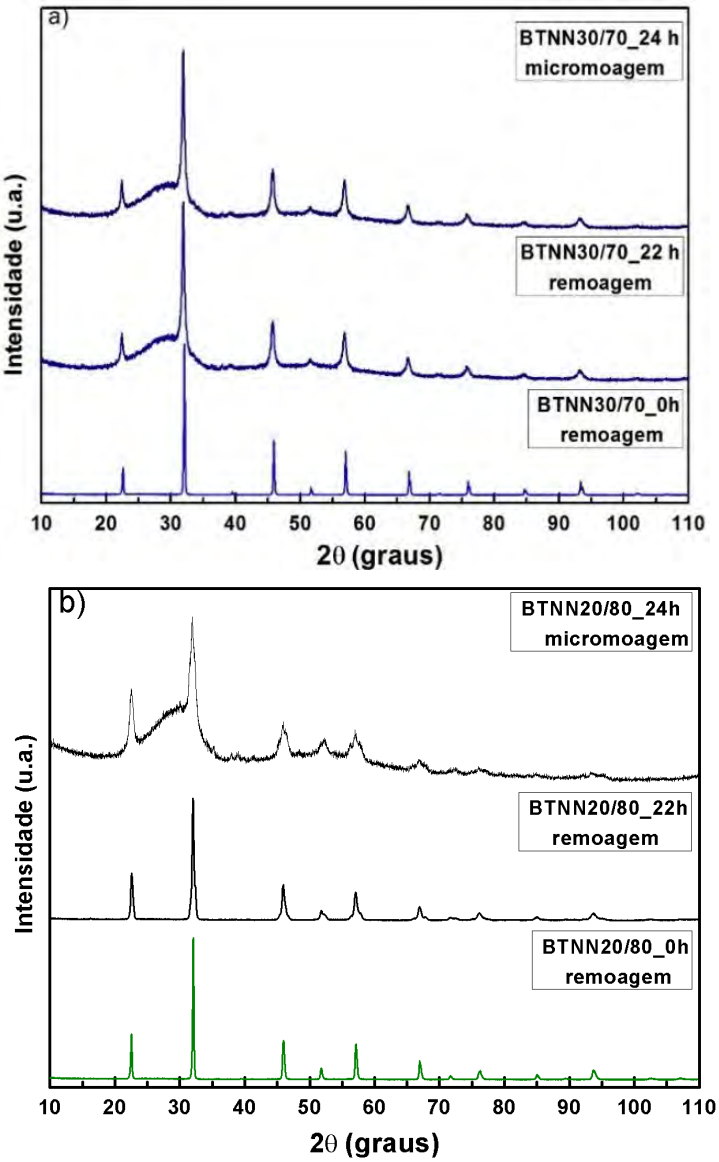

Figura 56– Difratogramas dos pós das amostras policristalinas (a) BTNN30/70 e (b)BTNN20/80 após 0 e 22 horas de remoagem em alta energia.

O mesmo protocolo de refinamento estrutural Rietveld utilizado para as amostras BTNN30/70 e BTNN20/80 sem remoagem foi aplicado após a remoagem de 22 horas das amostras. Nas figuras 57 e 58 são exibidos os dados experimentais e o critério gráfico, obtidos do refinamento Rietveld para as amostras BTNN30/70, BTNN20/80 remoídas por 22 horas. Em seguida, nas tabelas 11 à 16, apresentamos os resultados oriundos do refinamento.

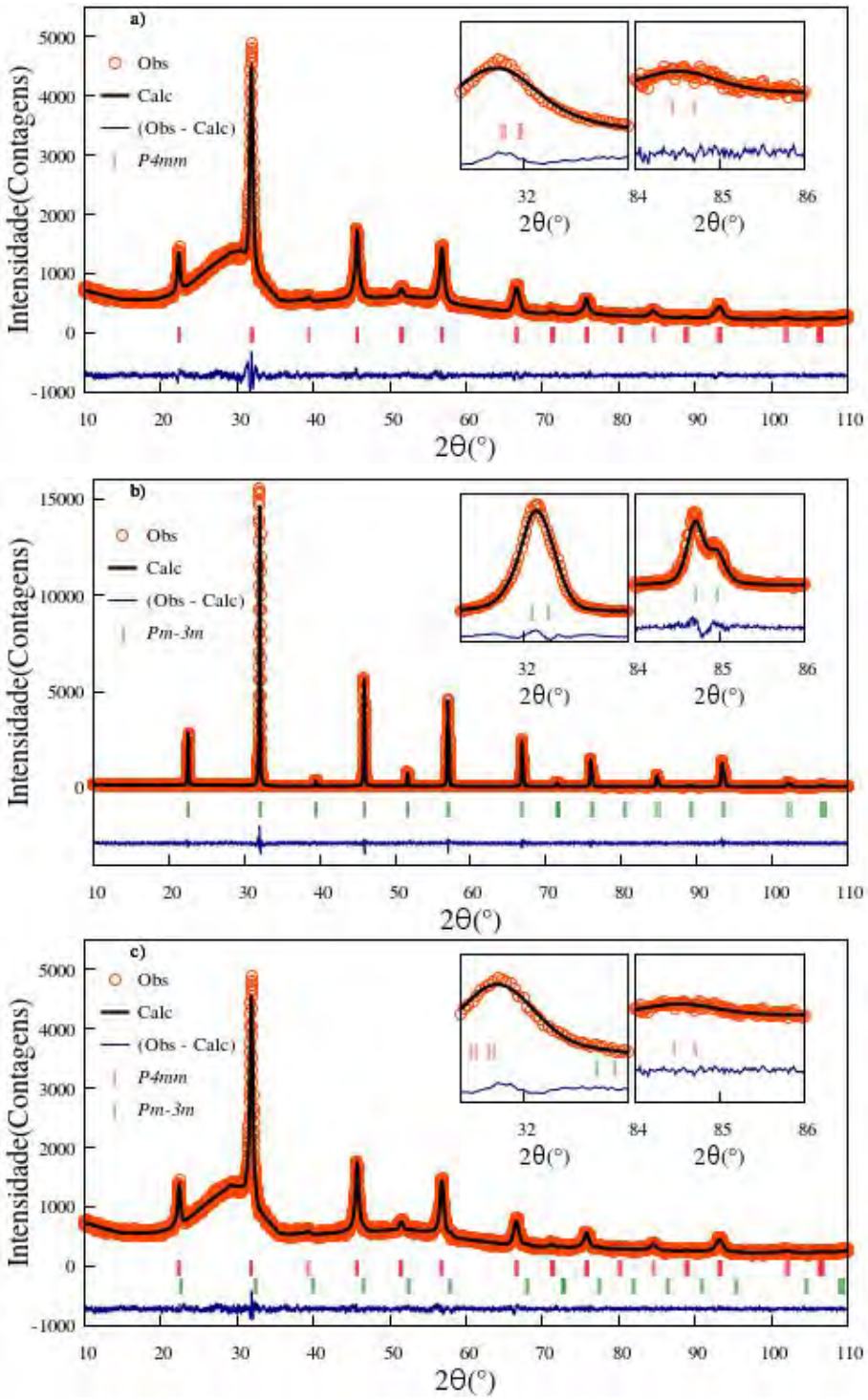

Figura 57 – Difratograma experimental, calculado e o critério gráfico (diferença entre o difratograma medido e o calculado), obtidos do refinamento Rietveld utilizando os grupos espaciais *a) P4mm, b) Pm-3m* e c) Coexistência das fases (*P4mm* + *Pm-3m*) para a amostra $Ba_{0,30}Na_{0,70}Ti_{0,30}Nb_{0,70}O_3$.

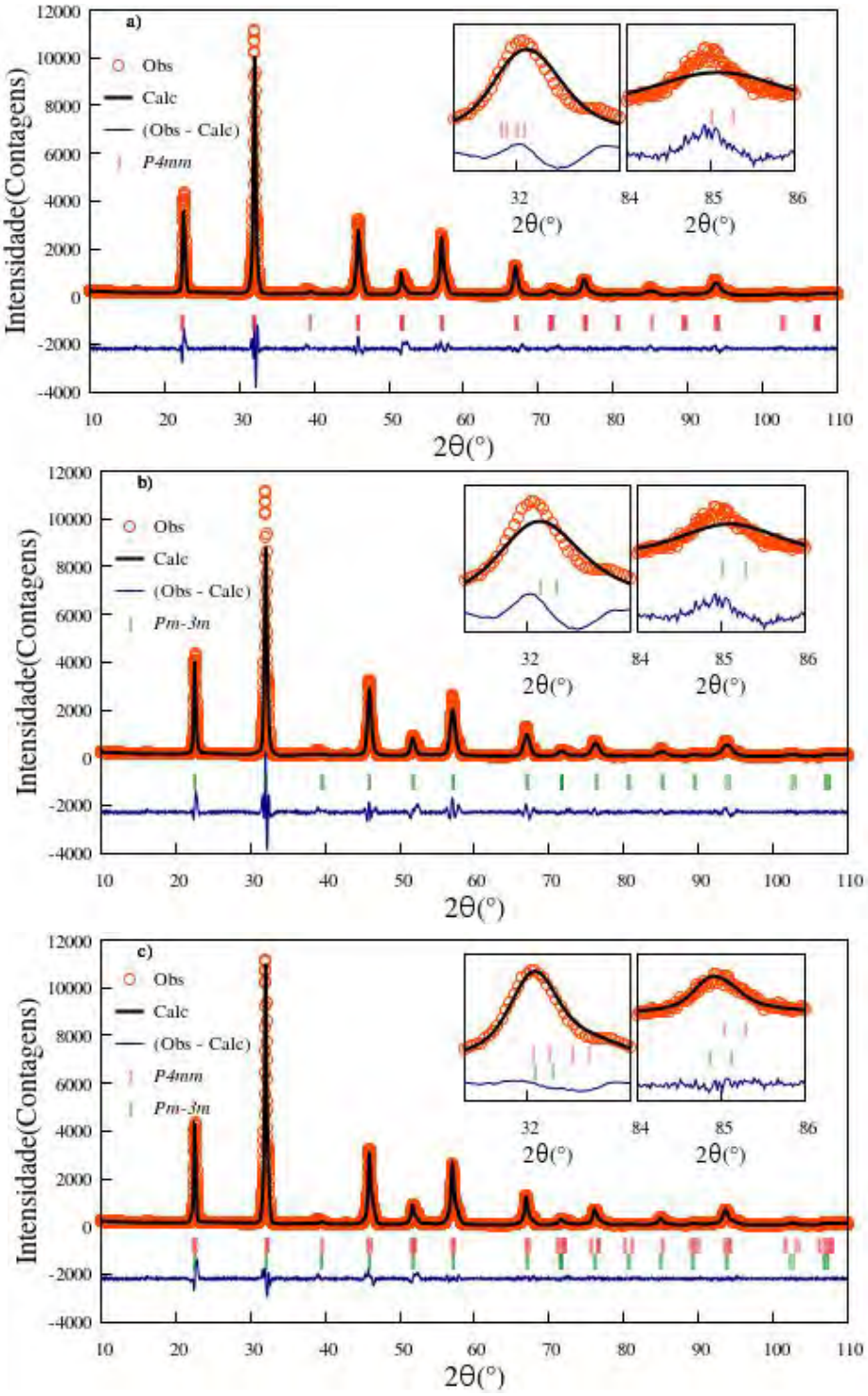

Figura 58 – Difratograma experimental, calculado e o critério gráfico (diferença entre o difratograma medido e o calculado), obtidos do refinamento Rietveld utilizando os grupos espaciais *a) P4mm, b) Pm-3m* e c) Coexistência das fases (*P4mm* + *Pm-3m*) para a amostra $Ba_{0,2}Na_{0,8}Ti_{0,2}Nb_{0,8}O_3$ remoída por 22 h.

Nas Tabelas 11 à 16 apresentamos os resultados dos refinamentos estruturais Rietveld para as amostras BTNN30/70 e BTNN20/80 empregando os três modelos estudados.

Tabela 11 – Resultados do refinamento estrutural Rietveld para amostra BTNN30/70 remoída por 22 horas utilizando o grupo espacial *Pm-3m.*

Dados Cristalográficos obtidos para a amostra BTNN30/70						
Simetria	Cúbica	**Posições atômicas / parâmetros de rede**				**Ocupação**
Grupo espacial	*Pm*-3*m*	**Íons**	**x/a**	**y/b**	**z/c**	**O_{cc}**
$a = b$= c	3,9662Å	Ba^{+2}	0,000	0,000	0,000	0,006
Fatores de Confiabilidade		Na^{+1}	0,000	0,000	0,000	0,015
R_e	19,4 %	Nb^{+4}	0,500	0,500	0,500	0,014
R_p	36,9%	Ti^{+5}	0,500	0,500	0,500	0,006
R_{wp}	22,9%	O_1^{-2}	0,000	0,500	0,500	0,062
χ^2	1,4					

Tabela 12 – Resultados do refinamento estrutural Rietveld para amostra BTNN30/70 remoída por 22 horas utilizando o grupo espacial *P*4*mm.*

Dados Cristalográficos obtidos para a amostra BTNN30/70						
Simetria	Tetragonal	**Posições atômicas / parâmetros de rede**				**Ocupação**
Grupo espacial	*P*4*mm*	**Íons**	**x/a**	**y/b**	**z/c**	**O_{cc}**
$a = b$	3,9695 Å	Ba^{+2}	0,000	0,000	-0,023	0,034
c	3,9663 Å					
Fatores de Confiabilidade		Na^{+1}	0,000	0,000	-0,023	0,090
R_e	19,3%	Nb^{+4}	0,500	0,500	0,475	0,082
R_p	35,9%	Ti^{+5}	0,500	0,500	0,475	0,042
R_{wp}	22,8%	O_1^{-2}	0,500	0,500	-0,048	0,117
χ^2	1,39	O_2^{-2}	0,000	0,500	0,555	0,234

Tabela 13 – Resultados do refinamento estrutural Rietveld para amostra BTNN30/70 remoída por 22 h utilizando a coexistência dos grupos espaciais *Pm*-3*m e P4mm.*

Dados Cristalográficos obtidos para a amostra BTNN20/80						
Simetria	Tetragonal	**Posições atômicas / parâmetros de rede**				**Ocupação**
Grupo espacial	*P*4*mm*	**Íons**	**x/a**	**y/b**	**z/c**	**O_{cc}**
$a = b$	3,9729 Å	Ba^{+2}	0,000	0,000	-0,006	0,035
c	3,9663 Å					
Fatores de Confiabilidade		Na^{+1}	0,000	0,000	-0.006	0,089
R_e	19,4%	Nb^{+4}	0,500	0,500	0,493	0,086
R_p	34,1%	Ti^{+5}	0,500	0,500	0,493	0,030
R_{wp}	21,5%	O_1^{-2}	0,500	0,500	0,005	0,115
χ^2	1,24	O_2^{-2}	0,000	0,500	0,504	0,234
Dados Cristalográficos obtidos para a amostra BTNN30/70						
Simetria	Cúbica	**Posições atômicas / parâmetros de rede**				**Ocupação**
Grupo espacial	*Pm-3m*	**Íons**	**x/a**	**y/b**	**z/c**	**O_{cc}**
$a = b$=c	3,9465 Å	Ba^{+2}	0,000	0,000	0,000	0,058
Fatores de Confiabilidade		Na^{+1}	0,000	0,000	0,000	0,015
R_e	19,4%	Nb^{+4}	0,500	0,500	0,500	0,014
R_p	34,1%	Ti^{+5}	0,500	0,500	0,500	0,006
R_{wp}	21,5%	O_1^{-2}	0,500	0,500	0,500	0,056
χ^2	1,24					

Tabela 14– Resultados do refinamento estrutural Rietveld para amostra BTNN20/80 remoída por 22 horas utilizando o grupo espacial *Pm-3m.*

Dados Cristalográficos obtidos para a amostra BTNN20/80						
Simetria	Cúbica	**Posições atômicas / parâmetros de rede**				**Ocupação**
Grupo espacial	*Pm*-3*m*	**Íons**	**x/a**	**y/b**	**z/c**	**O_{cc}**
$a = b$= c	3,9495Å	Ba^{+2}	0,000	0,000	0,000	0,004
Fatores de Confiabilidade		Na^{+1}	0,000	0,000	0,000	0,017
R_e	8,11 %	Nb^{+4}	0,500	0,500	0,500	0,017
R_p	24,5%	Ti^{+5}	0,500	0,500	0,500	0,004
R_{wp}	27,8%	O_1^{-2}	0,000	0,500	0,500	0,060
χ^2	11,72					

Tabela 15 – Resultados do refinamento estrutural Rietveld para amostra BTNN20/80 remoída por 22 horas utilizando o grupo espacial *P*4*mm.*

Dados Cristalográficos obtidos para a amostra BTNN20/80						
Simetria	Tetragonal	**Posições atômicas / parâmetros de rede**				**Ocupação**
Grupo espacial	*P*4*mm*	**Íons**	**x/a**	**y/b**	**z/c**	**O_{cc}**
$a = b$	3,9461 Å	Ba^{+2}	0,000	0,000	-0,048	0,022
c	3,9530 Å					
Fatores de Confiabilidade		Na^{+1}	0,000	0,000	-0,048	0,102
R_e	8,68%	Nb^{+4}	0,500	0,500	0,443	0,098
R_p	21,6%	Ti^{+5}	0,500	0,500	0,443	0,026
R_{wp}	23,6%	O_1^{-2}	0,500	0,500	0,027	0,118
χ^2	7,38	O_2^{-2}	0,000	0,500	0,484	0,237

Tabela 16 – Resultados do refinamento estrutural Rietveld para amostra BTNN20/80 remoída por 22 h utilizando a coexistência dos grupos espaciais *Pm*-3*m e P4mm.*

Dados Cristalográficos obtidos para a amostra BTNN20/80						
Simetria	Tetragonal	**Posições atômicas / parâmetros de rede**				**Ocupação**
Grupo espacial	*P*4*mm*	**Íons**	**x/a**	**y/b**	**z/c**	**O_{cc}**
$a = b$	3,9254 Å	Ba^{+2}	0,000	0,000	0,271	0,022
c	3,9706 Å					
Fatores de Confiabilidade		Na^{+1}	0,000	0,000	0,271	0,102
R_e	8,54 %	Nb^{+4}	0,500	0,500	0,769	0,099
R_p	16,7%	Ti^{+5}	0,500	0,500	0,769	0,025
R_{wp}	20,1%	O_1^{-2}	0,500	0,500	0,305	0,109
χ^2	5,48	O_2^{-2}	0,000	0,500	0,878	0,236
Dados Cristalográficos obtidos para a amostra BTNN20/80						
Simetria	Cúbica	**Posições atômicas / parâmetros de rede**				**Ocupação**
Grupo espacial	*Pm-3m*	**Íons**	**x/a**	**y/b**	**z/c**	**O_{cc}**
$a = b$=c	3,9465 Å	Ba^{+2}	0,000	0,000	0,000	0,003
Fatores de Confiabilidade		Na^{+1}	0,000	0,000	0,000	0,017
R_e	8,54 %	Nb^{+4}	0,500	0,500	0,500	0,015
R_p	16,7%	Ti^{+5}	0,500	0,500	0,500	0,006
R_{wp}	20,1%	O_1^{-2}	0,500	0,500	0,500	0,054
χ^2	5,48					

Nota-se nas Figuras 57 e 58 que, com o alargamento dos picos ocasionado pela remoagem, tornou-se ainda mais difícil o ajuste com uma única fase, especialmente para a amostra BTNN20/80 remoída por 22 horas. Ainda, se avaliarmos os fatores de confiabilidade do refinamento Rietveld todos os fatores de confiabilidade do modelo proposto com a coexistência das fases (*P*4*mm* + *Pm*-3*m*) diminuíram. Quanto ao critério gráfico as ampliações do pico principal nas soluções sólidas BTNN30/70 e BTNN20/80 remoídas por 22 horas nos mostram que esse pico é assimétrico e, é notório que devido a isso o modelo proposto com as duas fases (*P*4*mm* + *Pm*-3*m*) se ajusta melhor ao mesmo. Esses resultados evidenciam o que foi reportado da literatura, que estamos trabalhando com concentrações na região limítrofe para a transição de fases de cúbica para tetragonal. Portanto, os modelos propostos com a fase tetragonal (*P*4*mm*) ou a fase cúbica (*Pm*-3*m*) não conseguem ajustar esse pico apropriadamente.

As quantidades das fases nesse refinamento para a amostra BTNN30/70 com 22 h de remoagem são de 93% ± 1 e 6% ± 1 para as fases *P*4*mm e Pm-3m*, respectivamente e para a amostra BTNN20/80 com 22h de remoagem são de 56 ± 2 e 43 ± 2 para as fases *P*4*mm e Pm-3m*, respectivamente.

Mantendo o protocolo de refinamento foi feito o refinamento para a amostra BTNN20/80 após 24 de micromoagem. A amostra BTNN30/70 com 24 horas de micromoagem não foi refinada porque seu espectro de raios X é similar a amostra remoída por 22 h. Na Figura 59 são exibidos os dados experimentais e o critério gráfico, obtidos do refinamento Rietveld para a amostra BTNN20/80 após 24 horas de micromoagem. Em seguida, nas Tabelas 17, 18 e 19, apresentamos os resultados oriundos do refinamento.

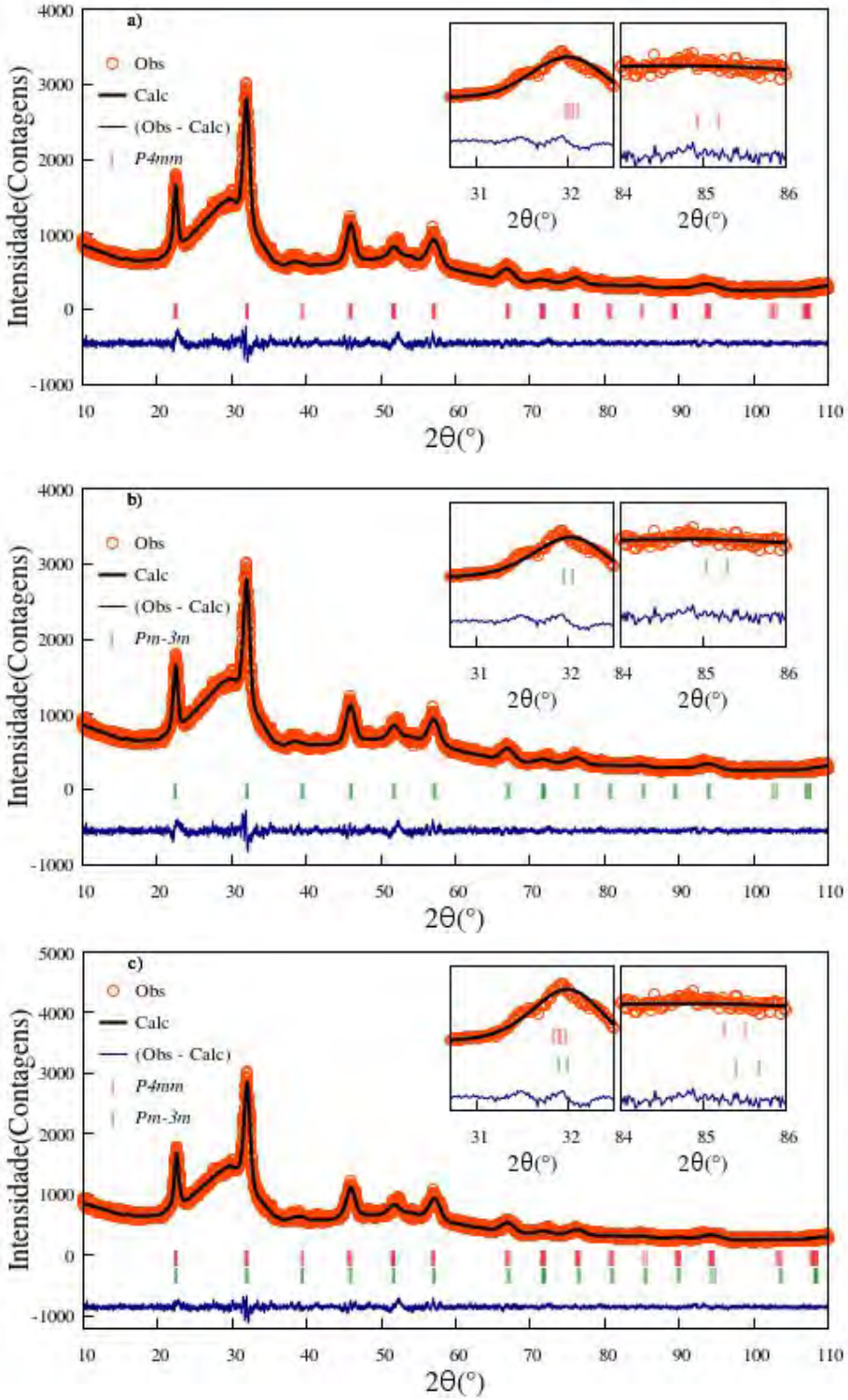

Figura 59 – Difratograma experimental, calculado e o critério gráfico (diferença entre o difratograma medido e o calculado), obtidos do refinamento Rietveld utilizando os grupos espaciais *a) P*4*mm, b) Pm*-3*m* e c) Coexistência das fases (*P*4*mm* + *Pm*-3*m*) para a amostra $Ba_{0,2}Na_{0,8}Ti_{0,2}Nb_{0,8}O_3$ após micromoagem de 24 h.

Nas Tabelas 17 à 19 apresentamos os resultados dos refinamentos estruturais Rietveld para as amostras BTNN20/80 com 24 horas de micromoagem empregando os três modelos estudados.

Tabela 17 – Resultados do refinamento estrutural Rietveld para amostra BTNN20/80 com micromoagem de 24 horas utilizando o grupo espacial *Pm-3m.*

Dados Cristalográficos obtidos para a amostra BTNN30/70						
Simetria	Cúbica	**Posições atômicas / parâmetros de rede**				**Ocupação**
Grupo espacial	*Pm*-3*m*	**Íons**	**x/a**	**y/b**	**z/c**	**O_{cc}**
$a = b$= c	3,995Å	Ba^{+2}	0,000	0,000	0,000	0,004
Fatores de Confiabilidade		Na^{+1}	0,000	0,000	0,000	0,017
R_e	23,1 %	Nb^{+4}	0,500	0,500	0,500	0,017
R_p	41,2%	Ti^{+5}	0,500	0,500	0,500	0,004
R_{wp}	28,9%	O_1^{-2}	0,000	0,500	0,500	0,062
χ^2	1,56					

Tabela 18– Resultados do refinamento estrutural Rietveld para amostra BTNN20/80 com 24 horas de micromoagem utilizando o grupo espacial *P4mm.*

Dados Cristalográficos obtidos para a amostra BTNN30/70						
Simetria	Tetragonal	**Posições atômicas / parâmetros de rede**				**Ocupação**
Grupo espacial	*P4mm*	**Íons**	**x/a**	**y/b**	**z/c**	**O_{cc}**
$a = b$	3,9461 Å	Ba^{+2}	0,000	0,000	0,019	0,023
c	3,9581 Å					
Fatores de Confiabilidade		Na^{+1}	0,000	0,000	0,019	0,102
R_e	19,3%	Nb^{+4}	0,500	0,500	0,516	0,100
R_p	35,9%	Ti^{+5}	0,500	0,500	0,516	0,025
R_{wp}	22,8%	O_1^{-2}	0,500	0,500	0,027	0,119
χ^2	1,39	O_2^{-2}	0,000	0,500	0,558	0,238

Tabela 19 – Resultados do refinamento estrutural Rietveld para amostra BTNN20/80 com 24 horas de micromoagem utilizando a coexistência dos grupos espaciais *Pm-3m e P4mm.*

Dados Cristalográficos obtidos para a amostra BTNN20/80						
Simetria	Tetragonal	**Posições atômicas / parâmetros de rede**				**Ocupação**
Grupo espacial	*P4mm*	**Íons**	**x/a**	**y/b**	**z/c**	**O_{cc}**
$a = b$	3,9484 Å	Ba^{+2}	0,000	0,000	0,271	0,022
c	3,9600 Å					
Fatores de Confiabilidade		Na^{+1}	0,000	0,000	0,271	0,103
R_e	23%	Nb^{+4}	0,500	0,500	0,769	0,099
R_p	45%	Ti^{+5}	0,500	0,500	0,769	0,025
R_{wp}	32,3%	O_1^{-2}	0,500	0,500	0,305	0,109
χ^2	1,98	O_2^{-2}	0,000	0,500	0,807	0,236
Dados Cristalográficos obtidos para a amostra BTNN30/70						
Simetria	Cúbica	**Posições atômicas / parâmetros de rede**				**Ocupação**
Grupo espacial	*Pm-3m*	**Íons**	**x/a**	**y/b**	**z/c**	**O_{cc}**
$a = b$=c	3,9748 Å	Ba^{+2}	0,000	0,000	0,000	0,003
Fatores de Confiabilidade		Na^{+1}	0,000	0,000	0,000	0,017
R_e	23%	Nb^{+4}	0,500	0,500	0,500	0,016
R_p	45%	Ti^{+5}	0,500	0,500	0,500	0,005
R_{wp}	32,3%	O_1^{-2}	0,500	0,500	0,500	0,054
χ^2	1,98					

Os melhores resultados dos fatores de confiabilidade foram os apresentados para os modelos monofásicos. Quanto ao critério gráfico as ampliações do pico principal nas soluções sólidas BTNN20/80 após 24 horas de micromoagem nos mostram os três ajustes são muito similares, no entanto pode-se descartar o modelo cúbico com grupo espacial (*Pm*-3*m*), pois essa amostra é "polarizável". O modelo proposto de coexistência de fases (*P*4*mm* + *Pm*-3*m*) apresenta as seguintes quantidades de cada fase 93% ± 5 e 7% ± 5 para as fases *P*4*mm e Pm-3m*, respectivamente.

6.3 Amostras Sinterizadas

Nesta seção serão apresentados os resultados de MEV e comportamento dielétrico das amostras sinterizadas, e uma discussão relativa de como a distribuição de tamanhos médios de grão afeta as propriedades do material após a sinterização. Para tanto, todas as amostras, conformadas na forma de pastilhas com aproximadamente 1 mm de espessura e 10 mm de diâmetro, foram sinterizadas durante uma hora a 1523 K em atmosfera de oxigênio.

6.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura: Amostras Sinterizadas

A seguir serão apresentadas as micrografias obtidas por MEV (todas no modo de detecção de elétrons seciundários) para as amostras BTNN30/70 e BTNN20/80 sem remoagem, remoídas por 22h e com 24 h de micromoagem, após a sinterização a 1523 K em atmosfera de oxigênio por 1 h.

Com o propósito de aprofundar a análise das imagens obtidas, foram construídos histogramas relativos à distribuição de tamanhos médios de grão. Para a sua execução, calculou-se a média das medidas da diagonal maior e menor de cerca de 200 grãos presentes na imagem. Em seguida, os gráficos do número de grãos em função do tamanho médio de grãos (com ajuste matemático usando uma distribuição LogNormal) foram construídos para cada caso.

O que observa-se é que todas as amostras, após a sinterização, apresentaram, dentro do desvio inerente aos protocolos empregados, o mesmo tamanho médio de grão, mas com distribuições de tamanhos médios de grãos bem diferentes. De fato, as amostras BTNN30/70 0 h, BTNN30/70 24 h de micromoagem e BTNN20/80 24 h de micromoagem (Figuras 60, 62 e 65) foram as que apresentaram uma distribuição de tamanhos médios de grão mais alargada. Essas características microestruturais, certamente, tendem a dificultar a densificação e a diminuir a densidade aparente total dessas amostras, como de fato foi observado nos resultados provenientes das medidas de densidade calculadas pelo princípio de Arquimedes. Para as amostras citadas acima as densidades foram, respectivamente, 3,84 g/cm^3, 3,77 g/cm^3, 3,66 g/cm^3. Já para as cerâmicas BTNN30/70 22 h de remoagem, BTNN20/80 0 h e 22 h de remoagem observa-se uma distribuição de tamanhos médios de grão mais estreita, o que fez com que as

densidades aparentes totais dessas amostras aumentasse em relação as demais, alcançando, respectivamente, 4,04 g/cm^3, 4,66 g/cm^3 e 4,5 g/cm^3.

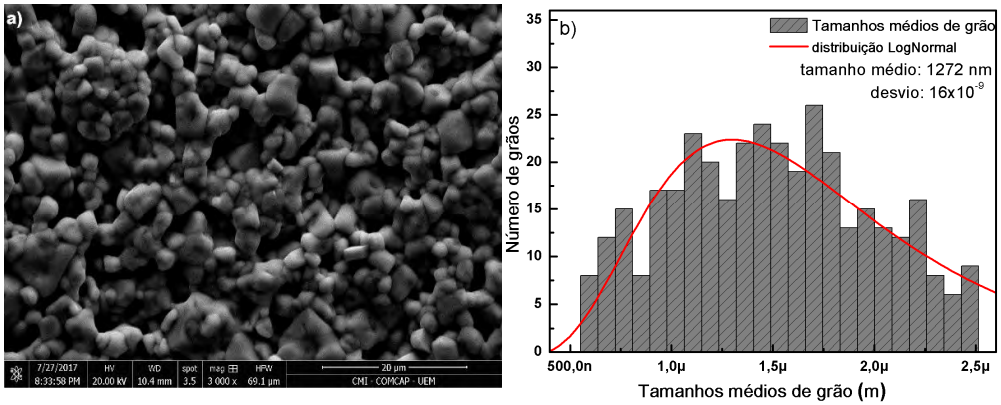

Figura 60– (a) micrografia obtida por MEV, e **(b)** histograma de distribuição de tamanhos médios de grão para a amostra BTNN30/70 0h sinterizada a 1523 K em atmosfera de oxigênio. Linha ajuste: LogNormal.

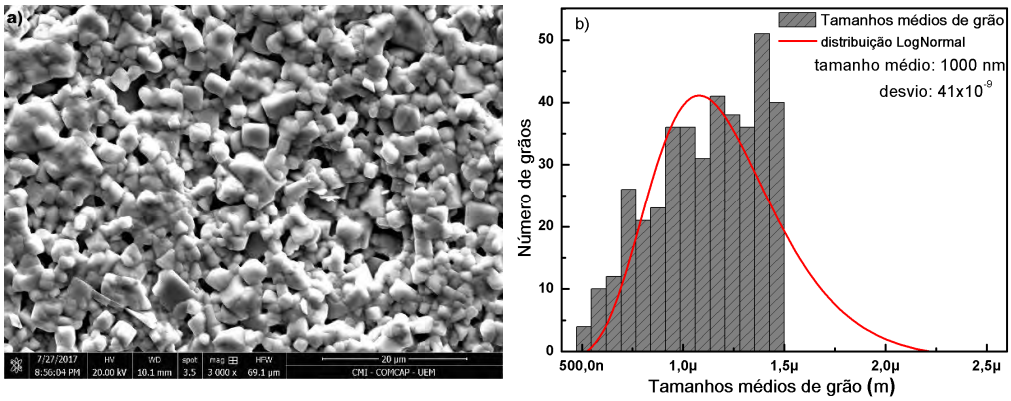

Figura 61– (a) micrografia obtida por MEV, e **(b)** histograma de distribuição de tamanhos médios de grão para a amostra BTNN30/70 22h de remoagem sinterizada a 1523 K em atmosfera de oxigênio. Linha ajuste: distribuição LogNormal.

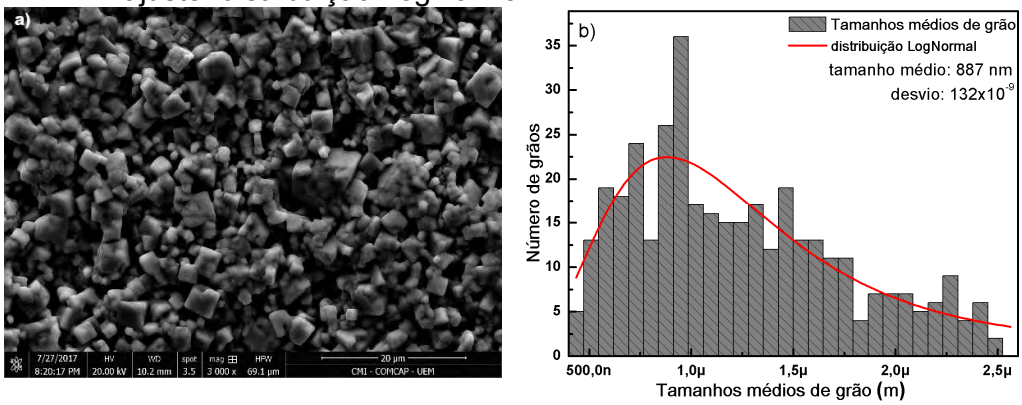

Figura 62– (a) micrografia obtida por MEV, e **(b)** histograma de distribuição de tamanhos médios de grão para a amostra BTNN30/70 24h de micromoagem sinterizada a 1523 K em atmosfera de oxigênio. Linha ajuste: distribuição LogNormal.

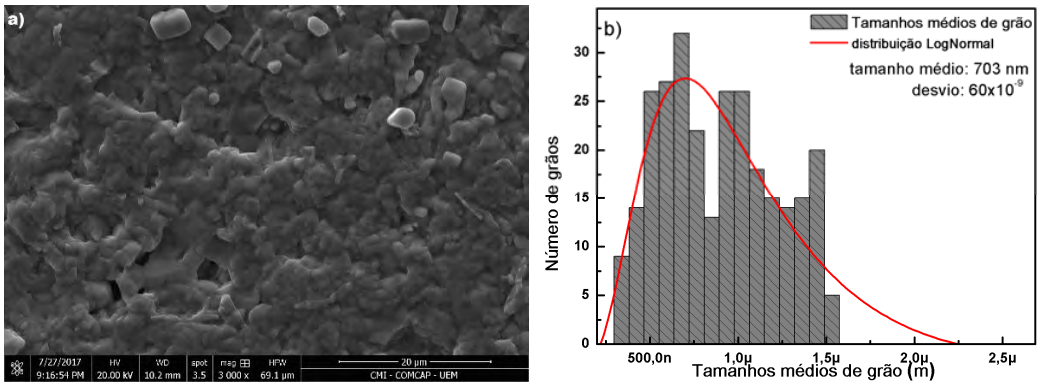

Figura 63– (a) micrografia obtida por MEV, e **(b)** histograma de distribuição de tamanhos médios de grão para a amostra BTNN20/80 0h sinterizada a 1523 K em atmosfera de oxigênio. Linha ajuste: LogNormal

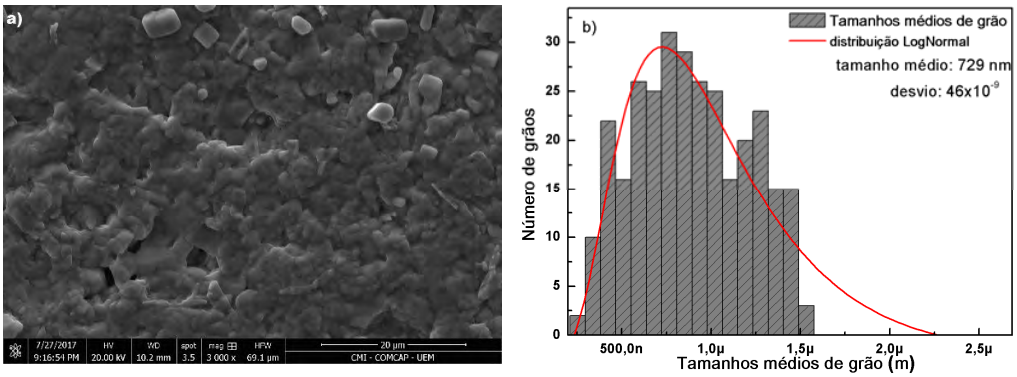

Figura 64– (a) micrografia obtida por MEV, e **(b)** histograma de distribuição de tamanhos médios de grão para a amostra BTNN20/80 22h de remoagem sinterizada a 1523 K em atmosfera de oxigênio. Linha ajuste: distribuição LogNormal

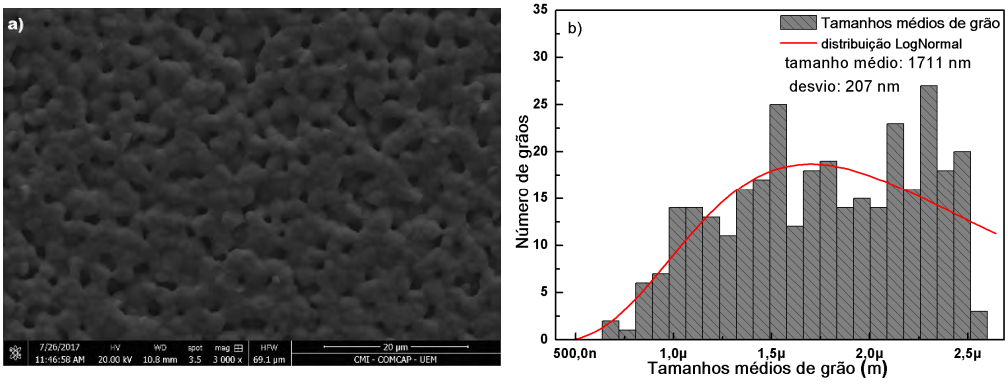

Figura 65– (a) micrografia obtida por MEV, e **(b)** histograma de distribuição de tamanhos médios de grão para a amostra BTNN20/80 24h de micromoagem sinterizada a 1523 K em atmosfera de oxigênio. Linha ajuste: distribuição LogNormal.

6.3.2 Caracterização Dielétrica: Amostras Sinterizadas

As Figuras 66 e 68 apresentam os comportamentos da parte real e imaginária da constante dielétrica complexa (em função da frequência e temperatura), enquanto as perdas dielétricas são apresentadas nas Figuras 67 e 69 (em função da frequência e temperatura) para as amostras BTNN30/70 e BTNN20/80, respectivamente, com remoagem de 0 hora e 22 horas, e micromoagem de 24 horas.

Observa-se nas Figuras 66 e 68 que a constante dielétrica apresenta uma forte dispersão com a frequência, sendo que essa dispersão ocorre de maneira distinta para a constante dielétrica real e imaginária. No caso da constante dielétrica real a dispersão acontece às temperaturas inferiores à T_m, enquanto que para a permissividade imaginária ela é observada para temperaturas superiores à T_m. Ocorre, também, a diminuição dos valores de permissividade real e aumento da permissividade imaginária com o aumento da frequência. Essas características são comuns aos materiais ferroelétricos relaxores e têm sido atribuídas a vários fatores, como às flutuações locais da composição química, flutuações da concentração de defeitos estruturais e anisotropias no crescimento dos grãos [19]. Esse comportamento é acompanhado por um pico na tangente de perda (Figuras 67 e 69), cujas posições se deslocam em direção a temperaturas mais altas com o aumento da frequência. Esse pico, por sua vez, pode indicar a ocorrência de um processo de relaxação termicamente ativado. Nas Figuras 67 e 69 também percebe-se um aumento da perda dielétrica em relação ao aumento da frequência. Os valores das perdas podem ser considerados baixos, visto que a maior perda é de ~7% e é observada na amostra BTNN30/70 sem remoagem, na frequência de 1 MHz e à 217 K.

É válido chamar a atenção para a Figura 66 (b), a qual apresenta os resultados das caracterizações dielétricas da cerâmica BTNN30/70 com 22 h de remoagem. A região em destaque (círculo) sinaliza um comportamento distinto ou não visível nas demais amostras. Esse fenômeno ocorre na temperatura de melhor polarização da amostra (resultado a ser discutido na seção 6.4). Esse resultado indica ainda, que analisar essas amostras por DRX à baixas temperaturas seria algo muito interessante. Contudo, no momento não possuímos, tal facilidade

experimental. Nota-se também, uma forte assimetria dos picos, no que seria a convolução de dois picos distintos. Essa característica, juntamente com a dispersão observada acima de ~320 K reforça nossa percepção de que nessa amostra, e nessa faixa de temperaturas, estamos diante da coexistência de dois processos distintos de relaxação, ou de que a amostra sofre uma transição de fases estrutural. Novamente, análises por DRX e baixas temperaturas podem ajudar a elucidar essa questão. Ainda sobre a amostra BTNN30/70 com 22 h de remoagem, a Figura 67(b) na qual é apresentada a perda dielétrica dessa amostra, observa-se que em temperaturas superiores à temperatura ambiente há um comportamento que pode ser decorrente de processos condutivos, ou uma segunda relaxação. Devido às nossas limitações técnicas não foi possível distinguir entre um e o outro processo, mas é importante ressaltar que esse comportamento não está influenciando o comportamento dielétrico da amostra, pelo menos até a temperatura ambiente.

Nas Figuras 67 (a) e (c) assim como observado nas Figuras 66 (a) e (c) para temperaturas próximas à 400 K, existe um comportamento peculiar, do qual não podemos inferir acerca de sua origem simplesmente analisando essas curvas. Contudo, quando analisamos as perdas dielétricas dessas amostras (Figura 69 (a) e (c)), é nítido que temos um segundo pico, sinalizando que esse comportamento peculiar na constante dielétrica pode ser decorrente de um segundo processo de relaxação.

Quanto a influência do tamanho médio de grãos sobre as propriedades dielétricas das amostras, notamos que para as amostras BTNN30/70 e BTNN20/80 com 24 h de micromoagem, são as que apresentam as distribuições de tamanhos médios de grão mais alargadas após a sinterização, e que consequentemente possuem a menor densidade aparente total, a constante dielétrica é menor e a temperatura em que ocorre a máxima constante dielétrica é maior.

.

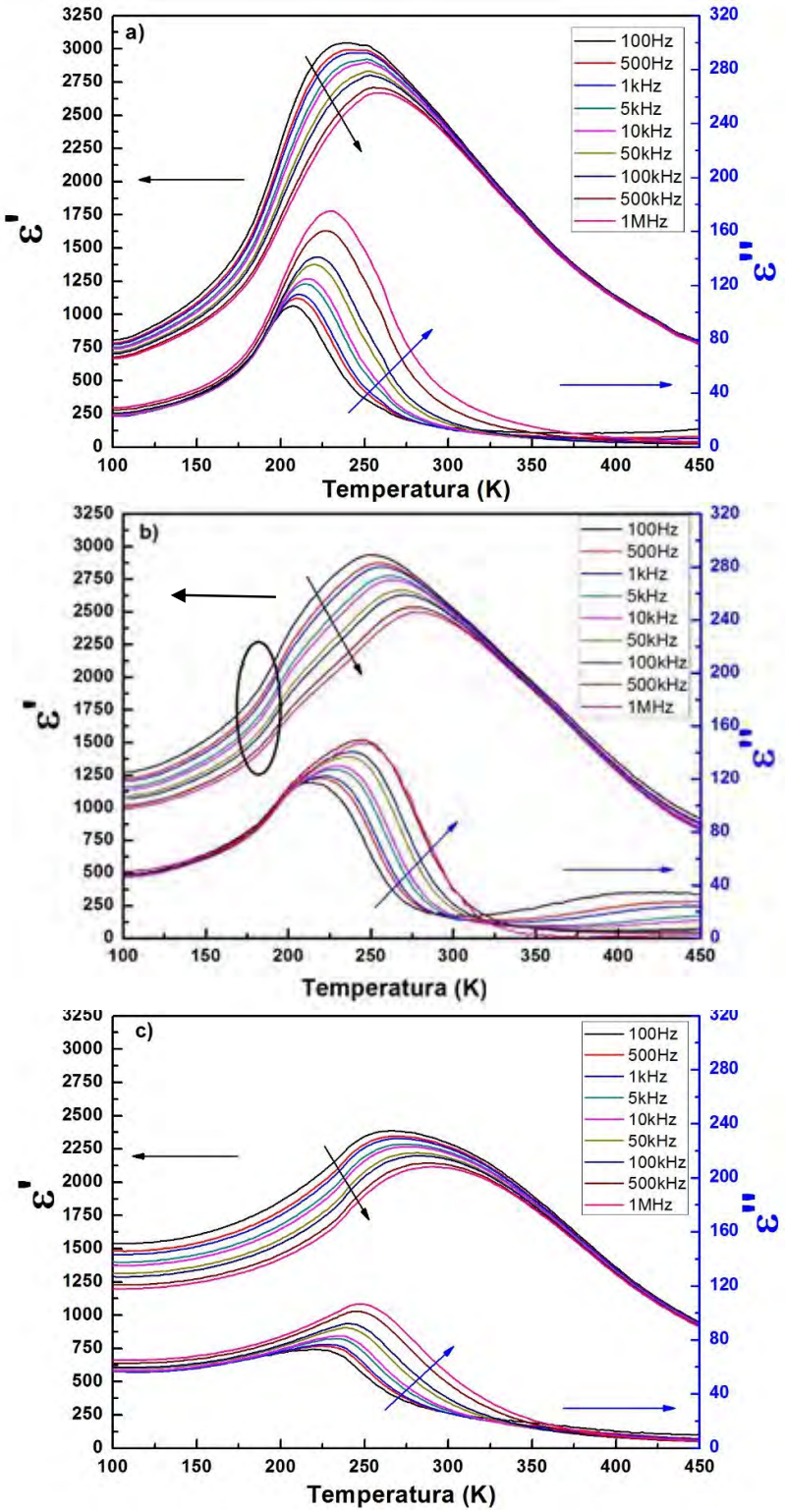

Figura 66 – Constante dielétrica real, ε',e imaginária, ε",em função da temperatura e frequência para a amostra cerâmica BTNN30/70: a) Zero hora de remoagem b) 22 horas de remoagem e c) 24 horas de micromoagem. Círculo vide texto página 112.

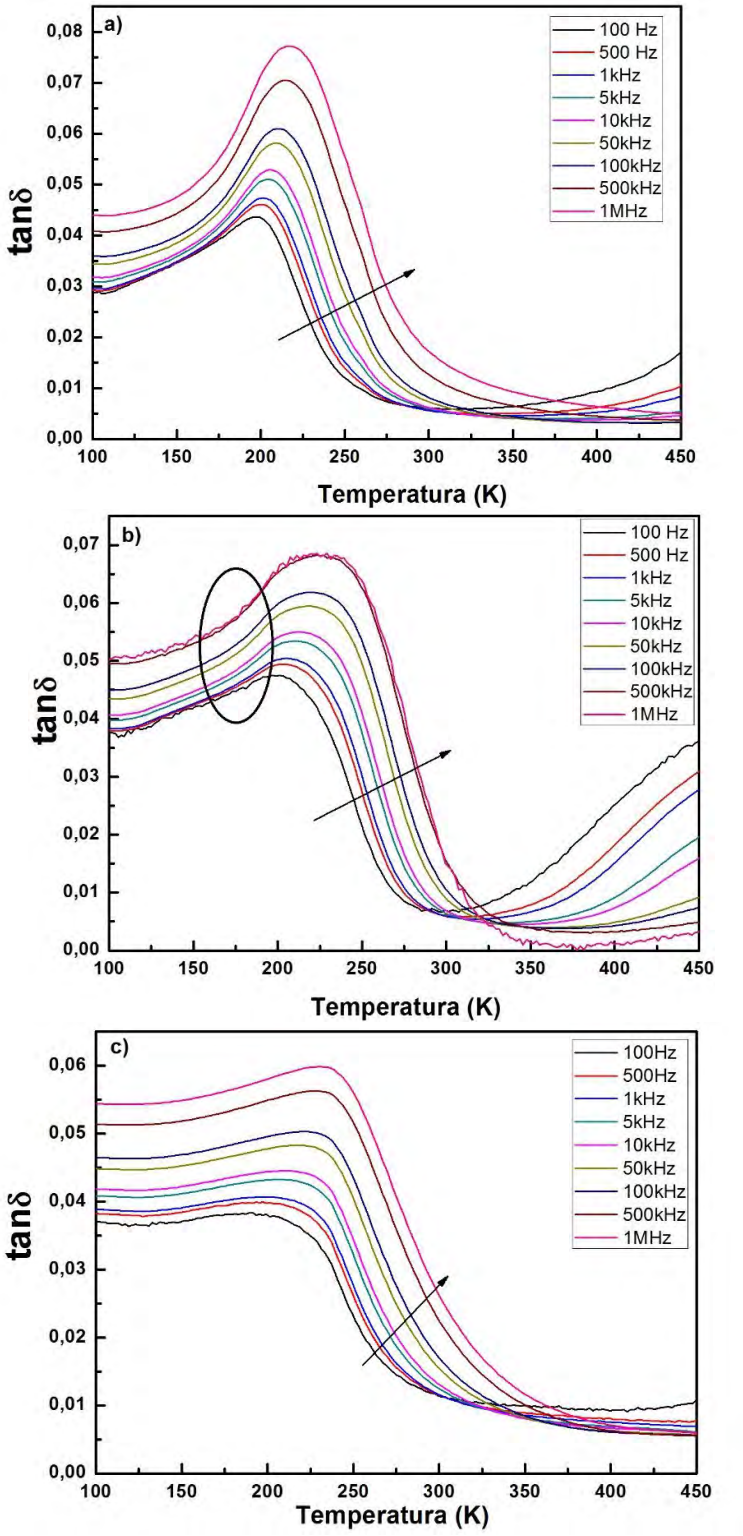

Figura 67 – Perdas dielétricas em função da temperatura e frequência para a amostra cerâmica BTNN30/70: a) Zero hora de remoagem b) 22 horas de remoagem e c) 24 horas de micromoagem. Círculo vide texto página 116.

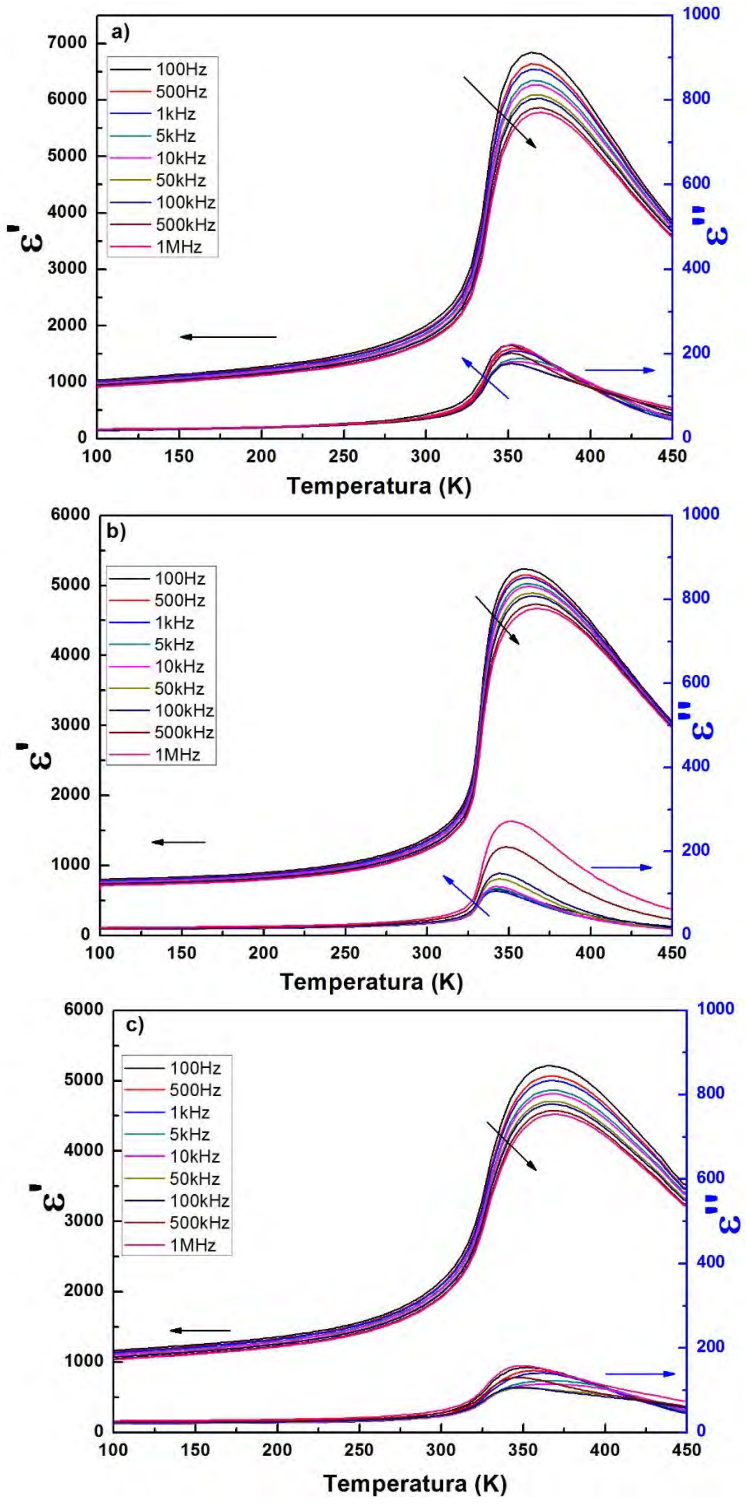

Figura 68 – Constante dielétrica real, ε',e imaginária, ε",em função da temperatura e frequência para a amostra cerâmica BTNN20/80: a) Zero hora de remoagem b) 22 horas de remoagem e c) 24 horas de micromoagem.

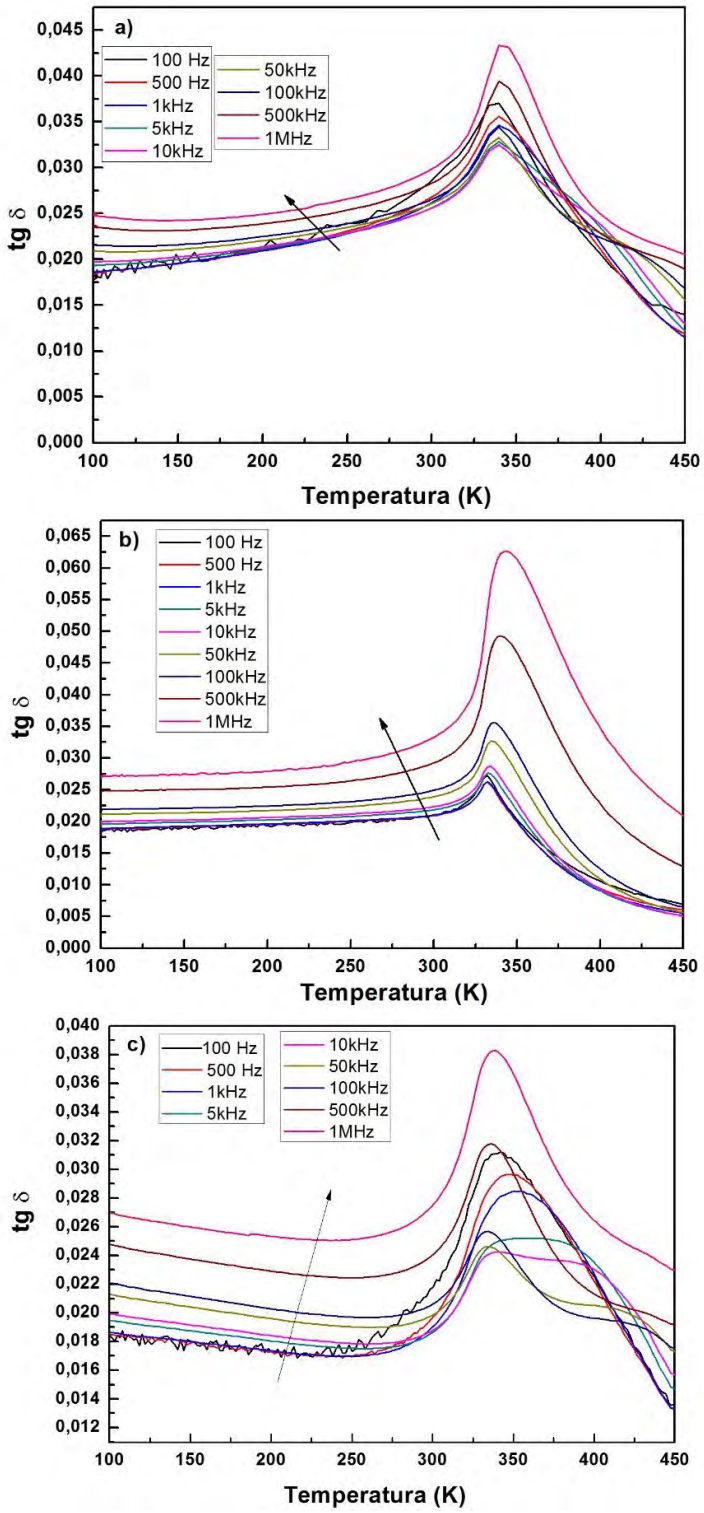

Figura 69 – Perdas dielétricas em função da temperatura e frequência para a amostra cerâmica BTNN20/80: a) Zero hora de remoagem b) 22 horas de remoagem e c) 24 horas de micromoagem.

A variação dos parâmetros dielétricos com a frequência é uma propriedade intrínseca de todos os dielétricos, conhecida como dispersão dielétrica. O primeiro modelo para o fenômeno da dispersão dielétrica foi proposto por Debye [94], no qual considera-se um meio composto de dipolos não interagentes submetidos a um campo elétrico oscilatório. Embora a teoria de Debye seja amplamente aceita na interpretação da dispersão dielétrica, resultados experimentais raramente concordam com seu modelo. O principal fator de divergências é a consideração de apenas um tempo de relaxação [18].

Para considerar o efeito da distribuição de tempos de relaxação, Cole e Cole [95,96], propuseram a modificação do modelo de Debye. Graficamente, as curvas de dispersão do modelo de Cole-Cole são como a curva ilustrada na Figura 70.

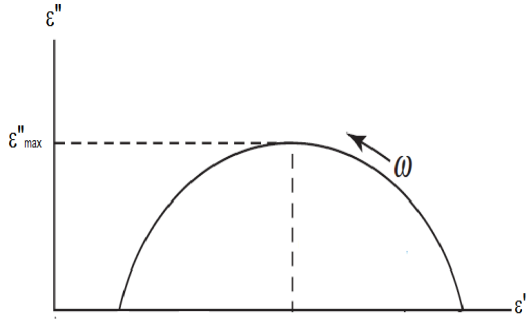

Figura 70 – Diagrama de Argand para o modelo de Cole-Cole [18].

Há também outros modelos que buscam descrever a dispersão da constante dielétrica em relação à frequência. Um deles é a lei de Vogel - Fulcher, apresentada a seguir:

$$f = f_0 \exp \frac{-E_a}{K_b (T_m - T_f)}$$

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 (freezing).

As Figuras 71 a 76 apresentam os diagramas de Cole-Cole para as amostras BTNN30/70 e BTNN20/80 com remoagem de 0 hora e 22 horas e micromoagem de 24 horas em diferentes temperaturas. Em nenhuma temperatura o arco fica visível. Ou seja, o diagrama de Cole-Cole não torna claro o aparecimento de uma

relaxação, o que deixa dúvida quanto ao caráter dipolar dos fenômenos. Por outro lado, as constantes dielétricas e as medidas piroelétricas em função da temperatura (que serão apresentadas na seção seguinte) mostram que há uma polarização, talvez oriunda de uma transição de fase estrutural. Portanto, e como afirmado anteriormente, para identificar a origem dessa relaxação são necessários estudos por DRX à baixas temperaturas, refinamento estrutural Rietveld e também analisar as medidas dielétricas em um intervalo maior de frequências e temperaturas.

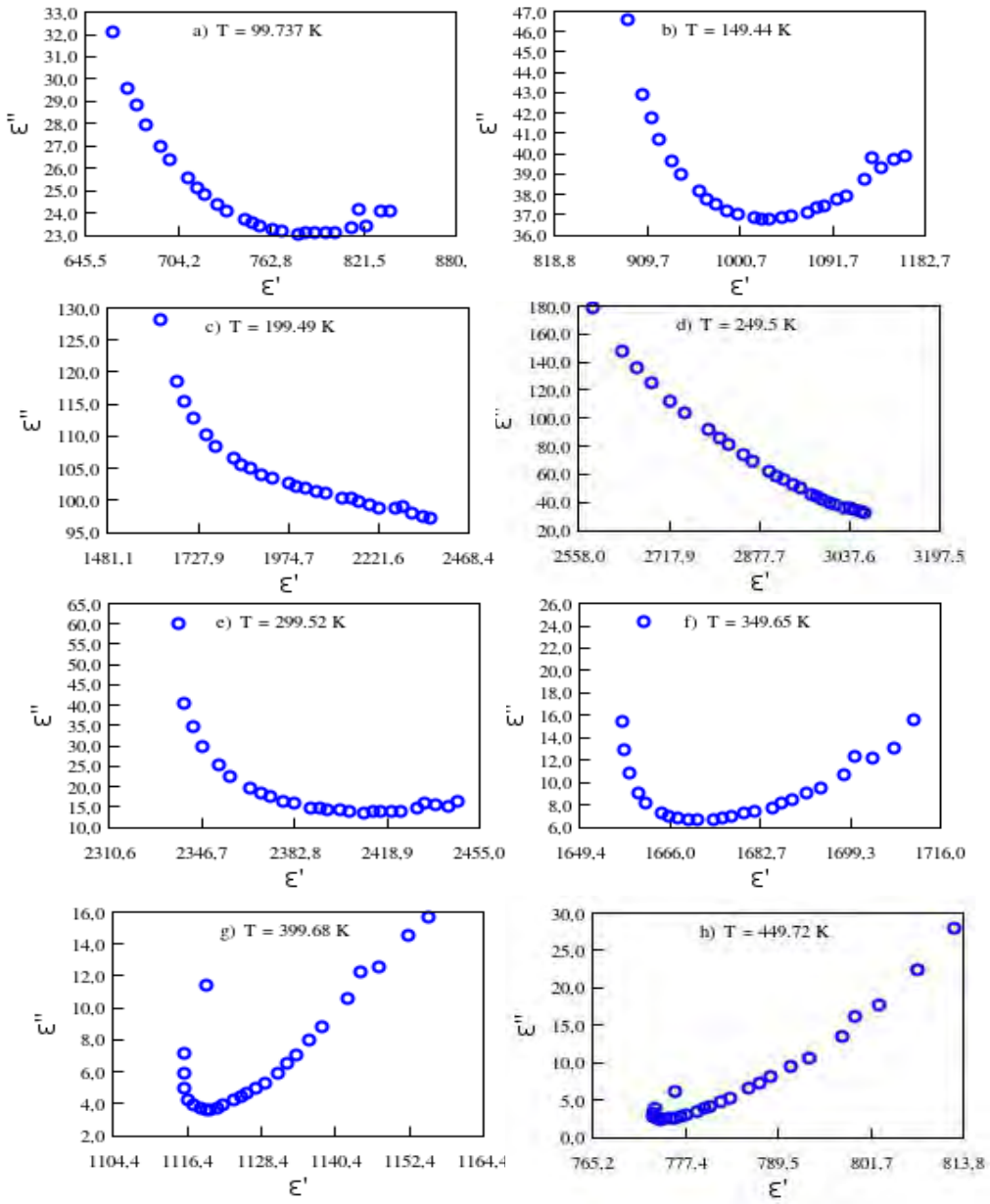

Figura 71 – Diagramas de Cole-Cole em diversas temperaturas para as amostras cerâmicas BTNN30/70 sem remoagem.

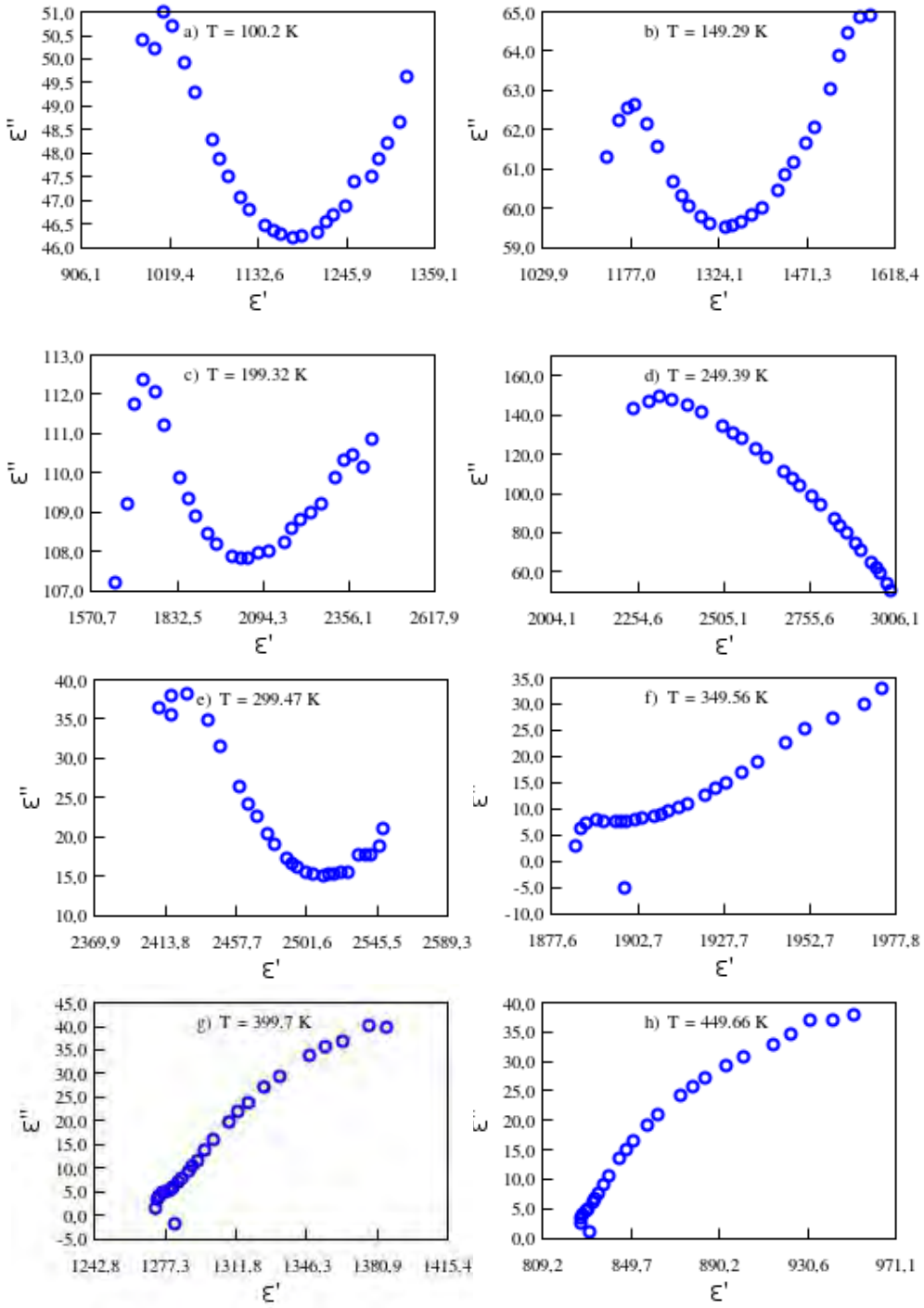

Figura 72 – Diagramas de Cole-Cole em diversas temperaturas para as amostras cerâmicas BTNN30/70 com 22 horas de remoagem.

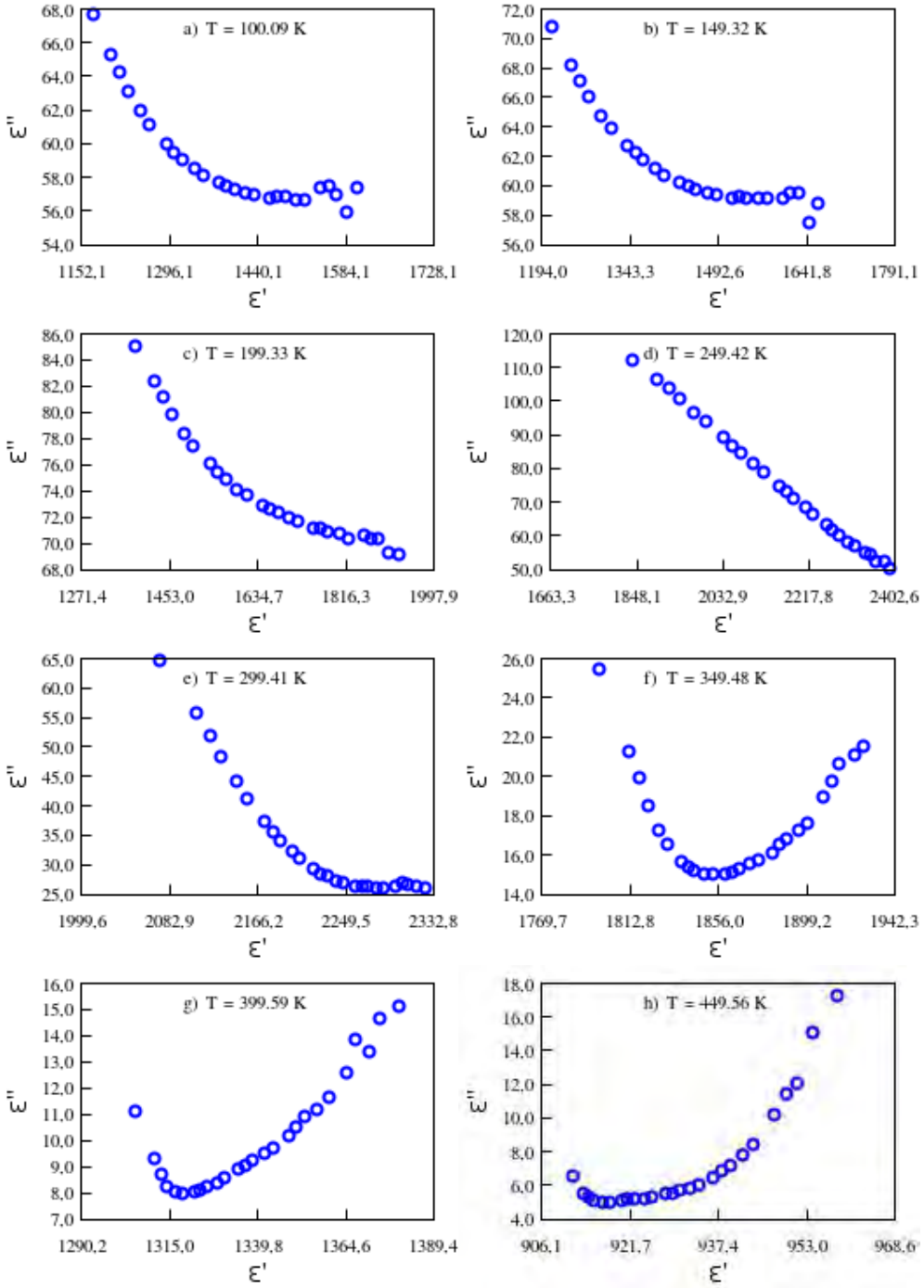

Figura 73 – Diagramas de Cole-Cole em diversas temperaturas para as amostras cerâmicas BTNN30/70 com 24 horas de micromoagem.

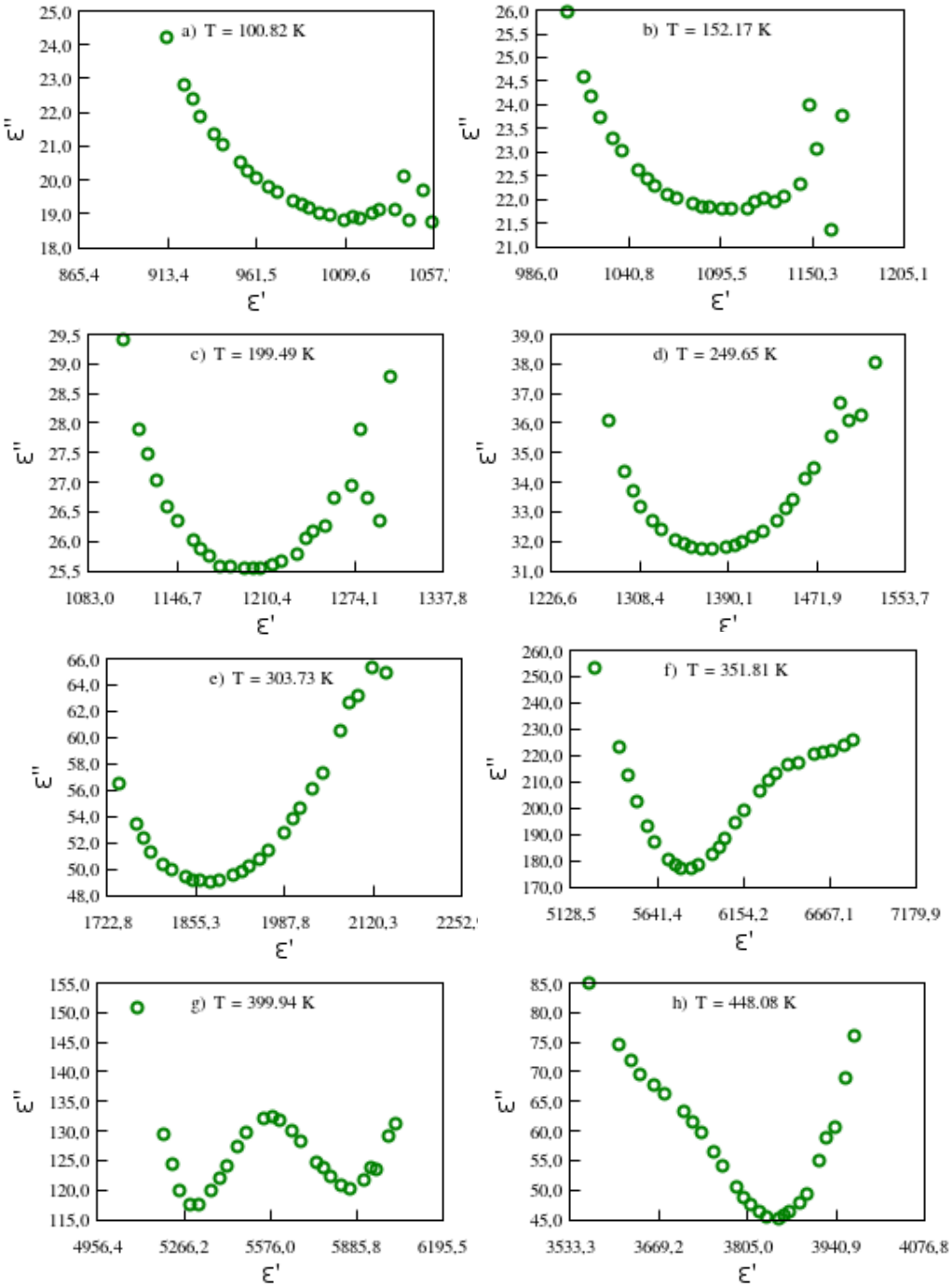

Figura 74 – Diagramas de Cole-Cole em diversas temperaturas para as amostras cerâmicas BTNN20/80 sem remoagem.

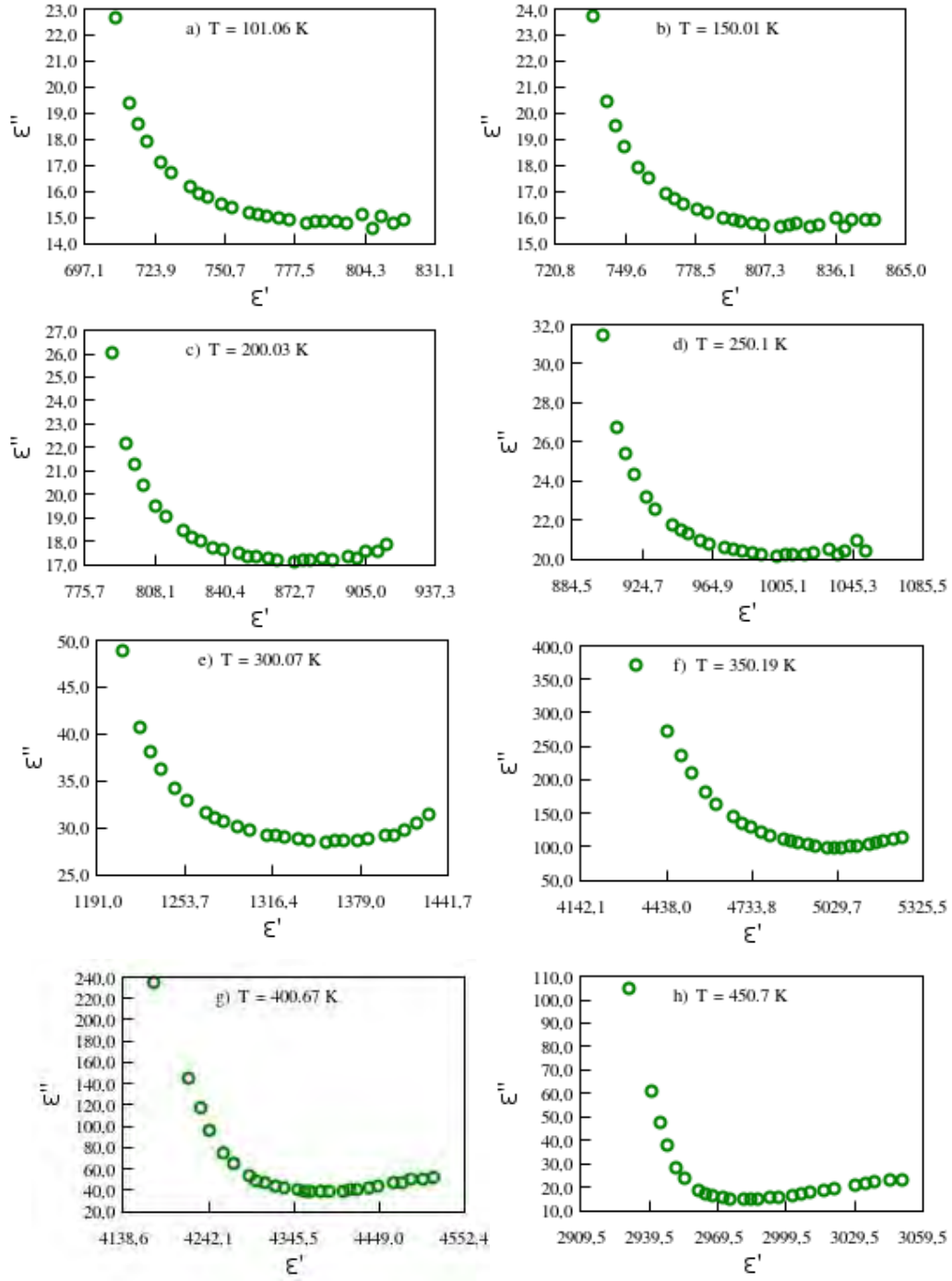

Figura 75 – Diagramas de Cole-Cole em diversas temperaturas para as amostras cerâmicas BTNN20/80 com 22 horas de remoagem.

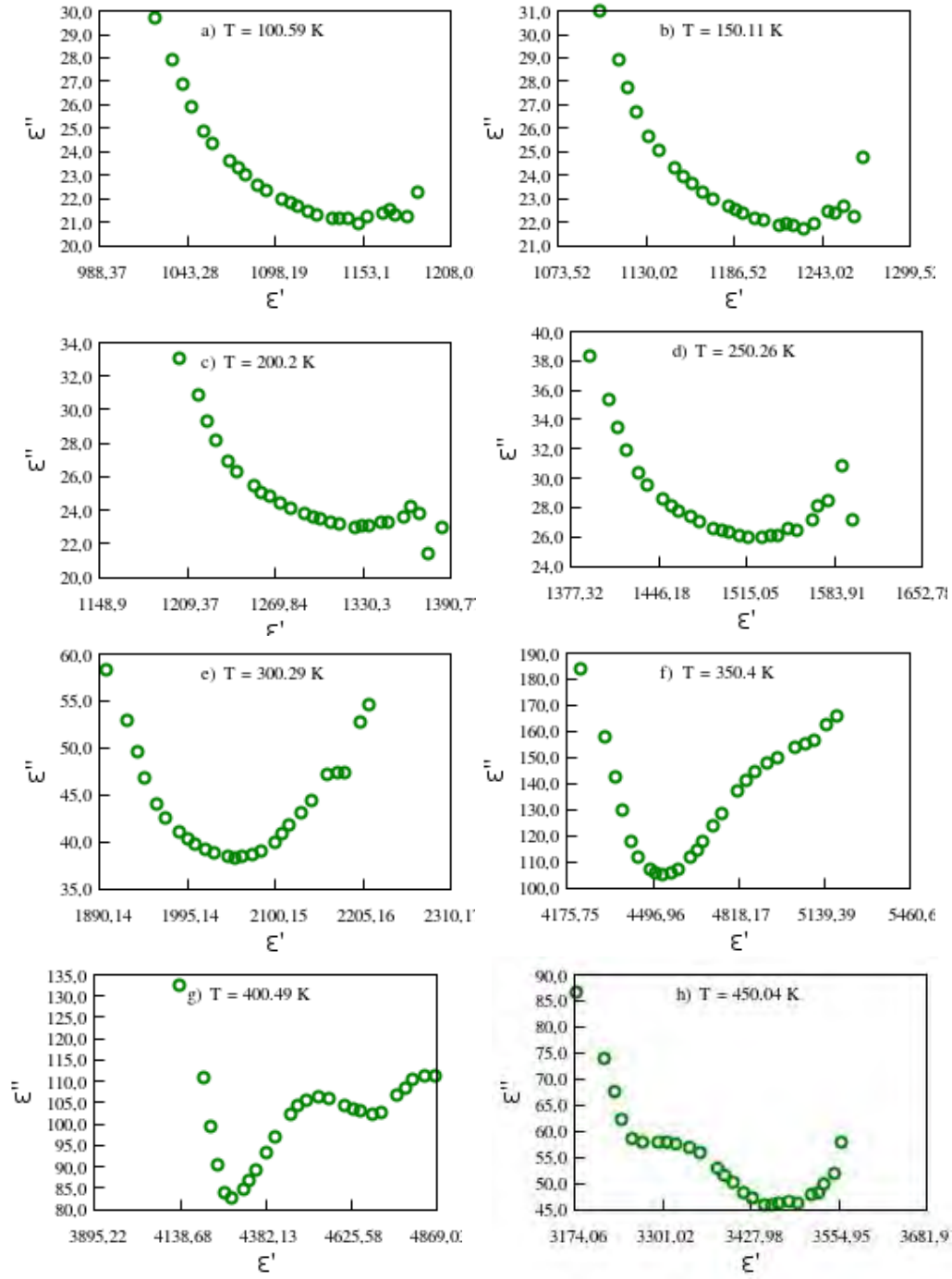

Figura 76 – Diagramas de Cole-Cole em diversas temperaturas para as amostras cerâmicas de BTNN20/80 com 24 horas de micromoagem.

A Figura 77 apresenta a dependência do logarítmo neperiano da frequência (ln f) com a temperatura, e o ajuste usando a relação de Vogel – Fulcher para as amostras BTNN30/70 com remoagem de 0 hora e 22 horas e micromoagem de 24 horas. Os parâmetros do ajuste estão inseridos na Figura 77. A energia de ativação se encontra na mesma ordem de grandeza da energia de ativação reportada por Abdelkefi et al. e Bak [33, 36]. No entanto, os autores não publicaram os demais parâmetros do ajuste. O fato das frequências obtidas do ajuste estarem com valores próximos a região de micro-ondas nos faz pensar na hipótese de que a expressão de Vogel-Fulcher não consegue descrever o processo de relaxação principal, devido à influência do segundo processo sobre a T_m. Por outro lado, esses resultados nos instigam a estudar, num futuro próximo, a aplicabilidade desse material como dispositivos sintonizáveis por micro-ondas, pois ele apresenta as características preliminares para tal estudo como alta constante dielétrica e baixa perda dielétrica a temperatura ambiente da ordem de 2400 e 0,0056, respectivamente.

Para as amostras BTNN20/80 com remoagem de 0 hora e 22 horas e micromoagem de 24 horas não foi possível ajustar os gráficos de lnf vs temperatura usando a equação de Vogel-Fulcher. Portanto para encontrar a origem da relaxação presente nessa amostra serão necessários estudos de medidas dielétricas para mais frequências.

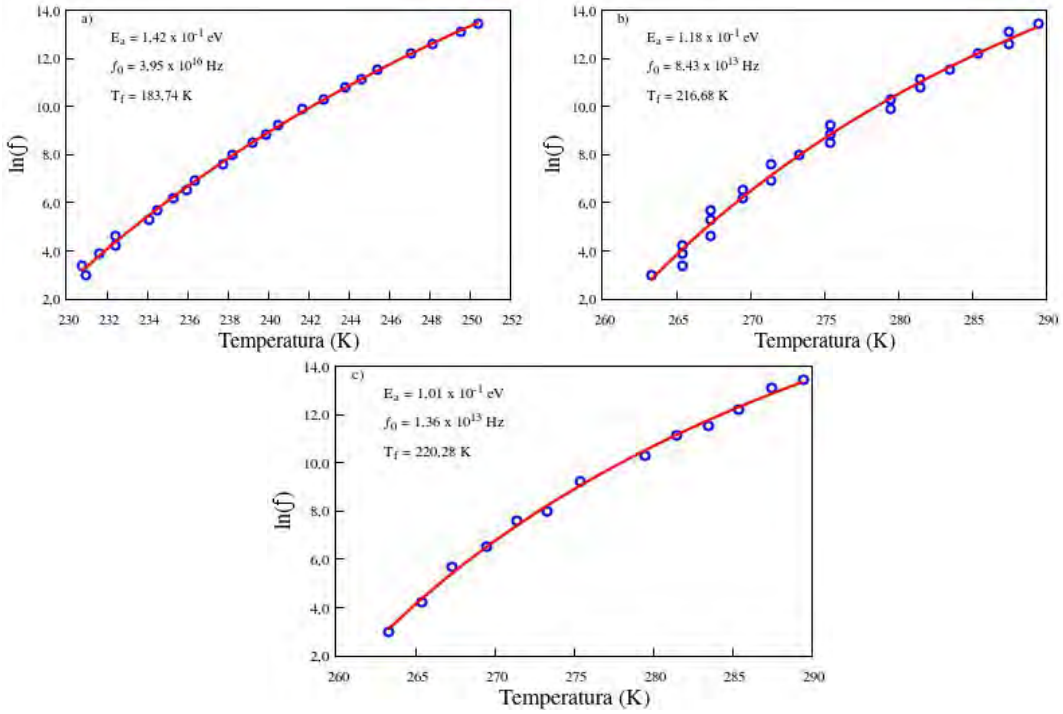

Figura 77 – Análises da região de relaxação obtida por meio da parametrização das curvas de *Ln(f) vs* T_m com o modelo de Vogel-Fulcher, para as amostras: a) BTNN30/70 com 0 hora de remoagem,b) BTNN30/70 com 22 horas de remoagem e c) BTNN30/70 com micromoagem de 24 horas.

A seguir, nas Figura 78 e 79, apresentamos o diagrama ilustrativo de T_m ou T_c, do comportamento ferroelétrico e simetrias da cela unitária e o comportamento de ε'_m em função da concentração de $NaNbO_3$, para a solução sólida BTNN1-x/x, com dados reportados da literatura e com a inserção dos resultados obtidos nesta tese. A amostra BTNN30/70 é ferroelétrica relaxora, assim como reportado por Zampiere et al [27] e apresenta temperatura de máxima constante dielétrica inferior às apresentadas por Mühll et al. [32] e Zampiere et. al [27]. A máxima constante dielétrica obtida para partículas com menor tamanho médio (192 ±16 nm) é equivalente aos valores encontrados por Abdelkefi et al. [31] e Bhari et al. [22]. Para a amostra BTNN20/80 não temos referência para compará-la. No entanto, observando as Figuras 78 e 79 os resultados de T_m e ε'_m corroboram com os resultados esperados.

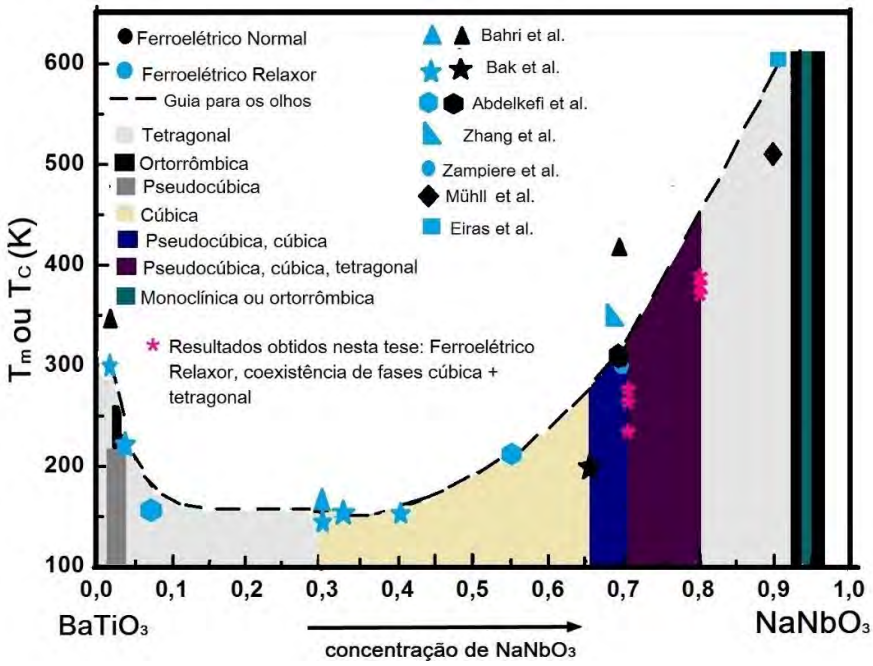

Figura 78 – Diagrama ilustrativo de T_m ou T_c, do comportamento ferroelétrico e simetrias da cela unitária em função dos valores de x, para a solução sólida BTNN1-x/x. Dados obtidos da literatura [20,22,24-27,31-37] e resultados obtidos neste trabalho.

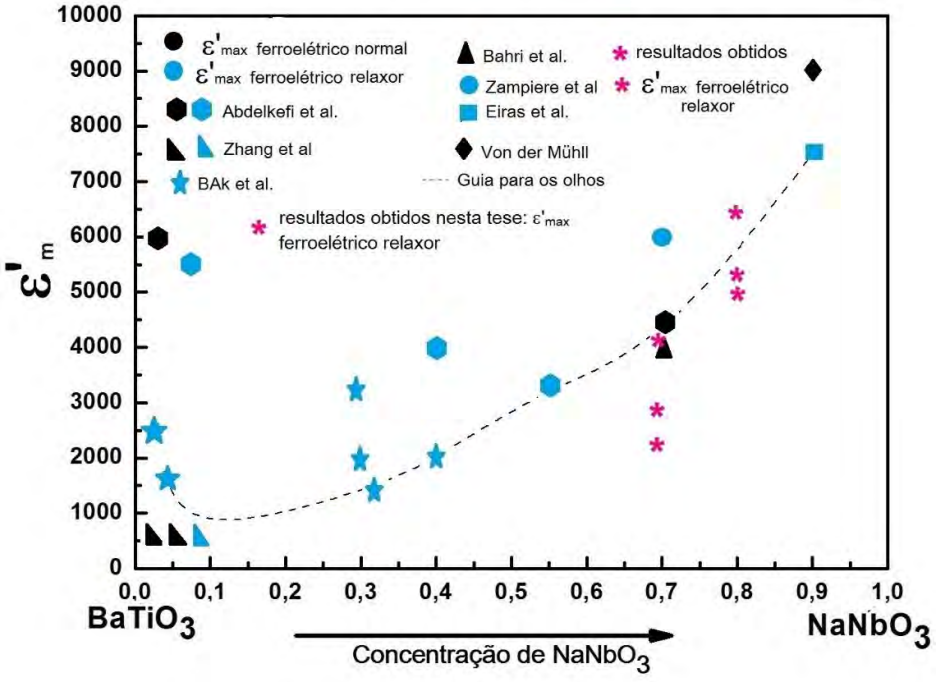

Figura 79 – Comportamento de ε'_m em função da concentração de $NaNbO_3$, para as soluções sólidas de BTNN1-x/x (a 1 kHz). Dados obtidos da literatura [20,22,24,25,27,32-36] e resultados obtidos neste trabalho.

6.3.3 Caracterização Piroelétrica: *Amostras Sinterizadas*

Nessa seção serão apresentados os resultados da corrente de despolarização termicamente estimulada (TSDC), em função da temperatura, do tempo de polarização e do campo elétrico aplicado para a amostra BTNN30/70 com zero hora de remoagem. Em seguida serão apresentados os resultados de caracterização piroelétrica para as outras amostras que vêm sendo estudadas neste trabalho. No entanto, será apresentada somente da corrente de despolarização na melhor condição de polarização. A partir da corrente de despolarização é possível calcular o coeficiente piroelétrico e as figuras de mérito associadas a aplicação desses materiais na confecção de detectores piroelétricos.

6.3.3.1 Determinação da melhor condição de polarização

Na Figura 80 são apresentadas as respostas da TSDC para a amostra BTNN30/70 sem remoagem, com campo elétrico aplicado e tempo de polarização constantes, variando a temperatura de polarização de 100 K à 300 K. Observa-se que para temperaturas de polarização menores do que 160 K não há diferença nos valores da intensidade e a temperatura de pico da corrente piroelétrica encontra-se na mesma faixa de temperatura da máxima constante dielétrica, ou seja próximo à T_m (260 K). Portanto, a corrente piroelétrica pode estar relacionada a polarização dos domínios ferroelétricos. À medida que a temperatura de polarização aumenta há um aumento na temperatura de pico da corrente piroelétrica. Para temperaturas de polarização acima de 210 K, fica nítido a presença de dois picos Figura 80 (d), picos esses que estão presentes em todas as curvas. De fato, quando observamos essas curvas com cuidado percebemos que todas são altamente assímetricas, o que nos leva a inferir a possibilidade de que cada pico contenha, na verdade, mais de um pico sobreposto. Vale ressaltar que anteriormente nas medidas dielétricas, identificamos uma relaxação próxima a 260 K. Essa relaxação corresponde ao primeiro pico de despolarização que, como já discutido, apresenta um máximo próximo à T_m, devido a polarização dos domínios ferroelétricos. Há também uma possível relaxação exatamente na temperatura de despolarização do segundo pico. Essa contribuição, que aparece em temperaturas mais elevadas, foi reportada em outros materiais como sendo um pico típico da polarização devido a migração de

cargas espaciais, e foi relacionada com o relaxamento de vacâncias de oxigênio [97]. No entanto, acreditamos que este não seja nosso caso, pois nosso material é estável quanto a distribuição de cargas nos sítios A e B da estrutura perovskita ($Ba^{+2}\,Ti^{+4}\,O_3^{-2} + Na^{+1}Nb^{+5}\,O_3^{-2}$).

Na Figura 81 são apresentadas as TSDC mantendo o tempo de polarização em 20 min, temperatura de polarização de 160 K e variando o campo elétrico aplicado de 0,8 à 3,5 k V/cm. Observa-se que a intensidade da corrente piroelétrica aumenta com o aumento do campo, atingindo o máximo para o campo de 3 kV/cm.

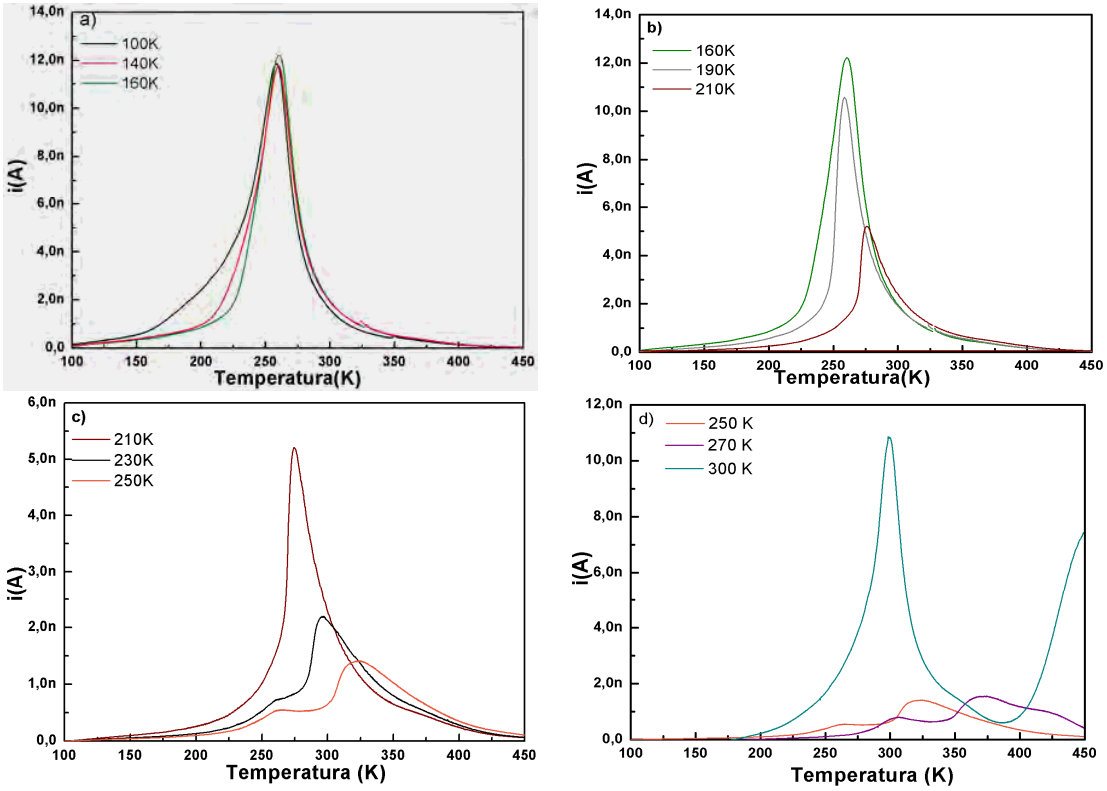

Figura 80 – Curvas de TSDC para a amostra BTNN30/70 sem remoagem com tempo de polarização de 20 min e campo elétrico aplicado de 3500 V/mm. A temperatura de polarização variou de 100 K à 300 K.

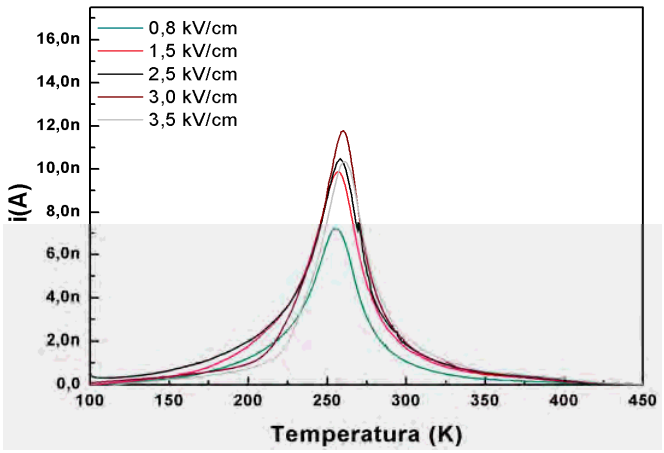

Figura 81 – Curvas de TSDC para a amostra BTNN30/70 sem remoagem, com tempo de polarização de 20 min, temperatura de polarização de 160 K para diferentes valores de campo elétrico aplicado.

6.3.3.2 Determinação do coeficiente piroelétrico

A seguir nas, figuras 82 e 83, são apresentadas as correntes de despolarização para as amostras BTNN30/70 e BTNN20/80 com remoagem de 0 hora e 22 horas e micromoagem de 24 horas. Observa-se que as anomalias encontradas nessas amostras estão sempre na mesma região de temperatura (próximas à T_m), indicando que todas estão relacionas a possível relaxação que foi vista na medida dielétrica.

A partir da corrente de despolarização é possível obter o coeficiente piroelétrico por meio da relação:

$$p = \frac{1}{A}\frac{i}{dT/dt} \tag{6.1}$$

sendo:

A – área do eletrodo da amostra testada;

i – corrente de despolarização;

dT/dt – a taxa de aquecimento utilizada durante a medida, nesse caso, 10 K/min.

Os cálculos foram feitos para a máxima corrente de despolarização, e para TSDC à temperatura ambiente. Esses valores estão apresentados na Tabela 20.

O que se observa é que não há uma linearidade entre os valores encontrados e que os melhores valores são os obtidos para as amostras

BTNN20/80 zero hora de remoagem, 22 horas de remoagem e 24 horas de micromoagem, respectivamente.

Na literatura há apenas o dados publicados por Abdelkefi et al. [31] para a amostra BTNN30/70. Quando confrontamos esses resultados com os apresentados nesta tese verificamos que o valor por eles reportado (150 nC/cm^{2}K) é similar ao valor obtido para a amostra BTNN30/70 22 horas de remoagem.

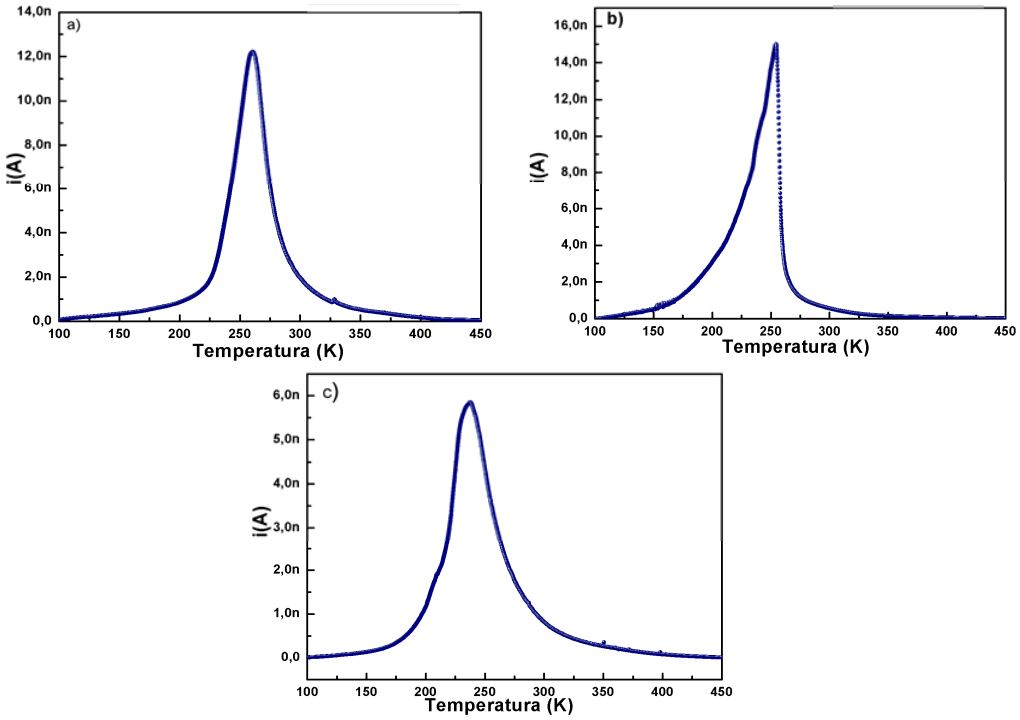

Figura 82 – Curvas de TSDC para as amostras: (a) BTNN30/70 sem remoagem, b) BTNN30/70 com 22 horas de remoagem (c) com 24 horas de micromoagem com tempo de polarização de 20 min, temperatura de polarização 160 K e campo elétrico aplicado para (a) e (b) de 3,0 KV/cm e para (c) 1,5 KV/cm.

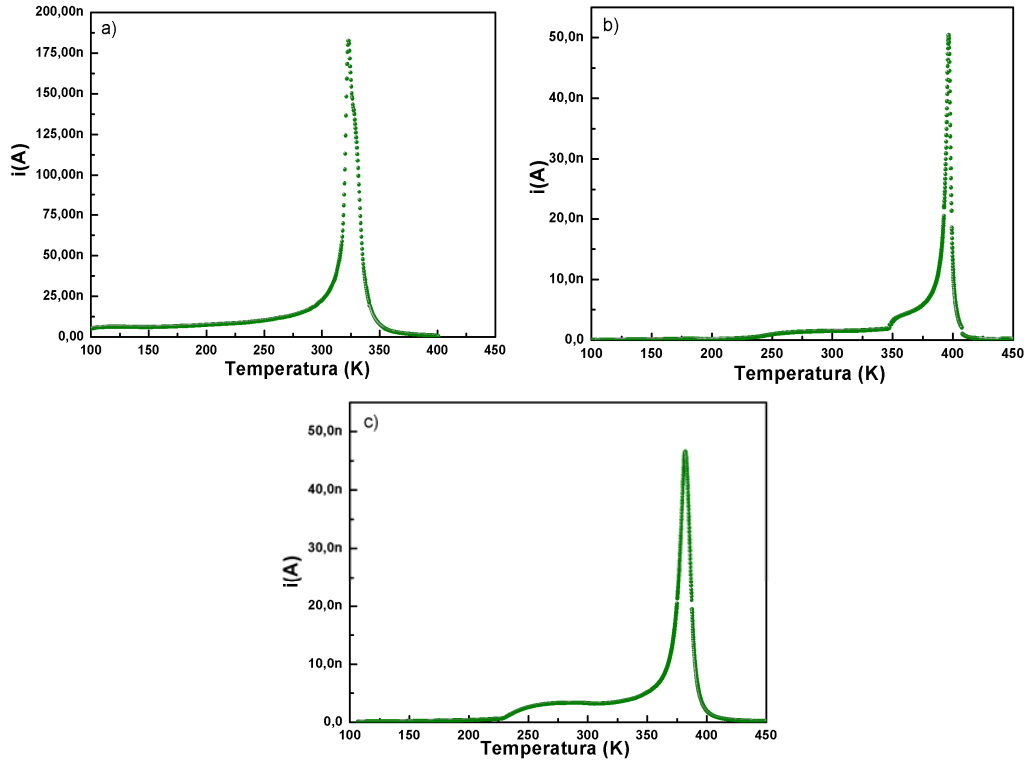

Figura 83 – Curvas de TSDC para as amostras: (a) BTNN20/80 sem remoagem, b) BTNN20/80 com 22 horas de remoagem (c) com 24 horas de micromoagem com tempo de polarização de 20 min, temperatura de polarização 160 K e campo elétrico aplicado de 3,0 KV/cm.

Tabela 20 – Corrente de despolarização à temperatura ambiente, i_{amb}, e coeficiente piroelétrico à temperatura ambiente, p_{amb}.

Amostras	i_{amb}(nA)	p_{amb}(10^{-4} C/m^{2}K)
BTNN30/70 (a)*	1,97	1,57
BTNN30/70 (b)**	0,56	0,55
BTNN30/70 (c)***	0,82	0,97
BTNN20/80 (a)*	22,7	23,3
BTNN2080 (b)**	1,89	1,55
BTNN20/80 (c)***	3,27	3,53

(a)* BTNN30/70 e BTNN20/80 sem remoagem
(b)**BTNN30/70 e BTNN20/80 com 22 horas de remoagem
(c)***BTNN30/70 e BTNN20/80 com 24 horas de micromoagem

A partir do coeficiente piroelétrico é possível calcular diferentes figuras de mérito para avaliar as possibilidades do material ser usado como elemento piroelétrico em dispositivos piroelétricos [92]. Algumas delas são listadas a seguir:

Para sensor piroelétrico, o material deve gerar muita corrente piroelétrica para ε' pequeno, na forma:

$$FOM_P = \frac{p}{\varepsilon'} \tag{6.2}$$

Contudo a eq. (7.2) não leva em consideração outras propriedades dos materiais que são importantes para aplicações de sensores piroelétricos. As mais adequadas FOM_s são a FOM de corrente, que é proporcional a resposta da corrente e é dada por:

$$F_i = \frac{p}{c'} \tag{6.3}$$

A FOM de voltagem, que é proporcional à capacidade de resposta da tensão, e é dada por:

$$F_V = \frac{p}{c' \ \varepsilon' \varepsilon_0} \tag{6.4}$$

Se o ruído do detector piroelétrico for dominado pela perda dielétrica do elemento piroelétrico, a FOM mais importante, nesse caso, é a chamada FOM de detectividade, dada por:

$$F_D = \frac{p}{c' \ \sqrt{\varepsilon' \varepsilon_0 \tan\delta}} \tag{6.5}$$

Sendo p – coeficiente piroelétrico, c_v – calor específico volumétrico a pressão constante, ε' – permissividade elétrica, ε_0 – permissividade elétrica no vácuo e tanδ – perda dielétrica.

De todos os parâmetros necessários para o determinação das figuras de mérito, falta o calor específico da solução sólida BTNN30/70 e BTNN20/80, pois

não há relatos desses valores na literatura. Essa determinação foi realizada por meio de medidas de calorimetria exploratória diferencial (DSC).

Na Figura 84, estão as curvas de DSC, necessárias para a determinação do calor específico.

Na Tabela 21 é apresentado o calor especifico das amostras BTNN30/70 e BTNN20/80 calculados à temperatura ambiente.

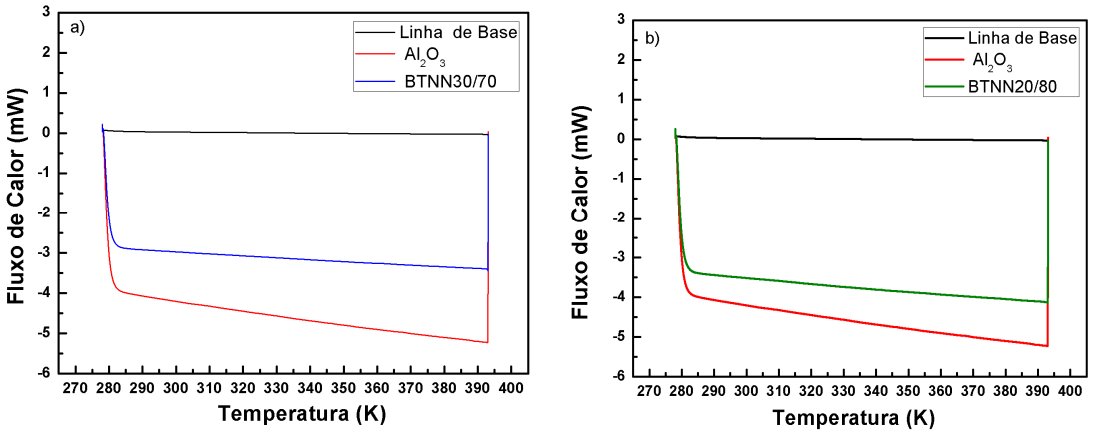

Figura 84– Fluxo de calor em função da temperatura (curvas de DSC) para as amostras, (a) BTNN30/70 sem remoagem, (b) BTNN20/80 sem remoagem.

Tabela 21 – Calor específico determinado à temperatura ambiente para as amostras BTNN30/70 e BTNN20/80 sem remoagem.

Amostras	C_{amb}(J/gK)
BTNN30/70	0,61
BTNN20/80	0,72

De posse de todos os parâmetros foi possível calcular as FOMs para as amostras. Os resultados estão dispostos na Tabela 22.

Na Tabela 23 apresenta-se alguns valores obtidos da literatura para facilitar à análise de nossos resultados quanto aos resultados de materiais comercialmente usados como dispositivos piroelétricos. Vale ressaltar que os resultados publicados para os materiais comercialmente usados são para monocristais que normalmente apresentam as figuras de mérito otimizadas. No entanto, muitas vezes o crescimento de um monocristal é caro e difícil, com cristais que frequentemente exibem fissuras como é o caso dos monocristais $Sr_{0,5}Ba_{0,5}Nb_2O_6$ (SBN50/50) [**Erro!**

Indicador não definido.]. Diante disso, outras alternativas de materiais estão sendo estudados e dentre elas, cerâmicas de SBN orientadas, compósitos P(VDF-TrFe)-PZT. As FOMs para esses materiais são apresentadas na parte inferior da Tabela 23.

Os resultados encontrados para as FOMs das amostras BTNN30/70 sem remoagem, BTNN20/80 sem remoagem e BTNN20/80 com 22 horas de remoagem (em destaque na Tabela 22), são resultados promissores que indicam que a cerâmica BTNN30/70 sem remoagem pode ser usada como detector de ponto piroelétrico, a cerâmica BTNN20/80 sem remoagem pode ser usada para detectores piroelétricos de pulso rápido, pois essa cerâmica entre os materiais listados é a que apresenta o maior valor para a FOM de corrente (7,28 x 10^{-10} C/N), ainda é promissora para o uso em detectores piroelétricos de área grande e detectores de ponto. Já a cerâmica com 22 horas de remoagem, pode ser usada para detectores de pulso rápido.

Este é um resultado muito interessante do ponto de vista tecnológico na fabricação de dispositivos piroelétricos e é possível ver entre os materiais listados, que a cerâmica BTNN20/80 sem remoagem tem o maior valor de Fi, a cerâmica BTNN20/80 com 22h de remoagem tem o quarto maior valor de Fi, indicando seu potencial na fabricação de dispositivos piroelétricos de pulso rápido.

Tabela 22 – Resultados das Figuras de Mérito Piroelétricas calculadas a partir dos dados obtidos neste trabalho, à temperatura ambiente frequência de 1 kHz.

Amostras	F_p ($\mu C/m^2K$)	F_i ($10^{-10}C/N$)	F_v (10^{-2} m^2/C)	F_D $10^{-5}(Pa^{-1/2})$
BTNN30/70 (a)*	0,06	0,67	0,31	0,6
BTNN30/70 (b)**	0,02	0,24	0,16	5,5
BTNN30/70 (c)***	0,04	0,39	0,009	0,15
BTNN20/80 (a)*	1,17	**7,28**	**4,63**	**3,83**
BTNN20/80 (b)**	0,11	0,47	0,39	0,29
BTNN20/80 (c)***	0,16	**1,34**	0,72	0,71

(a)* BTNN30/70 e BTNN20/80 sem remoagem
(b)**BTNN30/70 e BTNN20/80 com 22 horas de remoagem
(c)***BTNN30/70 e BTNN20/80 com 24 horas de micromoagem

Tabela 23 – Figuras de Mérito Piroelétricas: (a) para materiais usados comercialmente como dispositivos piroelétricos, à temperatura ambiente e frequências de 1 kHz (b) para materiais estudados com potencial aplicação em dispositivos piroelétricos.

Amostras	F_p (μ C/m^{2}K)	F_i (10^{-10} C/N)	F_v (10^{-2} m^2/C)	F_D 10^{-5} (Pa$^{-1/2}$)
(a) SBN50/50	1,37	2,35	7	7,2
(a) $LiTaO_3$	4,89	0,7	17	4,9
(a) PGO	2,75	0,55	16	13,1
(b) SBN53/47 HF (⊥)	0,52	2,3	2,81	1,87
(b) SBN53/47 HF (//)	0,85	1,89	4,56	4,06
(b) SBN63/37 HF (⊥)	0,05	1,08	0,26	0,28
(b) SBN63/37 HF (//)	0,04	0,32	0,25	0,19
(b) P(VDF-TrFe)-10% (b) PZT	2,88	0,31	15,9	1,1
(b) P(VDF-TrFe)-30% PZT	3,63	0,32	12,5	1,1
(b) P(VDF-TrFe)-40% PZT	3,17	0,27	9,1	0,8
(b) P(VDF-TrFe)	2,2	0,23	14,6	0,8
(b) PZT	0,63	0,14	2,8	15

*SBN50/50, $LiTaO_3$, $Pb_5Ge_3O_1$ monocristais [98]
* SBN53/47 HF (⊥),SBN53/47 HF (//),SBN63/37 HF (⊥),SBN63/37 HF (//) cerâmicas [**Erro! Indicador não definido.**]
* P(VDF-TrFe)-10% PZT, P(VDF-TrFe)-30% PZT, P(VDF-TrFe)-40% PZT, P(VDF-TrFe), PZT filmes finos [99].

6.4 Caracterização do PVDF

Os tópicos seguintes apresentam a caracterização estrutural do polímero poli(fluoreto de vinilideno) por meio das técnicas de difratometria de raios X (DRX), e espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR). Essas técnicas foram empregadas com o objetivo de identificar as fases presentes no polímero. Em seguida, é apresentada a caracterização dielétrica do PVDF.

6.4.1 Difratometria de Raios X

Como anteriormente citado na revisão bibliográfica, o PVDF é um polímero que pode apresentar quatro fases estruturais distintas, identificadas por α, β, γ e δ. Devido a isso, o PVDF empregado neste trabalho foi analisado por difratometria de raios X nas seguintes situações: polímero em pó, polímero consolidado a 453 K. Para temperaturas menores que 453 K não foi possível consolidar o polímero na forma de uma pastilha que possibilitasse a medida dielétrica. Esse protocolo foi

utilizado com o objetivo de identificar as fases presentes em cada situação e, consequentemente, se há alteração estrutural sob as condições estabelecidas.

Na Figura 85 são ilustrados os difratogramas obtidos para as amostras citadas, em ambas as amostras o polímero apresenta os picos característicos da fase α em 2θ~ 17,7º, 18,4º e 19,9º [100]. Para a amostra em pó o pico 2θ~17,7º não está nítido no difratograma possivelmente porque o polímero na forma de pó é menos cristalino que o polímero consolidado a 453 K.

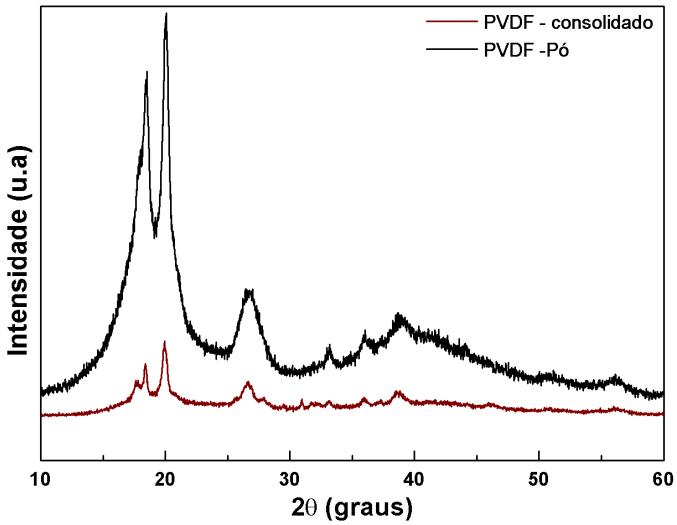

Figura 85– Difratogramas do PVDF em pó e consolidado à temperatura de 453 K, permanecendo nesta temperatura por 1 hora.

6.4.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)

O resultado da análise por espectroscopia no infravermelho (FT-IR) do PVDF em pó é apresentado na Figura 86, e na Tabela 24 é apresentado a interpretação do espectro de IR. É válido ressaltar que alguns dados encontrados na literatura são contraditórios. Por exemplo, o forte pico de absorção em 840 cm^{-1} é classificado por Gregorio e colaboradores [46] como inerente à fase β, enquanto que para outros investigadores é atribuído à fase γ [101]. Os picos de forte absorção em 489 e 763 cm^{-1} são reportados como sendo da fase α e o pico em 510 cm^{-1} é reconhecido como da fase β [46]. Além disso, bandas fracas ou muito fracas podem ser observadas em 677, 1455 cm^{-1}, e são facilmente atribuídas a defeitos da cadeia do

polímero [46] devidos às ligações cabeça-cabeça $–CH_2(-CF_2-CF_2-)CH_2-$ e cauda-cauda $–CF_2(-CH_2-CH_2-)CF_2-$.

Ou seja, nas análises por FT-IR foi observado que o PVDF apresenta bandas características das fases α e β, que não foram identificadas por DRX em função do polímero não ter uma estrutura cristalina definida. Nesse aspecto, a análise molecular torna-se mais adequada e vantajosa porque caracteriza o material levando em consideração apenas o comportamento das vibrações dos grupos funcionais presentes no mesmo.

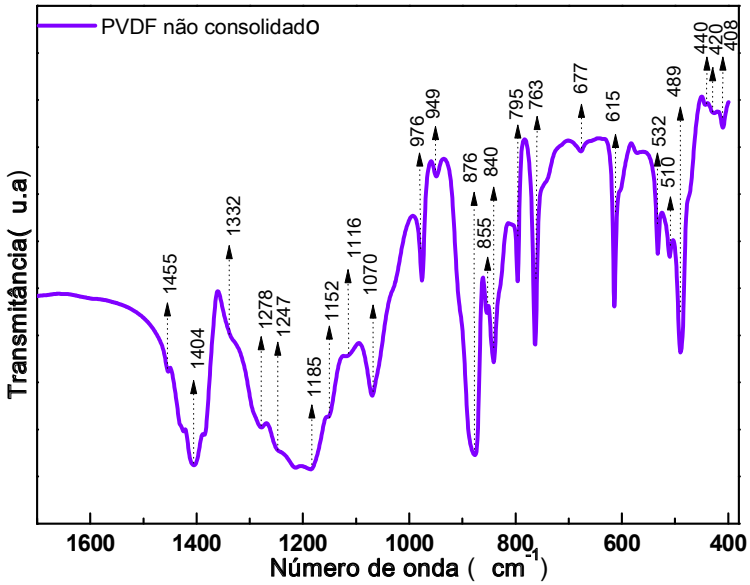

Figura 86– Espectro de transmitância na região do infravermelho para o PVDF não consolidado.

Tabela 24 – Número de onda $(cm)^{-1}$ e a correspondente fase do PVDF.

Número de onda $(cm)^{-1}$	Fase	Referências
408	α	[46]
420	β	[46]
489	α	[101]
510	β	[46,101]
532	α	[103,46]
615	α	[101]
677	defeito da cadeia de polímero.	[101]
763	α	[101, 102]
795	α	[101,102]
840	β ou γ	[101,102]
855	α	[102]
876	α,β ou γ	[103]
976	α	[46,102]
1070	α	[46]
1152	α	[46]
1185	α	[46]
1278	β	[46]
1404	α,β ou γ	[46]
1453	defeito da cadeia de polímero	[46]

Na Figura 87 são apresentados os espectros do PVDF não consolidado e do PVDF consolidado a 180 ºC. Numa análise comparativa verifica-se que não ocorreu um deslocamento significativo das bandas, já que o deslocamento foi menor que a resolução da medida, que é de 4 cm^{-1}. O que se observa, de um modo geral, é um alargamento e a variação na intensidade de algumas bandas. No entanto, as bandas em torno de 1211, 1152, 855 cm^{-1} foram suprimidas no espectro do PVDF consolidado (setas vermelhas na Figura 87) o que indica uma diminuição da quantidade de fase não polar na amostra consolidada de PVDF.

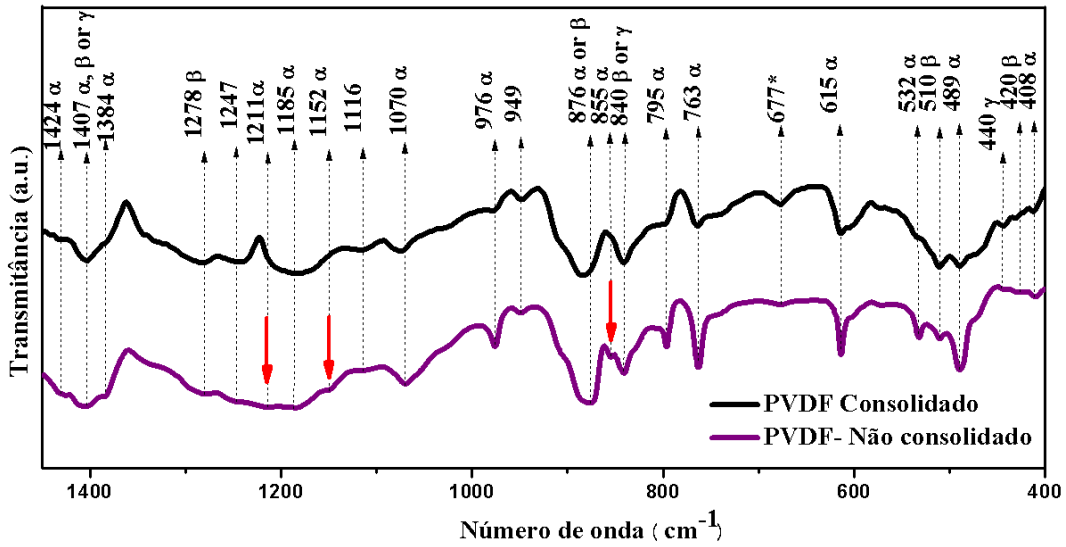

Figura 87– Espectros na região do infravermelho, do PVDF não consolidado e consolidado a 453 K por 1h. Resultado publicado na referência [79].

Para quantificar as quantidades das fases α e β por IR foi utilizado um procedimento padrão: subtrair uma linha de base nos espectros e calcular a razão entre os módulos das intensidades das bandas β (510, e 1278 cm^{-1}) e α (763, 1070 e 1185 cm^{-1}), como disposto na Tabela 25 (com exceção das razões, I_{1278}/I_{763}, I_{1278}/I_{1070}). É possível verificar que ocorreu uma tendência do aumento percentual da fase β em relação à fase α, após o processo de consolidação.

Tabela 25 – Razão entre os módulos das intensidades das bandas características das fases β e α para o polímero não consolidado e para o polímero consolidado a 453 K por 1h, seguida do percentual da fase β em relação à fase α, após o processo de consolidação.

Razão utilizada	Não Consolidado (NC)	Consolidado (C)	Porcentagem [(C/NC)-1]*100
I_{510}/I_{763}	0,54	2,55	377
I_{1278}/I_{763}	1,52	1,5	-1,26
I_{510}/I_{1070}	0,42	2,54	495
I_{1278}/I_{1070}	1,21	1,21	0
I_{510}/I_{1185}	0,45	1	122

I_{1278}/I_{1185}	0,45	1	122

6.4.3 Caracterização Dielétrica

Na Figura 87 está ilustrado o comportamento das constantes dielétricas real (ε') e imaginária (ε"), e na Figura 89 é ilustrado o comportamento da perda dielétrica, ambos em função da temperatura e da frequência, para a amostra de PVDF puro consolidado a 453 K

Na Figura 88 observa-se que a constante dielétrica real (ε') aumenta com o aumento da temperatura, com um aumento significativo no intervalo de 250 K a 300 K. Para frequências mais baixas há também um aumento significativo em temperaturas próximas 360 K. .

Nota-se na Figura 89 que a tgδ aumenta com o aumento da frequência e com o aumento da temperatura e em temperaturas superiores à 360 K há um comportamento que pode ser decorrente de processos condutivos, e provavelmente é o motivo do aumento de ε' e ε", nessa região.

O comportamento e os valores apresentados pela constante dielétrica (Figura 88) e perda dielétrica (Figura 89) corroboram com o apresentado na literatura [58, 96] para a amostra do polímero na fase β e enfatiza a presença de bandas da fase β, observadas por FT-IR e apresentadas na seção 6.4.2.

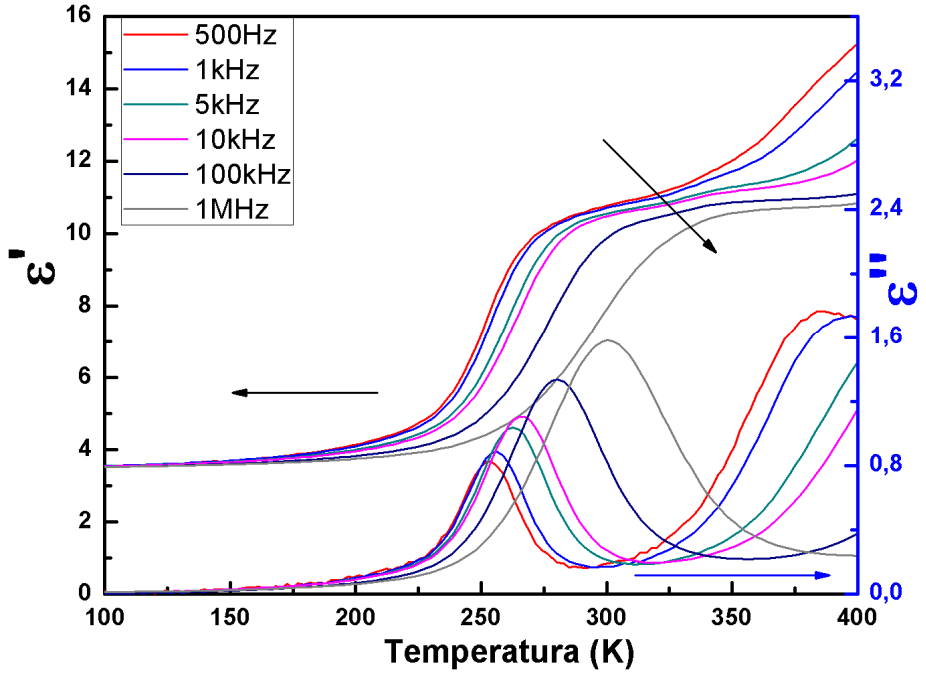

Figura 88– Constante dielétrica real, ε', e imaginária, ε", em função da temperatura e da frequência para o polímero PVDF consolidado a 453 K por 1 hora.

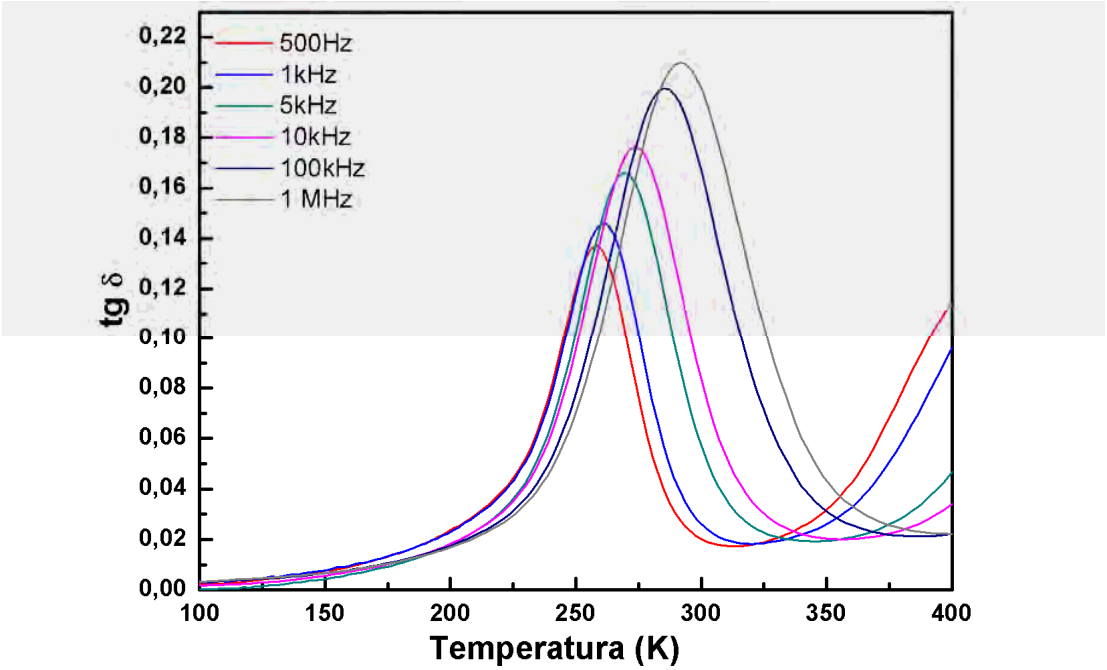

Figura 89– Perdas dielétricas em função da temperatura e frequência para o polímero PVDF consolidado a 453 K por 1 hora.

6.5 Caracterização do Compósito PVDF- BTNN30/70

Vários foram os procedimentos de homogeneização empregados na preparação dos compósitos, veja seção 5.3. A seguir serão apresentados os resultados de MEV da homogeneização via pó dispersado na solução de PVDF em álcool isoprópilico, seguido da caracterização do compósito PVDF-BTNN30/70, que apresentou uma melhor distribuição na matriz polimérica, por meio de espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) e caracterização dielétrica.

6.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

Na Figura 90 são apresentadas as micrografias dos compósitos 0,3PVDF – 0,7BTNN30/70 homogeneizados por 2 horas com barra magnética, e compactados a 443 K por 1h, sem a remoagem das partículas cerâmicas. Percebe-se que a

cerâmica não consegue dispersar-se na matriz polimérica, pois o polímero não tem fluidez para recobrir as partículas. Esse resultado revela que realmente é necessário que trabalhemos com partículas menores e com morfologia preferencialmente esférica para que um compósito morfologicamente uniforme seja de fato processado. É importante notar também que essa falta de homogeneização acontece mesmo quando a proporção de polímero e cerâmica é invertida, como no caso da amostra 0,7PVDF – 0,3 BTNN30/70 (vide Figura 90). Outro fato importante a ser destacado é que para compósitos com proporção de fase cerâmica acima de 40% não é possível garantir-se a conectividade 0-3.

A Figura 92 apresenta a micrografia do compósito 0,7PVDF – 0,3 BTNN30/70 preparado com partículas cerâmicas remoídas por 22 h. Nessa figura observa-se claramente a microestrutura característica de um compósito com conectividade 0-3, no qual as partículas cerâmicas estão dispersas (não conectadas) na matriz polimérica. A morfologia esférica da fração cerâmica é mantida no compósito como um indicativo de que a integridade microestrutural das partículas BTNN30/70 foi preservada durante o processo de consolidação.

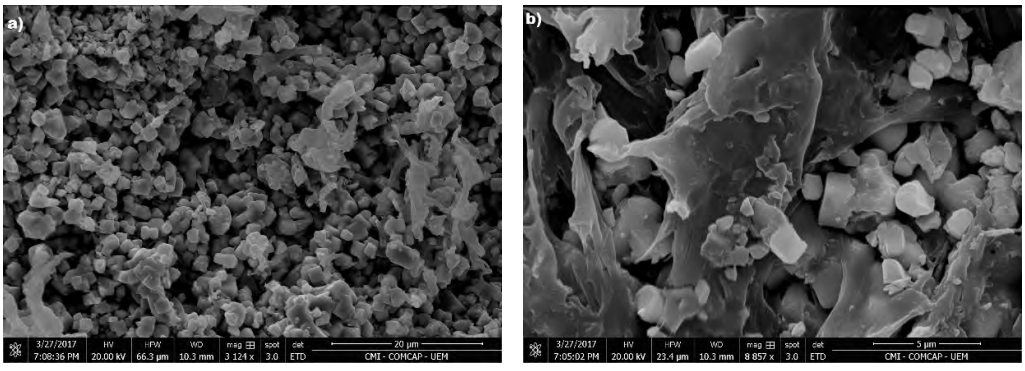

Figura 90– Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para o compósito 0,3PVDF – 0,7BTNN30/70 homogeneizado por barra magnética por 2 h e consolidado a 443 K por 1 h. Pó BTNN30/70 0h de remoagem.

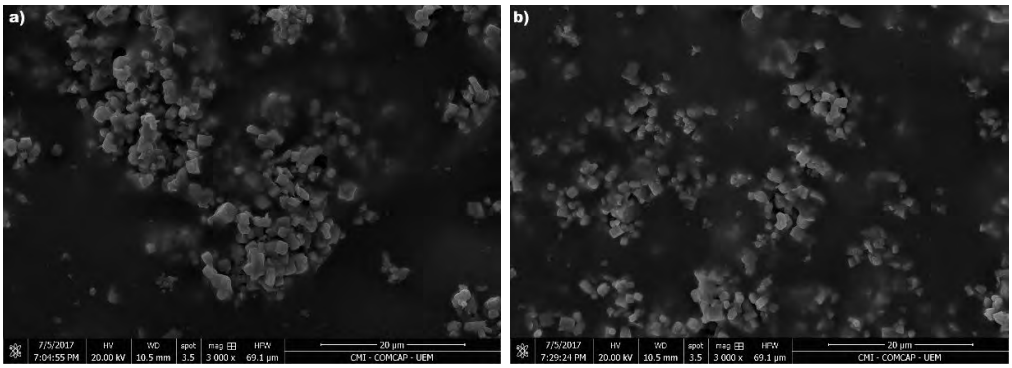

Figura 91– Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para o compósito 0,7PVDF – 0,3BTNN30/70 0h homogeneizado por barra magnética por 2 h e consolidado a 443 K por 1 h. Pó BTNN30/70 0h de remoagem.

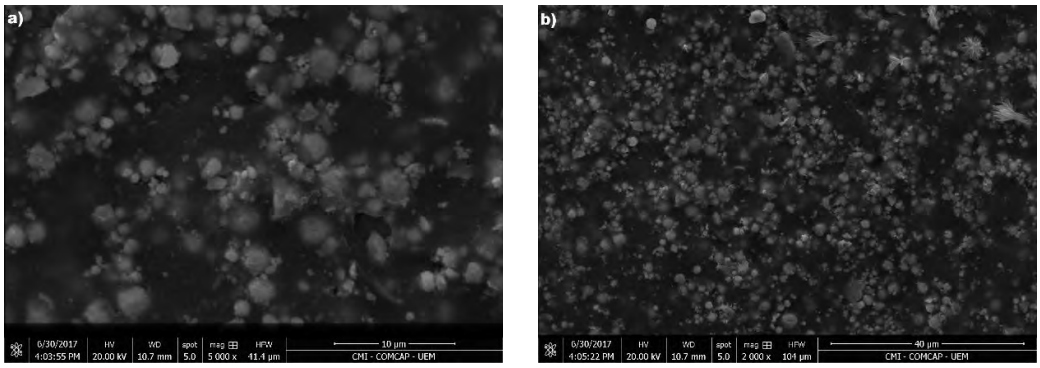

Figura 92– Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para o compósito 0,7PVDF – 0,3BTNN30/70 homogeneizado por barra magnética por 2 h e consolidado a 443 K por 1 h. Pó BTNN30/70 22h de remoagem.

6.5.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)

Na Figura 93 é apresentado o espectro na região do infravermelho do compósito 0,7PVDF – 0,3BTNN30/70 consolidado a 443 K e, nessa figura, observa-se que a banda larga do pó BTNN30/70 (636 cm^{-1}) não muda após o processo de consolidação. Esse resultado era esperado porque a temperatura de calcinação dos pós BTNN30/70 (1453 K) é muito maior que a utilizada para a consolidação do composto (453 K).

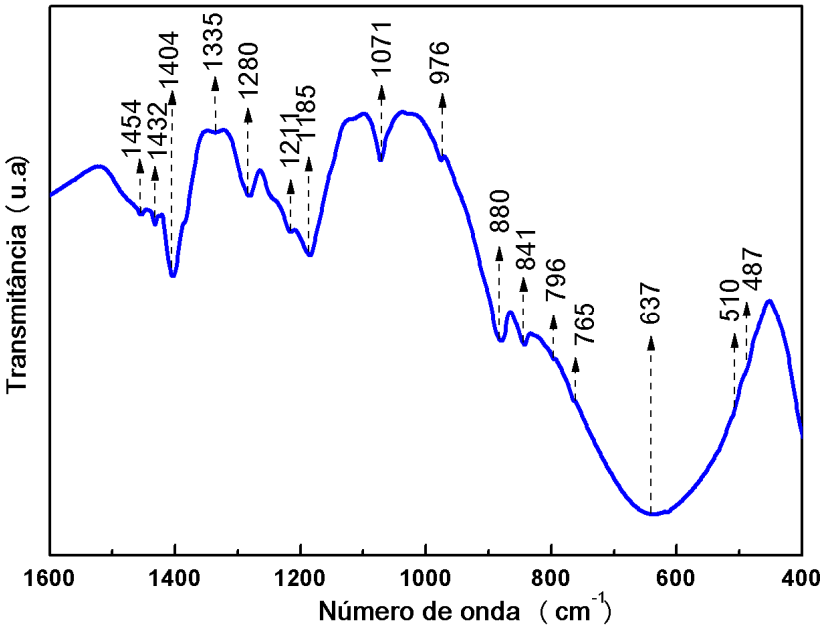

Figura 93 – Espectro na região do infravermelho do compósito 0,7PVDF – 0,3BTNN30/70 à temperatura ambiente. Pó BTNN30/70 22h de remoagem.

6.5.3 Caracterização Dielétrica

Na Figura 94 são apresentados os comportamentos da parte real e imaginária da permissividade dielétrica complexa em função da temperatura e da frequência para os compósitos 0,7PVDF – 0,3BTNN30/70 consolidado a 443 K e na Figura 95 é exibido as perdas dielétricas para esse compósito.

Observa-se que a constante dielétrica real (ε') aumenta com o aumento da temperatura, com um aumento significativo, em todas as frequências, no intervalo de 200 K a 325 K. Nota-se na Figura 95 que a tgδ aumenta com o aumento da frequência e com o aumento da temperatura e em temperaturas superiores à 350 K há um comportamento que pode ser decorrente de processos condutivos, e/ou uma segunda relaxação.

Ainda, na curva da permissividade dielétrica imaginária, Figura 94, entre 250 K e 300 K há um deslocamento do ponto de máximo com a temperatura, com pouca variação na amplitude o que pode caracterizar uma possível relaxação dipolar. Todavia, uma justificável interpretação das relaxações depende de outras técnicas complementares devido à riqueza de fenômenos a serem observados, como

orientação de dipolos, migração iônica, polarização interfacial e polarização de eletrodo, que não foram realizados neste trabalho.

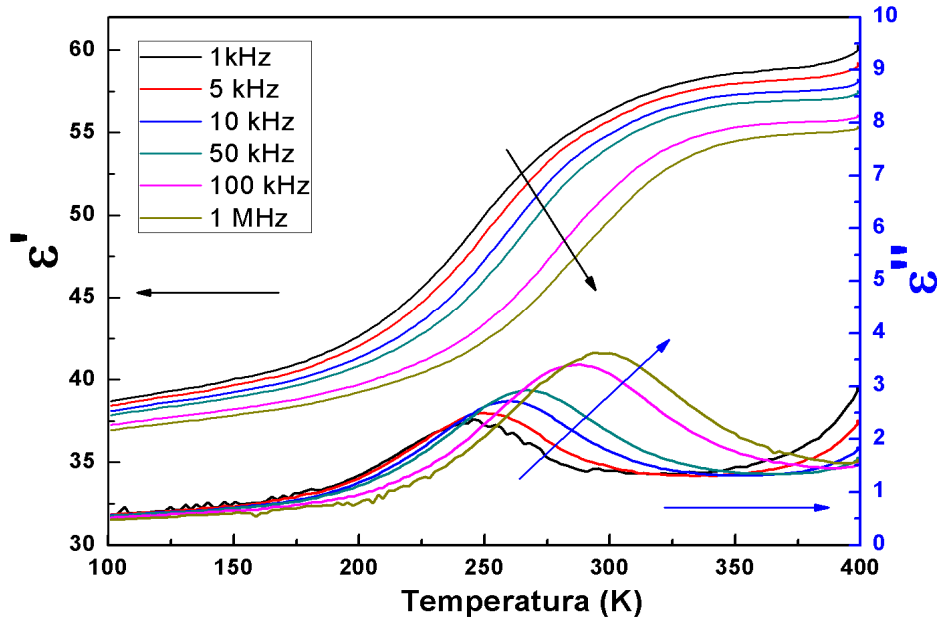

Figura 94– Constante dielétrica real, ε', e imaginária, ε", em função da temperatura e da frequência para o compósito 0,7PVDF-0,3BTNN30/70 consolidado a 443 K por 1 hora. Pó BTNN30/70 22h de remoagem.

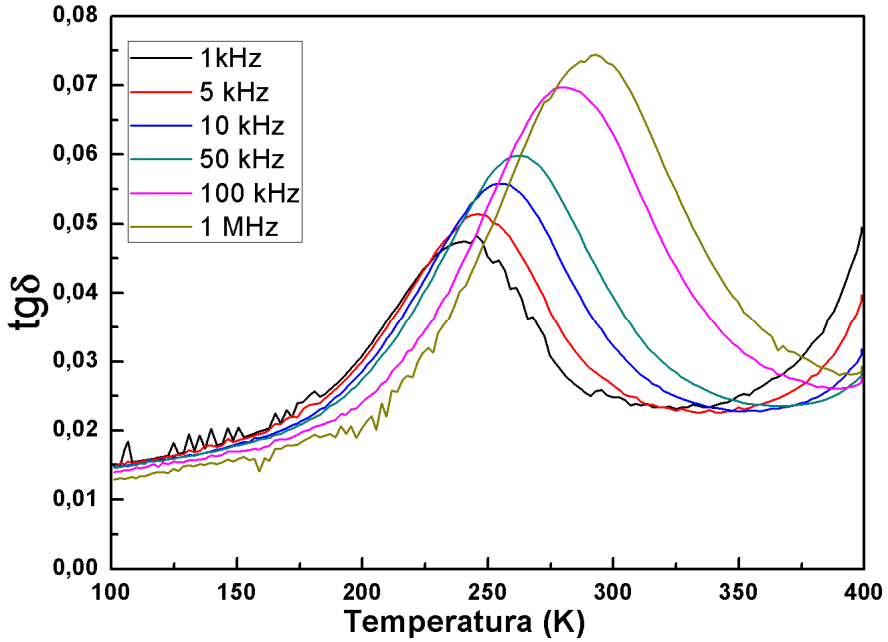

Figura 95– Perdas dielétricas em função da temperatura e frequência para o compósito 0,7PVDF-0,3BTNN30/70 consolidado a 443 K por 1 hora. Pó BTNN30/70 22h de remoagem.

A seguir, nas Figuras 96, 97 e 98, apresentamos os valores da constante dielétrica à temperatura ambiente e frequência de 1 kHz reportados da literatura para os compósitos PVDF-PZT, P(VDF-TrFE)-PZT e PVDF-$BaTiO_3$, com a inserção dos resultados obtidos nesta tese para o compósito PVDF-BTNN30/70. Observa-se que o nosso compósito 0,7PVDF-0,3BTNN30/70 apresentou a maior constante dielétrica a temperatura ambiente e frequência de 1 kHz entre todos os compósitos aqui revisados e que possuem a concentração de 30% de fase cerâmica dispersa em PVDF. Essa característica do material processado nesta tese indica que estamos no caminho certo para a síntese de compósitos PVDF-BTNN30/70, pois o aprimoramento da resposta dielétrica é um indício da forte e íntima interação entre partículas de BTNN e o PVDF. Contudo, a condução de outras caracterizações é necessária para podermos identificar apropriadamente a viabilidade desses materiais para aplicações tecnológicas.

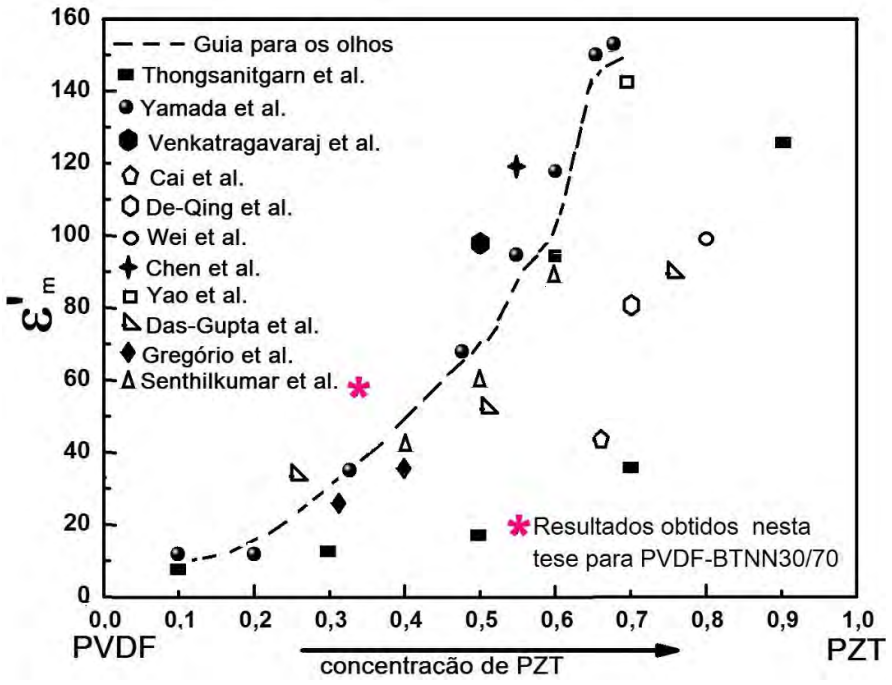

Figura 96 – Comportamento de ε'_m à temperatura ambiente e frequência de 1 kHz, em função da concentração de PZT, para os compósitos PVDF- PZT. Dados obtidos da literatura [64,75,76,77] e resultados obtidos neste trabalho.

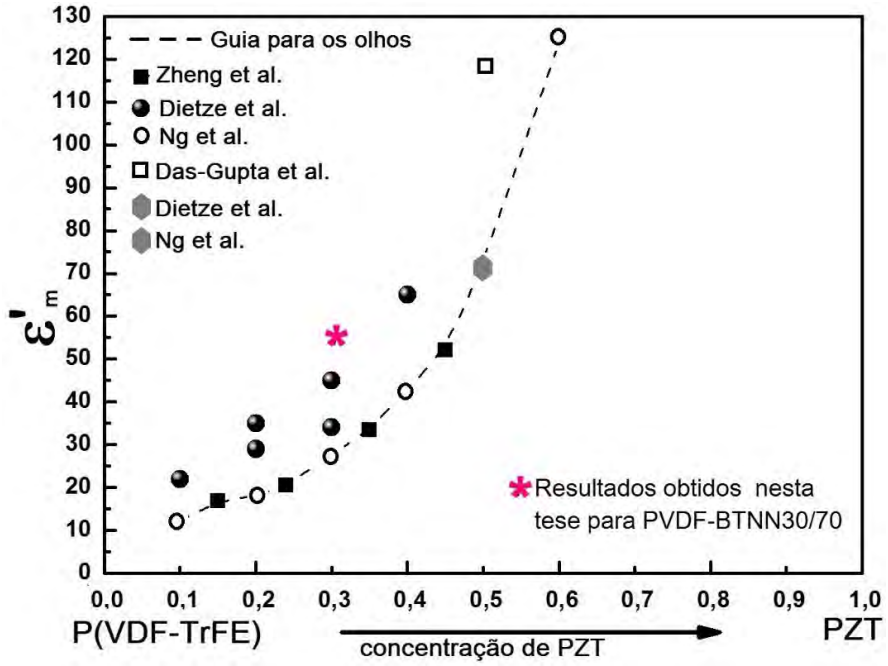

Figura 97– Comportamento de ε'_m à temperatura ambiente e frequência de 1 kHz em função da concentração de PZT, para os compósitos P(VDF-TrFE)-PZT. Dados obtidos da literatura [70-74] e resultados obtidos neste trabalho.

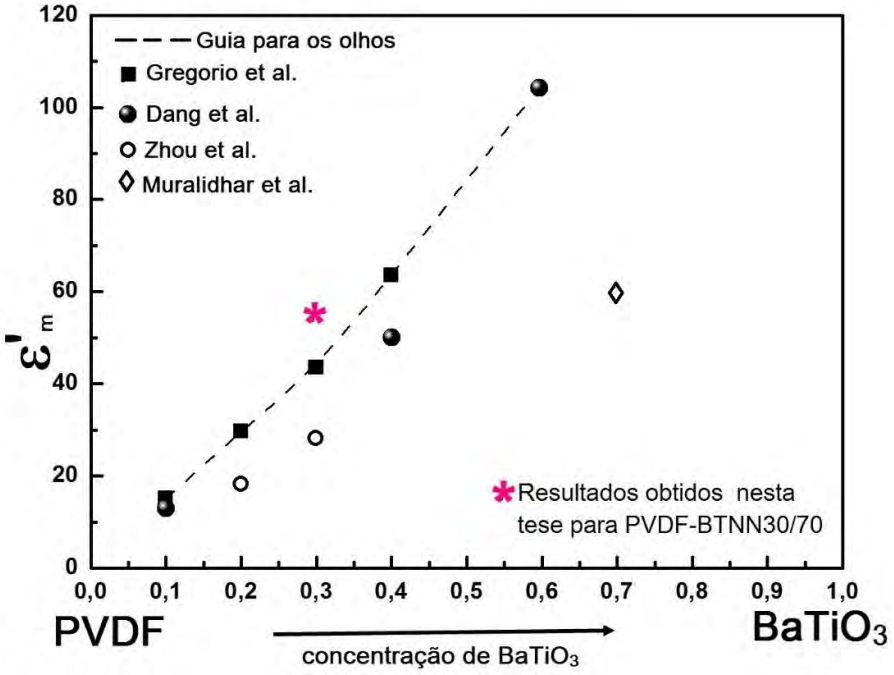

Figura 98 – Comportamento de ε'_m em função da concentração de $BaTiO_3$, para compósitos PVDF-$BaTiO_3$ à temperatura ambiente e frequência de 1 kHz. Dados obtidos das referências [55-65] e resultados obtidos neste trabalho.

CAPÍTULO 7

7. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

7.1 Conclusões

Com base nas análises realizadas nas amostras das soluções sólidas BTNN30/70 e BTNN20/80, foi possível chegar a algumas conclusões sobre o comportamento estrutural e sobre as propriedades físicas observadas nessas soluções.

A primeira conclusão obtida com os resultados de difração de raios X e refinamento estrutural Rietveld é que as soluções sólidas apresentam duas fases cristalinas, a fase cubica de grupo (*Pm*-3m) e a fase tetragonal (P*4*mm) em maior quantidade. Essa é a região do diagrama de fases que inclusive é a região limítrofe entre as duas simetrias.

Com o processo de remoagem e micromoagem dos pós obtivemos partículas com tamanho médio próximo a 210 nm e morfologia preferencialmente esférica, os resultados de Refinamento Estrutural Rietveld revelaram que a fase tetragonal (P*4*mm) é cada vez mais predominante.

Após a sinterização dos pós obtivemos pastilhas cerâmicas que apresentaram, dentro do desvio inerente aos protocolos empregados, o mesmo tamanho médio de grão, mas com distribuições de tamanhos médios de grãos bem diferentes, distribuições essas que deixam claro que quanto mais estreita for melhor será a densificação da cerâmica.

Das medidas de constante dielétrica e corrente piroelétrica foi possível observar que provavelmente há um segundo processo de relaxação nas soluções sólidas, o qual não foi possível identificar sua origem.

A partir das figuras de mérito piroelétricas, calculadas à temperatura ambiente obtivemos resultados muito interessante do ponto de vista tecnológico na fabricação de dispositivos piroelétricos a cerâmica BTNN20/80 sem remoagem apresentou o maior valor (7,28 x 10^{-10} C/N), para FOM de corrente, a cerâmica BTNN20/80 com 22h de remoagem apresentou o quarto maior valor ,entre os valores que foram reportados de materiais que são comercialmente usados, indicando seu potencial na fabricação de dispositivos piroelétricos de pulso rápido.

Quanto aos resultados obtidos para os compósitos estamos a caminho de um processo de síntese adequado, obtivemos os melhores resultados para constante dielétrica à temperatura ambiente e frequência de 1 kHz entre os resultados publicados para os compósitos PVDF-PZT, P(VDF-TrFE)-PZT, PVDF-$BaTiO_3$ com concentração de 30% de cerâmica.

7.2 Perspectivas de Trabalhos Futuros

- Realizar medidas de DRX à baixas temperaturas, pois tais investigações podem ajudar a esclarecer se as amostras sintetizadas de BTNN apresentam a coexistência de dois processos distintos de relaxação dielétrica, ou se há uma transição de fases estrutural na mesma região de temperaturas em que as anomalias dielétricas foram observadas;
- Realizar caracterizações dielétricas em uma faixa mais ampla de frequências para ajudar na identificação das anomalias dielétricas (possíveis relaxações) presentes nas amostras processadas, e também determinar as potencialidades de aplicação desses materiais em dispositivos que operam na região de microondas;
- Verificar a influência da distribuição de tamanhos de grão da fase cerâmica (BTNN) na resposta dielétrica dos compósitos processados (PVDF-BTNN);
- Identificar a origem das anomalias observadas na resposta dielétrica dos compósitos PVDF-BTNN;
- Caracterizar as propriedades mecânicas dos corpos cerâmicos e compósitos obtidos e estudados nesta tese.

Referências

[1] SMOLENSKII, G. A. et al. Ferroelectrics with diffuse phase transitions. **Soviet Physics-Solid State,** v.2, p. 2584-2594, 1961.

[2] GALLEGO, J. A. Piezoelectric Ceramics and Ultrasonic Transducers**. Journal of Physics E-Scientific Instruments**, v.22, n.10, p.804-816,1989.

[3] BUCHANAM, R. C. **Ceramics Materials for Electronics**. New York: Marcel Dekker. p 560,1991.

[4] SHVARTSMAN V.V.; LUPASCU D.C. Lead-free relaxor ferroelectrics. **Journal of the American Ceramic Society,** v.95, n.1, p.1-26, 2012.

[5] CALLISTER, W. D. **Fundamentos da ciência e engenharia de materiais**. 2ª ed., Editora LTC, 2006.

[6] COSTA C. M., et al. Influence of processing parameters on the polymer phase, microstructure and macroscopic properties of poly(vinilidene fluoride)/$Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O_3$ composites. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.356, p.2127-2133, 2010.

[7] INDERHERBERGH, J. Polyvinylidene fluoride (PVDF) appearance, general properties and processing. **Ferroelectris**, v.115, p.295-302,1990.

[8]. Dias, *C.* J.; Das-Gupta D. K .Inorganic Ceramic/ Polymer Ferroelectric Composite Electrets. **IEEE Transactions *on* Dielectrics and Electrical Insulation**, v. 3, n. 5, p.706-734, 1996.

[9] PRASAD K. et al. Electrical conduction in 0-3 $BaTiO_3$/PVDF composites. **Integrated Ferroelectrics***,* v.117, p. 55-67, 2010.

[10] VALASEK, J. Piezo-Electric and Allied Phenomena in Rochelle Salt**. Physics Review**, v. 17, n.4, p. 475, 1921.

[11] LINES, M.E.; GLASS, A.M. "**Principles and aplications of ferroelectrics and related materials".** Oxford: Clarendon Press, 1977.

[12] IKEDA, T. **Fundamentals of piezoelectricity**. New York: Oxford Science, 1990

[13] HAERTLING, G. H. Ferroelectric Ceramics: History and Technology. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 82, p. 797–818, 1999.

[14] SMOLENSKII, G.; AGRANVSKAYA, A. Dielectric Polarization and losses of some complex compounds. **Soviet Physics-Technical Physics**, v.3, p.1380-1382, 1958.

[15] SAMARA, G. A. Ferroelectricity revisited - advances in materials and physics. **Solid State Physics**, v. 56, p. 239-458, 2001.

[16] GUARANY, C. A. **Estudo de transições de fases estruturais nos sistemas PZT e PMNPTpor espectroscopia no infravermelho e espectroscopia de impedância**.Tese (Doutorado em Física) – Universidade Estadual "Julio de Mesquita Filho". Ilha Solteira,São Paulo, 2009

[17] JULIAN, C. **Investigation of Polarization Swithing Over Broad Time and Field Domains in Various Ferroelectrics**. Tese. B. S., University of Technology of Compiegne, France, 2002.

[18] Kao, K. C. **Dielectric Phenomena in Solids - With Emphasis on Physical Concepts of Electronic Processes**. Elsevier Academic Press, 2004.

[19] SANTOS, I. A. **Comportamento relaxor e transição de fase difusa em ferroelétricos com estrutura tungstênio bronze**. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2001.

[20] ABDELKEFI, H. et al. X-ray diffraction study of $Ba_{0.985}Na_{0.015}Ti_{0.985}Nb_{0.015}O_3$, $Ba_{0.6}Na_{0.4}Ti_{0.6}Nb_{0.4}O_3$ and $Ba_{0.3}Na_{0.7}Ti_{0.3}Nb_{0.7}O_3$ compositions. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 463, p. 423-427, 2008.

[21] KHEMAKHEM, H.; SIMON, A.; VON DER MÜHLL, R.; RAVEZ, J. Relaxor or classical ferroelectric behavior in ceramics with composition $Ba_{1-x}NaxTi_{1-x}Nb_xO_3$. **Physics**: **Condensed Matter**, v. 12, p. 5951 – 5959, 2000.

[22] BAHRI, F.; et al. Dielectric and Raman studies on the solid solution (1-x) BaTiO3-(x) NaNbO3 ceramics. **Solid State Sciences**, v. 5, p. 1229 – 1234, 2003.

[23] KHEMAKHEM, S.; et al. Crystal structure and electrical behavior of the new ceramic $Ba_{0.7}Na_{0.3}Ti_{0.7}Nb_{0.3}O_3$. **Solid State Sciences**, v. 5, p. 367 – 371, 2003.

[24] BAK, W. Study of the relaxor behavior in $Ba_{0.68}Na_{0.32}Ti_{0.68}Nb_{0.32}O_3$ ceramic. **Journal of Achievements in Materials and Manufatucturing Engineering**, v. 37, n. 1, p. 24-27, 2009.

[25] EIRAS, J. A. et al. Compositional Design of Dielectric, Ferroelectric and Piezoelectric Properties of (K, Na)NbO_3 and (Ba, Na)(Ti, Nb)O_3 Based Ceramics Prepared by Different Sintering Routes. **Materials**, v.9, n.179, p.1-12, 2016.

[26] STOJANOVIC, B. D.; Mechanochemical synthesis of ceramic powders with perovskite structure. ***J*ournal Materials Processing Technology.** v. 143, p. 78-81, 2003.

[27] ZAMPIERE, R. B. et al. Enhanced ferroism in mechanically processed and environmentally friendly $Ba_{0.30}Na_{0.70}Ti_{0.30}Nb_{0.70}O_3$ ceramics. **Scripta Materialia**, v. 66, p. 542-545, 2012.

[28] BAXTER, P.; HELLICAR, N. J.; LEWIS, B. Effect of Additives of Limited Solid Solubility on Ferroelectric Properties of Barium Titanate Ceramics. **Jounal of The American Ceramic Society**. v.42, n 10, p. 465-470, 1959.

[29] GLAISTER, R. M.; Solid Solution Dielectrics Based on Sodium Niobate. **Jounal of The American Ceramic Society**. v.43, n 7, p. 348-353, 1960.

[30] RAEVSKII, L. M.et al. Obtaining Solid Solutions in the NaNbO3 - BaTiO3 System and Investigation of itd **Properties. Plenum Publishing Corporation**, n. 2, p. 152-154, 1978.

[31] ABDELKEFI, H. et al. Piezoelectric, pyroelectric, dielectric and ferroelectric properties of $Ba_{0.3}Na_{0.7}Ti_{0.3}Nb_{0.7}O_3$. **Journal of Applied Physics**, v. 102, p. 114106 1-6, 2007.

[32] VON DER MÜHLL, R.; SIMON, A.; KHEMAKHEM, H.; RAVEZ, J. Pyroelectric and piezoelectric properties of new lead-free ceramics with composition $Ba_{1-x}Na_xTi_{1-x}Nb_xO_3$**. Annales de Chimie Science des Matériaux** v. 26, p. 127 – 130, 2001.

[33] ABDELKEFI, H. et al. Dielectric properties of ferroelectric ceramics derived from the system BaTiO3 – NaNbO3- based solid solutions. **Solid State Sciences**, v. 6, p. 1347 – 1351, 2004.

[34] ZHANG, S. T. et al. Composition-dependent structures and properties of (1-x)$BaTiO_3$-(x)$NaNbO_3$ thin films. **Applied Physics Letters**, v. 88, p. 092901 1-3, 2006.

[35] BAK, W. et al. Dielectric spectroscopy study of $Ba_{0.98}Na_{0.02}Ti_{0.98}Nb_{0.02}O_3$ ceramic. **Archives of Materials Science and Engineering**, v. 39, p. 107-110, 2009.

[36] BAK, W. Relaxor properties of $Ba_{1-x}Na_xTi_{1-x}Nb_xO_3$ at low temperatures **Archives of Materials Science and Engineering**. v. 34, p. 23-26, 2008.

[37] BAK, W. Characterization of $Ba_{1-x}Na_xTi_{1-x}Nb_xO_3$ ceramic by dielectric spectroscopy. **Archives of Materials Science and Engineering** v. 34, p. 5-8, 2008.

[38] XIE, S. et al. Microstructure and electrical properties of $NaNbO_3$ – $BaTiO_3$ lead-free piezoelectric ceramics. **Frontiers of Mechanical Engineering**, v. 4, p. 345-349, 2009.

[39] BAR-COHEN Y. et al. Electroactive Polymer Actuators and Sensors. **Mrs Bulletin** , v. 33, p. 173-181, 2008.

[40] BAR-COHEN, Y. Electroactive Polymers as Articial Muscles: A Review. **Journal of Spacecraft and Rockets**, v. 39, n. 6, 2002.

[41] MARTINS, P. Electroactive phases of poly(vinylidene fluoride): Determination, processing and applications. **Progress in Polymer Science,** v. 39, p. 683-706, 2014.

[42] KAWAI, H. Piezoelectricity of poly (vinylidene fluoride). **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 8, n. 7, p. 975-982, 1969.

[43] NALWA, H. S. **Ferroeletric Polymers: Chemistry, Physics and Applications, Marcel Dekker**, Inc., New York, p.895, 1995.

[44] SMITH, W. A.; SHAULOV, A. A. Composite Piezoelectrics: basic research to a practical device, **Ferroelectrics**, v.87, p.309-320, 1998.

[45] WADA, Y. "Piezoelectricity and pyroelectricity", in Electronic Properties of Polymers. **J. Mort,** G. Plister (eds.), cap'.4, New York, 1982.

[46]GREGÓRIO JR, R.; CESTARI, M.; BERNARDINO, F. E. Dielectric behaviour of thin films of β-PVDF/PZT and β-PVDF/$BATiO_3$ composites. **Journal of Materials Science**, v. 31, p. 2925-2930, 1996.

[47] SASTRE, R.; AZA, S.; ROMÁN J. S. Biopolímeros de origen natural **Biomateriales,** v.12, p. 515, 2004.

[48] WEINAND, W. R. **Hidroxiapatita natural obtida por calcinação de osso de peixe e sua aplicação na produção de materiais compósitos cerâmicos biocompatíveis.** 211 f. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2009.

[49] SMITH, W. F., **"Princípios de Ciência e Engenharia dos Materiais"** 2ª ed., McGraw-Hill, Columbus OH-USA (1993).

[50] Nobre, M. A. L. "Engenharia de microestrutura em varistor à base de ZnO: evidências de homogeneidade e correlação com reações químicas" **Cerâmica**, 51 (2005) 13-18.

[51] BEAUMONT, P.W.R. The failure of fibre composites: an over view. **Journal of Strain Analysis**. v. 24, n. 4, p.189-205, 1989.

[52] LIMA, W. M. **Materiales compuestos de matriz acero inoxidable austenítico reforzado com intermetálicos: comportamiente mecânico, a corrosión y desgaste.** 202 f.Tese (Doutorado em Física) - Universidad Carlos III de Madrid, Madrid, 1999.

[53] CLYNE, T. W.; WITHERS, P. J. ***An introduction to Metal Matrix Composites***. Cambridge University, 1993.

[54] NEWNHAM, R.E.; SKINNER, D.P.; CROSS L.E. Connectivity and Piezoelectric-Pyroelectric Composites, **Materials Research Bulletin**. v. 13, p. 525-536, 1978.

[55] THONGSANITGARN, P.; WATCHARAPASORN A.; JIANSIRISOMBOON, S.; Electrical and Mechanical Properties of PZT/PVDF 0–3 Surface **Review and Letters**, v. 17, n. 1 p. 1-7, 2010.

[56] YAMADA, T.; UEDA, T. & KITAYAMA, T. Piezoelectricity of a High-Content Lead Zirconate Titanate/Polymer Composite, **Journal of Applied Physics**, v.53, n. 6, p. 4328–4332, 1982.

[57] VENKATRAGAVARAJ, E.; SATISH, B.; VINOD, P. R. & VIJAYA, M. S. Piezoelectric Properties of Ferroelectric PZT–Polymer Composites. **Journal of Physics D: Applied Physics***,* v.34, p. 487–492, 2001.

[58] Cai, X.; et al. A surface treating method for ceramic particles to improve the compatibility with PVDF polymer in 0–3 piezoelectric composites. **Journal of Materials Science Letters** v.16, p. 253-254 1997.

[59] De-Qing, Z.; et al. Structural and Electrical Properties of PZT/PVDF Piezoelectric Nanocomposites Prepared by Cold-Press and Hot-Press Routes. **Chinese Physics Letters**. v. 25, n.12, p.4410- 4413, 2008.

[60] WEI, B.; DABEN, Y. Dielectric and piezoelectric properties of 0-3 composite film in PCM/PVDF and PZT/PVDF. **Ferroelectrics,** v. 157, n. 1, p. 427-430, 1994.

[61] Chen X.D.; et al. 0-3 Piezoelectric composite film with high d_{33} coefficient*.* **Sensors and Actuators A,** v.65, p.194-196, 1998.

[62] Yao, J. L. et al. Enhancement of dielectric constant and piezoelectric coefficient of ceramic–polymer composites by interface chelation **Journal of Materials Chemistry***,* v.19, p. 2817, 2009.

[63] DAS-GUPTA, D.K.; DOUGHTY, K. Polymer Ceramic Composite-Materials with High Dielectric-Constants*,* **Thin Solid Films**, v.158, n. 1, p. 93-105, 1988.

[64] GREGÓRIO JR, R.; CESTARI, M.; BERNARDINO, F. E. Dielectric behaviour of thin films of β-PVDF/PZT and β-PVDF/BATiO3 composites. **Journal of Materials Science**, v. 31, p. 2925-2930, 1996.

[65] SENTHILKUMAR, R. et al. Investigations on Ferroelectric PZT-PVDF Composites of 0 – 3 Connectivity. **Ferroelectrics**, v. 325, p. 121-130, 2005.

[66] SAMPATHKUMAR, P. A Review on PZT-Polyner Composites: Dielectric and Piezoelectric Properties. **Nano Vision**, v.3, n.3, p.223-230, 2013.

[67] Choi, Y. J. et al. Dielectric and piezoelectric properties of ceramic-polymer composites with 0–3 connectivity type. **Journal Electroceramics**, v. 30, p.30–35, 2013.

[68]WANG, S.B.; XU, T. X.; HAN, J. C.; DU, S. Y. Preparation and Properties of Piezoelectric Composites of PZT/PVDF. **Acta Metallurgica Sinica.** v.17, n 4, p. 1-5, 2000.

[69] XIAOFANG, L.; Characterization of PZT/PVC Composites Added with Carbon Black. **Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.** v. 20, n.4, p.60-64, 2005.

[70] ZENG, R. et al. Longitudinal and transverse piezoelectric coefficients of lead zirconate titanate/ vinylidene fluoride-trifluoroethylene composites with different polarization states. **Journal of Applied Physics**, v. 92, n.5, p. 2674- 2679, 2002.

[71] NG, K. L. et al. Piezoelectric and Pyroelectric Properties of PZT/P(VDF-TrFE) Composites with Constituent Phases Poled in Parallel or Antiparallel Directions. **IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control,** v. 47, n. 6, p. 1308-1315, 2000.

[72] DIETZE, M.; ES-SOUNI, M. Structural and Functional Properties of Screen-Printed PZT-PVDF-TrFE composites. **Sensors and Actuators A**, v.143, p.329-334, 2008.

[73] DIETZE, M. Thick film polymer-ceramic composites for pyroelectric applications. **Journal of Applied Physics**, v. 101, p.054113-1, 2007.

[74] DAS-GUPTA, D. K. and DIAS, C. J. 6th Int. Cod. On Dielectric Materials, Measurements and Applications, DMMA6, Manchester, IEE, 393, 1992.

[75] ZHI-MIN DANG. et. al. Effect of $BaTiO_3$ size on dielectric property of BaTiO3/PVDF composites. **Journal Electroceramics**, v. 21, p. 381-384, 2008.

[76] MURALIDHAR, C.; PILLAI, P. K. C. Effect on the melting point and heat of fusion of PVDF in barium titanate ($BaTiO_3$)/polyvinylidene fluoride (PVDF) composites. **Materials Research Bulletin**, v. 23, p. 323-326, 1988.

[77] ZHOU, T.; et al. Improving Dielectric Properties of $BaTiO_3$/Ferroelectric Polymer Composites by Employing Surface Hydroxylated $BaTiO_3$ Nanoparticles. **ACS Aplied Materials & Interfaces**, v. 3, p. 2184-2188, 2011.

[78] KWO-YIN LIN; FU-SU YEN; CHI-YUEN HWANG. Effects of particle size of $BaTiO_3$ powder on the dielectric properties of $BaTiO_3$/polyvinylidene fluoride composites. **Journal of Materials Science** , v.36, p. 3809-3815, 2001.

[79] SANTOS, I. A. et al. Dielectric and structural features of the environmentally friendly lead-free PVDF/$Ba_{0,3}Na_{0,7}Ti_{0,3}Nb0,7O_3$ 0-3 composite. **Current Applied Physics,** v.16, p.1468-1472, 2016.

[80] FURUKAWA, T.; ISHIDA, K.; FUKADA, E. Piezoelectric properties in the composite systems of polymers and PZT ceramics, **Journal Applied Physics**, v. 50, p.4904-4912, 1979.

[81] PADILHA A. F.. **Materiais de Engenharia: Microestrutura e Propriedades**. Hemus.

[82] MANUAL de Instruções: Difratômetro de raios X – Shimadzu – Maxima_X XRD – 7000. Disponivel em:< www.shimadzudobrasil.com.br>.

[83] Young, R. A.; **The Rietveld Method**; Oxford University Press, New York; 1995.

[84] . SALA, O. **Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho**. 2. ed. [S.l.]: Unesp, 2008.

[85] ATKINS, P.; DE PAULA, **J. Físico - Química Biológica**. Rio de Janeiro: LCT, 2008.

[86] CASTRO, L. V. D. **Estudo de Lesão de Cárie Experimental Via Espectroscopia Fotoacústica e Raman.** Dissertação (Mestrado em Física) Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2015.

[87] Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (IRS) http://www2.sorocaba.unesp.br/gpm/ftir.htm, acesso em março de 2017.

[88] IANASHIRO M.; CAIRES F.; Giolito Fundamentod de Termogravimetria a Análise Térmica Diferencial/Calorimetria Exploratória Diferencial. Editora Espér 2014.

[89] Canevarolo Jr, S.V. Técnicas de Caracterização de Polímeros. Editora Artliber.2004.

[90] LUCAS E.F; SOARES B.G.; MONTEIRO, E.E.C; Caracterizacao de polímeros : Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica. Ed. e-papers. Rio de janeiro 2001.

[91] Lang, S.B. Pyroelectricity: From Ancient Curiosity to Modern Imaging Tool. **American Institute of Physics.** v.58, n.8, p.31-36,2005.

[92]VENET, M.; Potentiality of SBN textured ceramics for pyroelectric applications.**Solid State Ionics**. v. 177, p. 589 – 593, 2006.

[93] ROSSO, J. M. **Síntese e caracterização de compósitos Poli(fluoreto de vinilideno)/ Ba0,3Na0,7Ti0,3Nb0,7O3 .** 131 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2013.

[94] DEBYE, P. *Polar Molecules*. [S.l.]: Lancaster Press, 1929.

[95] COLE, K. S.; COLE, R. H. Dispersion and absorption in dielectrics I: alternating current characteristics. ***J*ournal of Chemical Physics**, v. 9, p. 341–351, 1941.

[96] COLE, K. S.; COLE, R. H. Dispersion and absorption in dielectrics II: direct current characteristics. **Journal of Chemical Physics**, v. 10, p. 98–105, 1942.

[97] YOON, S. H. et al. Effect of Acceptor (Mg) Concentration on the Resistance DegradationBehavior in Acceptor (Mg)-Doped BaTiO3 Bulk Ceramics: II. ThermallyStimulated Depolarization Current Analysis. **Journal of the American Ceramic Society**, v.92, n.8, p.1766–1772, 2009.

[98] M.H. LEE, R. GUO & A.S. BHALLA. Pyroelectric Sensors. **Journal of Electroceramics**, v. 2 n4, p.229-242, 1998.

[99] DIETZE, M. et al. Thick film polymer-ceramic composites for pyroelectric applications. **Journal of Applied Physics**, v.101, p.054113-1, 2007.

[100] ESTERLY, D. M.; LOVE, B. J. Phase transformation to β-poly(vinylidene fluoride) by milling. **Journal of Polymer Science**, v. 42, p. 92-97, 2004.

[101] BOCACCIO, T. et al. Characterization of PDVF membranes by vibrational spectroscopy. **Journal of Membrane Science**, v. 210, p. 315, 2002.

[102] GREGORIO JR, R.; CAPITAO, R. C. Morphology and phase transition of high melt temperature crystallized PVDF. **Journal of Materials Science** , v. 35, p. 299, 2005.

[103] BORMASHENKO, Y. et al. Vibrational spectrum of PVDF and its interpretation. **Polymer Testing,** v. 23, p. 791-796, 2004.