



Universidade Estadual de Maringá
Centro de Ciências Exatas
Departamento de Física
Programa de Pós-Graduação em Física

ALEXANDRO LOPES DE SOUSA FREITAS

**$\text{Ba}_{0,25}\text{Na}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}\text{Nb}_{0,75}\text{O}_3$ (BTNN25/75): PROPRIEDADES E
POTENCIALIDADES PARA APLICAÇÃO EM SENSORES
PIROELÉTRICOS**

Maringá
2022

ALEXANDRO LOPES DE SOUSA FREITAS

**$\text{Ba}_{0,25}\text{Na}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}\text{Nb}_{0,75}\text{O}_3$ (BTNN25/75): PROPRIEDADES E
POTENCIALIDADES PARA APLICAÇÃO EM SENSORES
PIROELÉTRICOS**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual de Maringá, como requisito parcial para obtenção do título de mestre.

Orientador: Prof. Dr. Ivair Aparecido dos Santos

Maringá
2022

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

F866b

Freitas, Alexandro Lopes de Sousa

Ba_{0,25}Na_{0,75}Ti_{0,25}Nb_{0,75}O₃ (BTNN25/75) : propriedades e potencialidades para aplicação em sensores piroelétricos / Alexandro Lopes de Sousa Freitas. -- Maringá, PR, 2022.

61 f.: il. color., figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Ivair Aparecido dos Santos.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Departamento de Física, Programa de Pós-Graduação em Física, 2022.

1. Sensores piroelétricos. 2. BTNN 25/75. 3. Ferroelétrico. 4. Dielétrica. I. Santos, Ivair Aparecido dos, orient. II. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Ciências Exatas. Departamento de Física. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

CDD 23.ed. 537.2448

ALEXANDRO LOPES DE SOUSA FREITAS

**Ba_{0,25}Na_{0,75}Ti_{0,25}Nb_{0,75}O₃ (BTNN25/75): PROPRIEDADES E
POTENCIALIDADES PARA APLICAÇÃO EM SENSORES
PIROELÉTRICOS**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual de Maringá, como requisito parcial para obtenção do título de mestre.

Aprovado em: Maringá, 28 de janeiro de 2022.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Aparecido dos Santos
Universidade Estadual de Maringá - UEM

Prof. Dr. Diogo Zampiere Montanher
Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR/Guarapuava

Prof. Dr. Gustavo Sanguino Dias
Universidade Estadual de Maringá - UEM

Agradecimentos

Agradeço a Deus por ter me fortalecido ao ponto de superar as dificuldades e também por toda saúde que me deu e que permitiu alcançar esta etapa tão importante da minha vida.

Aos meus pais, irmãos e amigos, por todo apoio, educação, carinho, e pelas lições valiosas que recebi ao longo de minha vida.

Ao meu orientador Professor Dr. Ivair Aparecido dos Santos, pelo suporte no pouco tempo que lhe coube, pelas suas correções e incentivos.

Ao Daniel de Matos Silva e Jaciele Marcia Rosso, que foram fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho de dissertação.

Ao Professor Dr. José Roberto Dias Pereira, pelo apoio e companheirismo.

Aos membros do Grupo de Inovação e Desenvolvimento em Dispositivos Multifuncionais presentes e com quem convivi.

À esta Universidade, seu corpo docente, direção e administração que oportunizaram a janela que hoje vislumbro um horizonte superior.

À todos aqueles que me acompanharam nesta jornada. Meus sinceros agradecimentos.

RESUMO

A solução sólida titanato niobato de bário e sódio, $Ba_xNa_{1-x}Ti_xNb_{1-x}O_3$ (BTNNx/1-x), possui grande potencial para aplicações tecnológicas devido às suas propriedades ferroelétricas e piroelétricas. Nesta dissertação, caracterizações dielétrica e piroelétrica foram conduzidas em uma amostra cerâmica de composição $Ba_{0,25}Na_{0,75}Ti_{0,25}Nb_{0,75}O_3$ (BTNN25/75), fornecida pelo grupo GDDM/UEM (Grupo de Desenvolvimento e Inovação em Dispositivos Multifuncionais da Universidade Estadual de Maringá), que foi sintetizada por moagem em altas energias e sinterizada convencionalmente em atmosfera de oxigênio. As análises dielétricas, para constante dielétrica real (ϵ'), revelam que a solução sólida BTNN25/75 é relaxora e apresenta uma transição de fases tipo difusa. Para a constante dielétrica imaginária (ϵ'') é observada a ocorrência de dois processos de relaxação dielétrica. A presença da segunda relaxação dielétrica faz com que a dispersão em ϵ' , entre 400 K e 500 K, não desapareça por completo, mascarando o comportamento tipicamente paraelétrico esperado para essa faixa de temperaturas. Para a tangente de perda dielétrica, as perdas observadas à temperatura ambiente podem ser consideradas baixas, visto que a maior perda nessa temperatura é de 0,022 (2,2%) à 1 MHz. A caracterização piroelétrica resultou em um coeficiente piroelétrico, à temperatura ambiente, de $1,36 \times 10^{-4} \text{ C/m}^2\text{K}$. Usando esse coeficiente foi possível calcular as figuras de mérito para avaliar as possibilidades de o BTNN25/75 ser usado para aplicações em dispositivos piroelétricos.

ABSTRACT

The barium sodium niobate titanate solid solution, $Ba_xNa_{1-x}Ti_xNb_{1-x}O_3$ (BTNNx/1-x), has great potential for technological applications due to its ferroelectric and pyroelectric properties. In this dissertation, dielectric and pyroelectric characterizations were carried out on a ceramic sample of composition $Ba_{0.25}Na_{0.75}Ti_{0.25}Nb_{0.75}O_3$ (BTNN25/75), provided by the GDDM/UEM research group (Group for Development and Innovation in Multifunctional Devices of the State University of Maringá), which was synthesized by high-energy ball milling and conventionally sintered in an oxygen atmosphere. Dielectric analysis, for the real dielectric constant (ϵ'), reveals that the BTNN25/75 solid solution is a relaxor and presents a typical diffuse phase transition. For the imaginary dielectric constant (ϵ'') two dielectric relaxation processes are observed. The presence of the second dielectric relaxation means that the dispersion in ϵ' , between 400 K and 500 K, does not disappear completely, masking the typically paraelectric behavior expected for this temperature range. For the dielectric loss tangent, the losses observed at room temperature can be considered low, since the largest loss at this temperature is 0.022 (2.2%) at 1 MHz. The pyroelectric characterization resulted in a pyroelectric coefficient, at room temperature, of $1.36 \times 10^{-4} \text{ C/m}^2\text{K}$. Using this coefficient, it was possible to calculate the figures of merit to verify the potentialities of the BTNN25/75 composition for applications in pyroelectric devices.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** - Representação de uma estrutura perovskita do BaTiO₃ 14
- Figura 2** - Diferentes processos de polarização em função do tempo, observados em átomos ou moléculas de um dielétrico 17
- Figura 3** - A simetria do BaTiO₃ acima de 120°C é cúbica. **b)** A simetria do BaTiO₃ é ligeiramente tetragonal devido a um ligeiro deslocamento do íon Ti⁴⁺ central com relação aos íons circundantes de O²⁻ da cela unitária 18
- Figura 4** - Comportamento das curvas de polarização e constante dielétrica em função da temperatura para transição de fase: (a) de primeira ordem, (b) de segunda ordem 19
- Figura 5** - Representação de um ciclo de histerese ferroelétrica, onde \vec{P} representa a polarização ferroelétrica e \vec{E} representa o campo elétrico aplicado..... 21
- Figura 6** – **a)** Comportamento das curvas de polarização e constante dielétrica em função da temperatura para a transição de fase 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 24
- Figura 7** – Constante dielétrica em função da temperatura e frequência para ferroelétricos relaxores 25
- Figura 8** – 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 BTNN..... 27
- Figura 9** – Comportamento de ϵ'_m em função da concentração de NaNbO₃, nas soluções sólidas de BTNN (a 1 kHz) 27
- Figura 10** – Comportamento dos coeficientes piezelétricos d₃₁ e d₃₃ à temperatura ambiente em função da concentração de NaNbO₃ na solução sólida BTNN..... 28
- Figura 11** – Esquema ilustrativo da caracterização dielétrica para a amostra cerâmica BTNN25/75..... 33
- Figura 12** – Esquema ilustrativo da caracterização piroelétrica para a amostra cerâmica BTNN25/75..... 35
- Figura 13** – Constante dielétrica real, ϵ' , e imaginária, ϵ'' , em função da temperatura e frequência para a amostra cerâmica BTNN25/75 36
- Figura 14** – Perdas dielétricas em função da temperatura e frequência para a amostra cerâmica BTNN25/75..... 37
- Figura 15** – Z'', ϵ'' , M'' e tan δ normalizados em função da frequência para amostra cerâmica BTNN25/75 em 300 K..... 38

Figura 16 – Z'' , ϵ'' , M'' e $\tan \delta$ normalizados em função da frequência para amostra cerâmica BTNN25/75 em 350 K.....	39
Figura 17 – Z'' , ϵ'' , M'' e $\tan \delta$ normalizados em função da frequência para amostra cerâmica BTNN25/75 em 400 K.....	39
Figura 18 – Z'' , ϵ'' , M'' e $\tan \delta$ normalizados em função da frequência para amostra cerâmica BTNN25/75 em 450 K.....	40
Figura 19 – Z'' , ϵ'' , M'' e $\tan \delta$ normalizados em função da frequência para amostra cerâmica BTNN25/75 em 500 K.....	40
Figura 20 – Corrente de despolarização em função da temperatura para a amostra cerâmica BTNN25/75.....	41
Figura 21 – Coeficiente piroelétrico (p) em função da temperatura para a amostra cerâmica BTNN25/75.....	44
Figura 22 – Figura de mérito para sensor piroelétrico (FOM _p) em função da temperatura para a amostra cerâmica BTNN25/75.....	45
Figura 23 – Figura de mérito para corrente elétrica (FOM _i) em função da temperatura para a amostra cerâmica BTNN25/75.....	46
Figura 24 – Figura de mérito de responsividade de tensão (FOM _v) em função da temperatura para a amostra cerâmica BTNN25/75.....	46
Figura 25 – Figura de mérito de detectividade (FOM _D) em função da temperatura para a amostra cerâmica BTNN25/75.....	47

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Valores da constante piezoelétrica de carga d_{33} e constante dielétrica de alguns materiais **13**

Tabela 2 – Relações entre as quatro principais imitâncias. Nas relações, $\mu \equiv j\omega C_0$ **31**

Tabela 3 – Figuras piroelétricas de mérito à temperatura ambiente de alguns materiais..... **43**

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

BTNN	Titanato Niobato de Bário Sódio
t	Fator de tolerância
r_A	Raio iônico do átomo que ocupa o sítio A
r_B	Raio iônico do átomo que ocupa o sítio B
r_0	Raio iônico do átomo que ocupa o sítio X
\vec{P}	Vetor polarização
V	Volume da região polarizada
\vec{p}	Momento de dipolo
χ_e	Susceptibilidade elétrica do meio
\vec{E}	Campo Elétrico
ϵ	Constante dielétrica
ϵ_0	Permissividade elétrica no vácuo
ϵ'	Constante dielétrica real
ϵ''	Constante dielétrica imaginária
$\tan \delta$	Tangente de perda dielétrica
P_s	Polarização de saturação
E_c	Campo coercitivo
FOM_p	Figura de mérito para sensor piroelétrico
p	Coefficiente piroelétrico
FOM_i	Figura de mérito para corrente elétrica
ρ	Densidade de massa

C_p	Calor específico à pressão constante
FOM_V	Figura de mérito da responsividade de alta tensão
FOM_D	Figura de mérito de detectividade
T_c	Temperatura de Curie
T_0	Temperatura de Curie – Weiss
C	Constante de Curie – Weiss
T_m	Temperatura de máxima constante dielétrica
ϵ^*	Permissividade dielétrica complexa
C	Capacitância
A	Área do eletrodo
d	Distância entre as placas do capacitor
I	Corrente elétrica
Y	Admitância
G	Condutância
B	Susceptância
Z^*	Impedância complexa
M^*	Módulo elétrico
T_p	Temperatura de polarização
t_p	Tempo de polarização

Sumário

Agradecimentos	1
Resumo	2
Abstract	3
Lista de Figuras	4
Lista de Tabelas	6

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO	11
1.1 Objetivo.....	12

CAPÍTULO 2

2. FERROELETRICIDADE	12
2.1 Materiais ferroelétricos	12
2.2 A Estrutura Perovskita.....	13
2.3 Polarização e relaxação elétrica.....	15
2.4 Características dos materiais ferroelétricos	18
2.4.1 Domínios ferroelétricos.....	18
2.4.2 Transições de fase	19
2.4.3 Histerese ferroelétrica	20
2.5 Piroeletricidade	21
2.6 Ferroelétricos relaxores.....	23

CAPÍTULO 3

3. A solução sólida Titanato niobato de bário e sódio (BTNN).....	26
--	-----------

CAPÍTULO 4

4. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA.....	29
4.1 Caracterização dielétrica	29
4.2 Caracterização piroelétrica.....	32

CAPÍTULO 5

5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	33
5.1 Caracterização dielétrica	33
5.2 Caracterização piroelétrica.....	34

CAPÍTULO 6

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	35
6.1 Caracterização dielétrica	35
6.2 Caracterização piroelétrica.....	41
6.3 Determinação do coeficiente piroelétrico.....	42
7. CONCLUSÕES.....	48
REFERÊNCIAS	49

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO

Desde a descoberta feita por Smolensky et al. no ano de 1954, os materiais ferroelétricos e ferroelétricos relaxores têm atraído grande interesse da comunidade científica [1]. Estudos sobre as propriedades ferroelétricas, dielétricas e piroelétricas desses materiais por sua vez, tem aumentado significativamente seu potencial na indústria tecnológica [2]. A maioria das propriedades desses materiais são usadas na construção de dispositivos, como capacitores, aproveitando-se das altas constantes dielétricas; sensores de infravermelho, associados à piroeletricidade e sensores de pressão que estão associados ao fenômeno da piezeletricidade [3].

O primeiro material ferroelétrico produzido na forma cerâmica foi o Titanato de bário (BaTiO_3 - BT). Esse material se destacou por apresentar alta constante dielétrica, aliada a uma estrutura simples quando comparada com a do sal de Rochelle ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), possuindo somente cinco átomos por cela unitária e estrutura do tipo perovskita, ABO_3 [4]. Em seguida, estudos acerca de modificações estruturais começaram a ser conduzidos e se destacaram no meio científico, com o surgimento do Titanato de chumbo (PbTiO_3) [5,6].

Os compostos de niobatos, por outro lado, são comuns por apresentarem ótimas propriedades piezoelétricas e piroelétricas. Entre eles, existe o niobato de sódio (NaNbO_3 - NN) que se destaca devido as suas ótimas propriedades piezoelétricas [7]. Trata-se de um material antiferroelétrico à temperatura ambiente, mas pode passar a ser ferroelétrico com a adição de outros elementos, ou ainda com a aplicação de um campo elétrico externo sobre ele [7]. Muitos estudos usam o NaNbO_3 junto com outros compostos, como o LiNbO_3 , KNbO_3 , AgNbO_3 , SrTiO_3 . Com isso, uma boa opção para a produção de uma solução sólida à base de NaNbO_3 é o Titanato de bário (BaTiO_3).

Portanto, os materiais ferroelétricos convencionais, não atendem às necessidades requeridas para determinadas aplicações [8]. Em função disso, a comunidade científica especializada neste assunto tem procurado desenvolver novos materiais, como a solução sólida de Titanato niobato de bário e sódio (BTNN), tendo como principal objetivo a obtenção de um novo material que possua as melhores características individuais de cada constituinte [8].

Portanto, na busca por materiais ferroelétricos e relaxores, a solução sólida Titanato niobato de bário e sódio (BTNN) se torna atraente em diversas aplicações devido às suas excelentes propriedades ferroelétricas e piroelétricas, mas que ainda precisam ser melhor entendidas e investigadas. Podemos dizer que esse foi o ponto de partida para o desenvolvimento deste trabalho de dissertação de mestrado.

1.1 Objetivo

- Caracterizar as propriedades dielétricas e piroelétricas do $\text{Ba}_{0,25}\text{Na}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}\text{Nb}_{0,75}\text{O}_3$ (BTNN25/75) com ênfase na exploração do efeito piroelétrico.

CAPÍTULO 2

2. FERROELETRICIDADE

2.1 Materiais ferroelétricos

Joseph Valasek, em meados de 1920, estudou as propriedades dielétricas do sal de Rochelle ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) e verificou que a polarização elétrica espontânea apresentada por esse material, num intervalo de temperaturas, poderia ser invertida com a aplicação de um campo elétrico externo [9,10]. Contudo, poucos trabalhos foram realizados no intuito de estudar o fenômeno da ferroeletricidade [11]. No início da década de 50 esse quadro se alterou com a descoberta do Titanato de bário (BaTiO_3), aumentando a pesquisa nessa área para aplicação na indústria eletrônica [12].

O titanato de bário é um material ferroelétrico com diversas aplicações, dentro do mercado de componentes eletrônicos, tornando-se atraente para o interesse científico e comercial devido as suas excelentes propriedades físicas como alta permissividade dielétrica e baixas perdas dielétricas.

Materiais que apresentam o fenômeno da ferroeletricidade têm revolucionado na indústria tecnológica na construção sensores, transdutores e atuadores utilizados em aplicações como hidrofones, e imagens de ultrassom [13,14]. Alguns desses materiais são apresentados na tabela 1 com seus respectivos valores de constante piezoelétrica de carga d_{33} e constante dielétrica.

Tabela 1 – Valores da constante piezoelétrica de carga d_{33} e constante dielétrica de alguns materiais [57].

Material	d_{33} (10^{-12} m/V)	ϵ
Piezoelétricos genuínos		
Quartzo (SiO ₂)	-2,3	4,5
Turmalina	-3,7	6,3
KDP (KH ₂ PO ₄)	21	40
Ferroelétricos		
BaTiO ₃	390	2.900
PZT (Pb _{0,5} Zr _{0,5} TiO ₃)	370	1.700

2.2 A Estrutura Perovskita

A estrutura cristalina da perovskita, derivada do mineral titanato de cálcio (CaTiO₃) foi descoberta por Gustav Rose, em 1839. As perovskitas representam uma classe de materiais que mostram inúmeras e versáteis aplicações em uma ampla gama de dispositivos tecnológicos. Sua fórmula geral é ABX₃, em que A e B são cátions e X é um ânion [15].

Nessa estrutura, os íons Ca²⁺ e O²⁻ formam uma cela unitária CFC com os íons Ca²⁺ e os íons O²⁻ nos centros das faces da cela. Os íons Ti⁴⁺ estão localizados no espaço intersticial octaédrico, no centro da cela unitária, e são coordenados por seis íons O²⁻ [15].

A cela unitária do BaTiO₃ está representada na figura abaixo como um exemplo típico de cela unitária perovskita. Outros compostos que possuem essa estrutura são o SrTiO₃, CaZrO₃, SrZrO₃, entre outros [15].

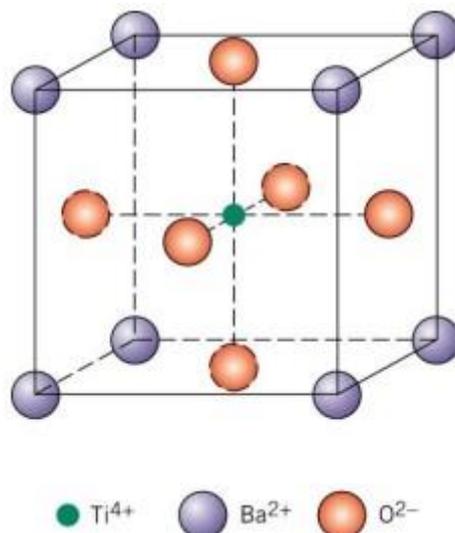


Figura 1 – Representação de uma estrutura perovskita do BaTiO₃ [3].

Segundo Goldschmidt, o fator de tolerância para a estabilidade da estrutura perovskita é dado pela expressão [16]:

$$t = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{(r_A + r_0)}{(r_B + r_0)} \quad (2.1)$$

Sendo:

t - fator de tolerância;

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

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

r_0 - raio iônico do átomo que ocupa o sítio X;

Grande parte dos materiais ferroelétricos com estrutura do tipo perovskita apresentam uma simetria cúbica em sua fase paraelétrica. Quando ocorre uma transição de fase paraelétrica-ferroelétrica, as perovskitas apresentam distorções com perda de simetria (cúbica) em decorrência dos deslocamentos atômicos. Essas distorções, por sua vez, irão propiciar o fenômeno da ferroeletricidade em grande parte dos materiais ferroelétricos.

2.3 Polarização e relaxação elétrica

A polarização elétrica pode ser definida como o deslocamento de cargas negativas e positivas em átomos ou moléculas, resultando na formação de momentos de dipolos elétricos.

Quando um campo elétrico externo é aplicado no material, os dipolos se orientam na mesma direção e sentido do campo. A polarização pode ser interpretada também como uma redistribuição de cargas ocasionada pelo campo elétrico externo aplicado sobre o material. Para a redistribuição de cargas o trabalho realizado é devido à perda de energia potencial [16].

A polarização elétrica pode ser estabelecida como o momento de dipolo por unidade de volume, dada pela expressão [17]:

$$\vec{P} = \frac{1}{V} \sum_i \vec{p}_i \quad (2.2)$$

Em que \vec{p}_i é o i -ésimo momento de dipolo elétrico e V é o volume polarizado. O momento de dipolo está relacionado com o campo elétrico através de uma constante de proporcionalidade chamada polarizabilidade, dada pela expressão [17]:

$$\vec{p} = \alpha \vec{E}_i \quad (2.3)$$

em que \vec{E}_i é o campo elétrico do i -ésimo átomo. A polarização também relaciona o campo elétrico por [17]:

$$\vec{P} = \chi_e \epsilon_0 \vec{E} \quad (2.4)$$

na qual χ_e , é susceptibilidade elétrica do meio, sendo uma propriedade que relaciona como material é polarizado sob a ação de um campo elétrico externo. A susceptibilidade elétrica está associada à permissividade dielétrica [17]:

$$\chi_e = \epsilon - \epsilon_0 \quad (2.5)$$

Em que a permissividade dielétrica relaciona como um meio dielétrico pode ser afetado na presença de um campo elétrico, dependendo da frequência do campo aplicado, da estrutura química e das imperfeições do material.

A polarização elétrica de um material é influenciada dos mecanismos responsáveis pelo surgimento de momentos de dipolo elétrico. Contudo, para

materiais dielétricos (baixa condutividade térmica), e campos elétricos externos baixos, três mecanismos predominam [17]:

- Polarização eletrônica: Na polarização eletrônica o campo elétrico ocasiona uma deformação da distribuição original das nuvens eletrônicas dos átomos.
- Polarização atômica ou iônica: Nesta polarização, o campo elétrico faz com os íons de uma molécula que contém mais de dois átomos sejam deslocados relativamente uns aos outros.
- Polarização orientacional: O campo elétrico causa uma reorientação dos dipolos elétricos e ocorre somente nos materiais que consistem de moléculas ou partículas com um momento de dipolo permanente [17].

A polarização eletrônica e atômica surge devido às distorções elásticas das nuvens eletrônicas e vibrações de átomos e moléculas da rede cristalina. O fenômeno relacionado à rotação das moléculas, que resulta em fricção mecânica é chamado de polarização orientacional. Em um material dielétrico, a rotação de um dipolo elétrico é como um corpo rotacionando em um fluido viscoso. Quando uma força externa gerada pelo campo elétrico é aplicada, o corpo muda sua posição de equilíbrio, e quando a força é retirada, o corpo relaxa e retorna à sua posição de origem. Esse processo é chamado de relaxação elétrica [17].

O mecanismo envolvido no processo de polarização orientacional está relacionado com o movimento inelástico de partículas, onde a perda da energia é máxima, e sua interação é um fenômeno intermolecular. Para campos elétricos de alta intensidade, ocorre uma polarização devido à migração de portadores de carga, chamada de polarização espacial de cargas que pode ser dividida em polarização interfacial e polarização devido ao salto, “hopping”, de portadores de carga. A separação de cargas negativas e positivas sob a ação de um campo elétrico aplicado na interface de dois materiais é causada pela polarização interfacial. Já a polarização devido ao “hopping” ocorre quando cargas saltam de um sítio cristalino para o sítio vizinho [17].

A polarização total de um material é formada por quatro componentes, sendo elas:

$$\vec{P} = \vec{P}_E + \vec{P}_I + \vec{P}_O + \vec{P}_D \quad (2.6)$$

As componentes \vec{P}_E , \vec{P}_I , \vec{P}_O e \vec{P}_D são a polarização eletrônica, atômica, orientacional e de cargas espaciais, respectivamente.

Uma outra polarização relacionada com os materiais ferroelétricos é a polarização espontânea, isto é, a polarização na ausência de campo elétrico. A polarização espontânea é uma consequência do posicionamento dos íons na célula unitária. Quando um campo elétrico que varia no tempo é aplicado em um meio dielétrico, a constante dielétrica se torna uma grandeza complexa, dada por [17]:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j \varepsilon'' \quad (2.7)$$

Em que ε' é a permissividade dielétrica relativa e ε'' o fator de perda dielétrica do material que ocorre durante a orientação dos dipolos elétricos.

A perda dielétrica, que está relacionada com a dissipação de energia no material, pode ser determinada por meio de um parâmetro conhecido como tangente de perda. A tangente de perda dielétrica é dada por [17]:

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

sendo δ o ângulo de perda.

Os tempos de processos de polarização e despolarização eletrônica e atômica são muito curtos quando comparados com os processos de polarização e despolarização orientacional, que são mais longos.

A figura 2 ilustra o tempo necessário para diferentes processos de polarização em função do tempo.

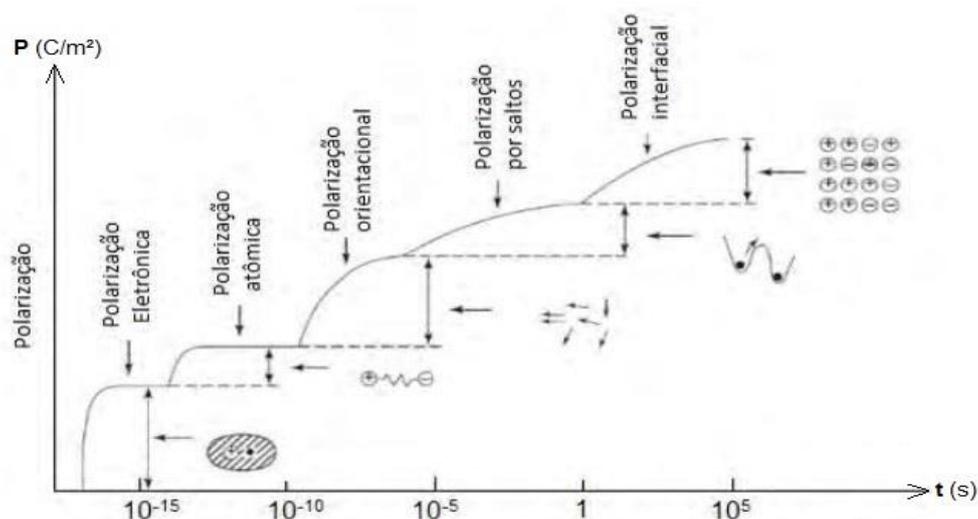


Figura 2 – Diferentes processos de polarização em função do tempo, observados em átomos ou moléculas de um dielétrico. Adaptado de [16].

2.4 Características dos materiais ferroelétricos

2.4.1 Domínios ferroelétricos

Se considerarmos não somente a cela unitária de um material ferroelétrico, mas um volume do cristal, é possível notar que esse volume está dividido em diversas regiões, em que cada região está polarizada em uma direção qualquer, e a resultante dessa polarização é igual a zero [18]. Essas regiões por sua vez, são chamadas de domínios ferroelétricos. A aplicação de um campo elétrico externo em um material ferroelétrico faz com que alguns domínios se alinhem na mesma direção e sentido do campo aplicado gerando uma polarização macroscópica [18]. Um importante material na indústria é o Titanato de bário, BaTiO_3 . Acima de 120°C , o BaTiO_3 possui simetria cúbica (figura 3a) [15]. Abaixo de 120°C , o íon Ti^{4+} central, e os íons O^{2-} circundantes da cela unitária do BaTiO_3 se deslocam ligeiramente em direções opostas, criando assim um pequeno momento de dipolo elétrico (figura 3b) [15]. Esse deslocamento nas posições dos íons à temperatura crítica de 120°C , chamada de temperatura de Curie, muda a simetria do BaTiO_3 de cúbica a ligeiramente tetragonal [15].

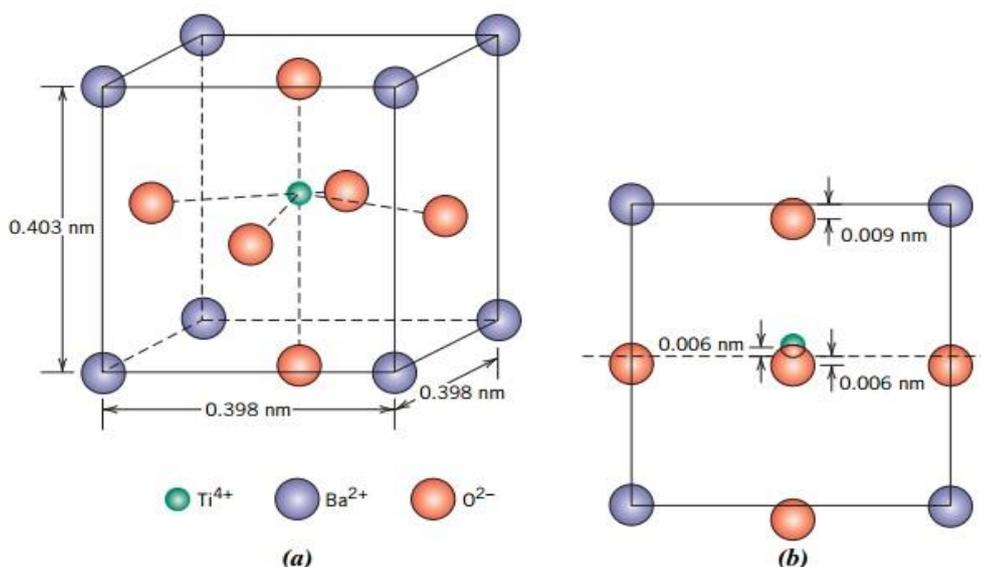


Figura 3 - a) A simetria do BaTiO_3 acima de 120°C é cúbica. b) A simetria do BaTiO_3 é ligeiramente tetragonal devido a um ligeiro deslocamento do íon Ti^{4+} central com relação aos íons circundantes de O^{2-} da cela unitária [15].

2.4.2 Transições de fase

Uma característica bastante comum dos materiais ferroelétricos é a existência de uma temperatura de transição de fases (que pode ser de primeira ou segunda ordem), denominada temperatura de Curie (T_c) [19]. A transição de fase de segunda ordem é caracterizada por apresentar uma diminuição contínua da polarização com a temperatura, próximo a T_c . Portanto, para temperaturas próximas de T_c o material passa de um estado polarizado, em temperaturas abaixo de T_c , para um estado não polarizado, em temperaturas acima de T_c . Isso significa que o material deixa de ser ferroelétrico e passa a ser paraelétrico (acima de T_c) [19]. A transição de fase de primeira ordem pode ser caracterizada por apresentar uma variação de polarização descontínua.

Observando o comportamento da constante dielétrica e da polarização em função da temperatura do material, podemos diferenciar se a transição de fase é de primeira ou segunda ordem. A constante dielétrica em função da temperatura apresenta uma anomalia em T_c , em que assume seu máximo valor nessa temperatura. A curva de polarização espontânea por sua vez, apresenta um decaimento repentino na temperatura de transição, T_c , em transições de primeira ordem. Em transições de fase de segunda ordem, a curva de polarização apresenta uma diminuição contínua à medida que a temperatura se aproxima de T_c . Nas figuras 4(a) e 4(b), é ilustrado o comportamento das curvas de polarização e constante dielétrica em função da temperatura para transições de fase de primeira e segunda ordem, respectivamente [19].

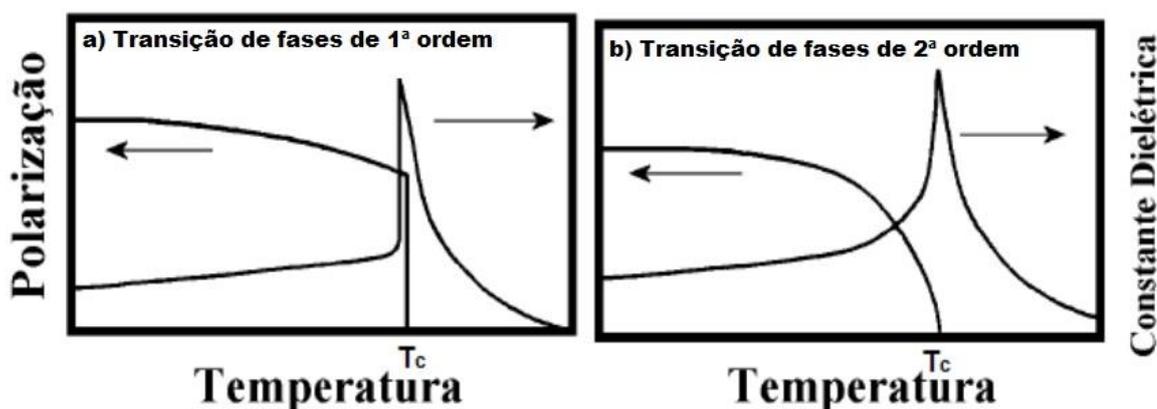


Figura 4 - Comportamento das curvas de polarização e constante dielétrica em função da temperatura para transições de fase: **(a)** de primeira ordem, **(b)** de segunda ordem. Adaptado de [32].

As transições de fase em ferroelétricos normais podem ser de primeira ou segunda ordem, entre as fases paraelétrica e ferroelétrica, a temperaturas bem definidas. Acima de T_c o comportamento da permissividade dielétrica obedece à lei de Curie-Weiss:

$$\varepsilon = \frac{C}{T - T_0} \quad (2.9)$$

Sendo:

ε - permissividade dielétrica;

C - constante de Curie-Weiss;

T - temperatura;

T_0 - temperatura de Curie-Weiss;

2.4.3 Histerese ferroelétrica

A figura 4 ilustra a orientação dos domínios em função do campo elétrico aplicado num ciclo de histerese. Quando um campo elétrico que oscila no tempo é aplicado em um material ferroelétrico, podemos notar um comportamento não linear, diferente de um dielétrico comum. Com a aplicação do campo elétrico, a polarização aumenta até atingir uma polarização de saturação (P_s) na qual todos os dipolos elétricos estão alinhados na mesma direção do campo. Quando o campo diminui, a polarização também diminui. Ao remover o campo elétrico externo, observamos uma polarização remanescente (P_r). A quantidade de campo elétrico necessária para remover P_r é chamada de campo coercitivo (E_c). Para minimizar a energia dos cristais, os momentos de dipolos tendem a se organizar em regiões conhecidas como domínios ferroelétricos. Se o campo aplicado for alto suficiente para mover as paredes de domínios obteremos então uma polarização resultante que é observada na curva de histerese [21].

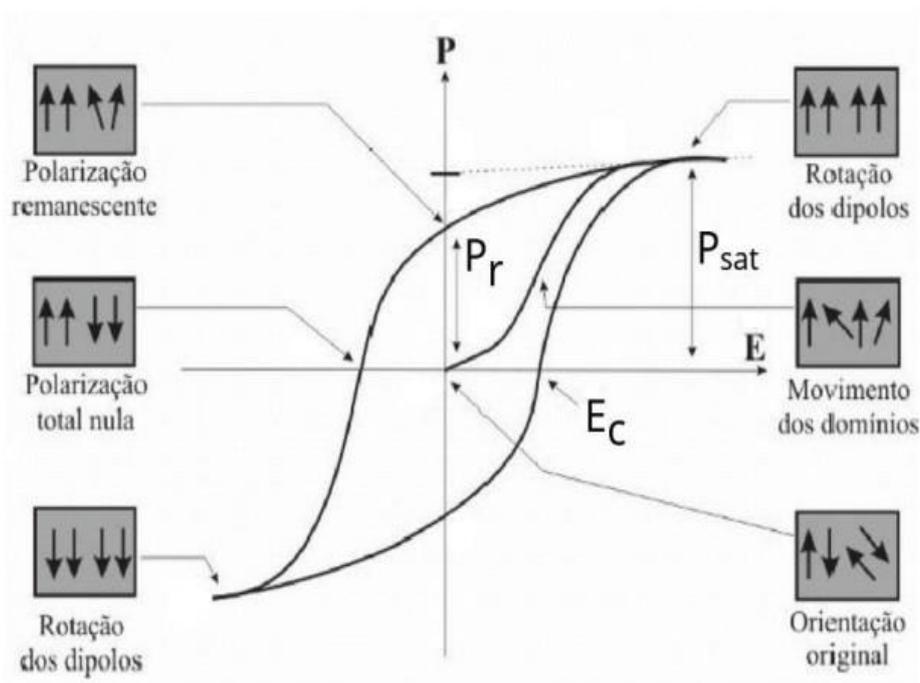


Figura 5 - Representação de um ciclo de histerese ferroelétrica, onde P representa a polarização ferroelétrica e E representa o campo elétrico aplicado. Adaptado de [21].

2.5 Piroeletricidade

O efeito piroelétrico pode ser observado quando um material dielétrico polar é submetido a uma variação de temperatura e, em resposta, uma diferença de potencial surge no material dando origem a uma corrente elétrica, que é proporcional à taxa de variação de temperatura a qual o material é submetido [18,22]. Isto é, a mudança de temperatura modifica ligeiramente as posições dos átomos na estrutura cristalina de tal modo que a polarização do material se altera. Vale ressaltar que qualquer piezelétrico, seja ele piroelétrico ou não, pode exibir uma diferença de potencial quando é submetido a uma variação de temperatura não uniforme, que é resultado de uma tensão interna do cristal devido à expansão térmica não uniforme e, portanto, não tem relação com o efeito piroelétrico [18,22].

A primeira referência ao efeito piroelétrico encontra-se nos escritos de Teofrasto, 314 A. C., onde o mesmo relata que ao aquecer um cristal de Turmalina esse atraiá palhas e cinzas [18,22]. No entanto, o primeiro a descrever esse efeito – apesar de não o ter denominado como tal – foi Louis Lemery em 1717. O efeito piroelétrico foi assim denominado em 1824 por

David Brewster. O termo piro é derivado do grego *pyr* que significa fogo [23]. Materiais piroelétricos são de grande interesse para aplicações em diagnósticos médicos, detecção e prevenção de incêndios, e também para fins militares, explorando a detecção infravermelha de imagens térmicas [24,25-27].

Sendo assim, com intuito de avaliar as potencialidades de qualquer material para aplicações piroelétricas, é necessário conhecer algumas das suas figuras de mérito (FOM) [25,28-30]. FOM são parâmetros importantes que indicam se um material piroelétrico tem alguma aplicação de acordo com suas propriedades (coeficiente piroelétrico, constante dielétrica, calor específico etc.) [25,28-30]. Para utilizar um material piroelétrico como um sensor piroelétrico, esse material tem de gerar uma corrente elétrica elevada e ter uma constante dielétrica relativamente baixa, a uma frequência fixa. Desta maneira, a FOM para sensor piroelétrico (FOM_p) pode ser definida como [25,28-30]:

$$FOM_p = \frac{p}{\varepsilon} \quad (2.9)$$

em que p é o coeficiente piroelétrico e ε é a constante dielétrica. Outras três FOM, direcionadas para obter melhores informações de suporte para aplicações específicas, são usualmente definidas. A FOM para corrente elétrica (FOM_i) é utilizada para a seleção de materiais úteis para detectores de pulso rápido, e é dada por [28,30,31]:

$$FOM_i = \frac{p}{\rho c_p} \quad (2.10)$$

em que ρ representa a densidade volumétrica e c_p é o calor específico à pressão constante. Outra FOM importante é definida como a responsividade de alta tensão (FOM_v), a qual é utilizada para maximizar a tensão de saída piroelétrica e é um importante parâmetro útil para o desenvolvimento de sensores infravermelhos piroelétricos. A FOM_v é dada na forma:

$$FOM_v = \frac{p}{\rho c_p \varepsilon \varepsilon_0} \quad (2.11)$$

em que ϵ_0 é a constante dielétrica no vácuo. A FOM mais importante quando o ruído do detector piroelétrico é dominado pela perda dielétrica, é a detectividade (FOM_D), descrita como:

$$FOM_D = \frac{p}{\rho c_p \sqrt{\epsilon \epsilon_0 \tan \delta}} \quad (2.12)$$

em que $\tan \delta$ é a perda dielétrica a uma frequência constante.

2.6 Ferroelétricos relaxores

Os materiais ferroelétricos relaxores são aqueles que apresentam uma transição de fase difusa, cuja transição ferro-paraelétrica não ocorre em uma temperatura bem definida. Nesses materiais, essa transição estende-se em um intervalo de temperaturas, não havendo uma temperatura de transição de fase ferro-paraelétrica, mas uma temperatura especial em que a constante dielétrica é máxima (T_m). Nos ferroelétricos relaxores portanto, é definida uma constante dielétrica máxima, ϵ'_m , com sua máxima temperatura de constante dielétrica, T_m . É possível notar também que a polarização não decai a um valor nulo de forma abrupta em T_m , como observado em transições de primeira ordem em T_c . A polarização decai de forma lenta e contínua até atingir um valor nulo na temperatura de despolarização (T_D) [32]. Nos ferroelétricos relaxores, o comportamento Curie-Weiss é observado somente a temperaturas muito superiores à temperatura de máxima constante dielétrica (T_m).

Na figura 6 (a) é mostrado o comportamento da constante dielétrica e da polarização para um material ferroelétrico relaxor. Em 6(b), a curva de histerese ferroelétrica de um relaxor típico começa a se abrir à medida que a temperatura diminui, mostrando características semelhantes aos dos ferroelétricos normais.

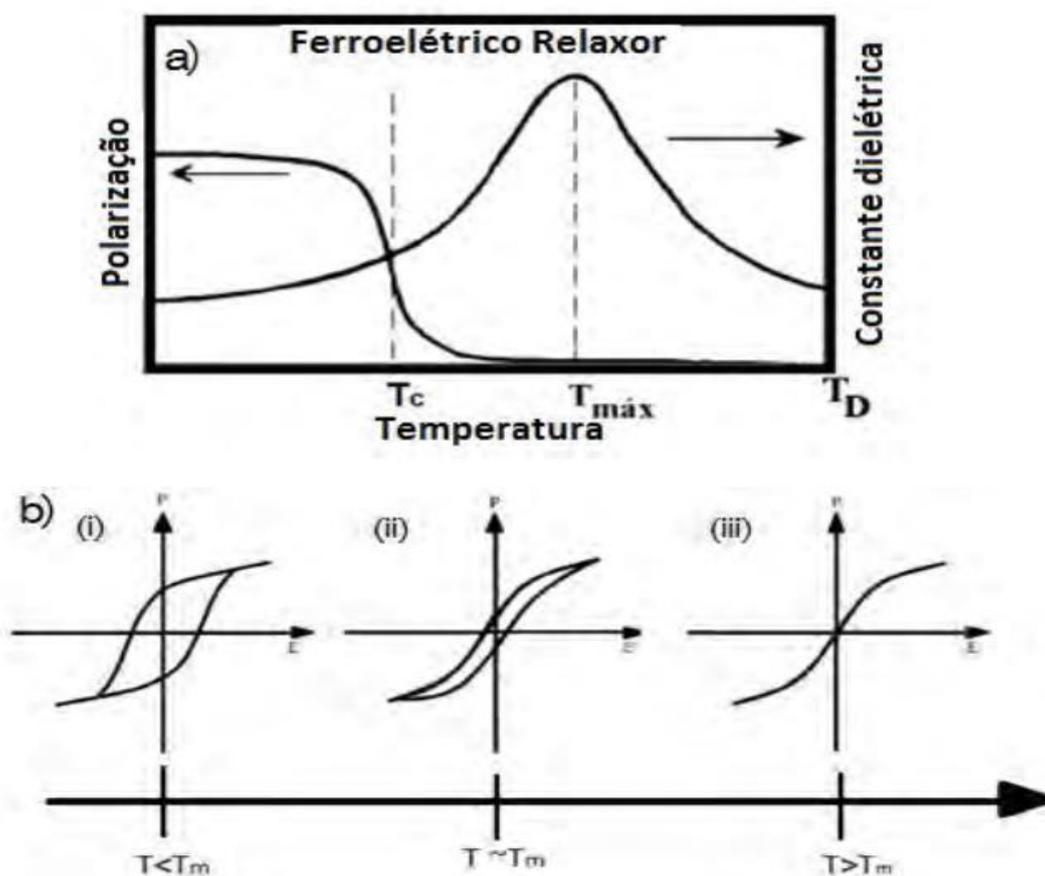


Figura 6 – a) Comportamento das curvas de polarização e constante dielétrica em função da temperatura para a transição de fase difusa observada em materiais ferroelétricos relaxores, b) Ciclo de histerese ferroelétrica de um relaxor, (i) temperatura abaixo de T_m , (ii) Temperatura próxima a T_m e (iii) temperatura acima de T_m . Adaptado de [32].

A figura 7 ilustra os comportamentos das constantes dielétricas real, ϵ' , e imaginária, ϵ'' , em função da temperatura e frequência para ferroelétricos relaxores.

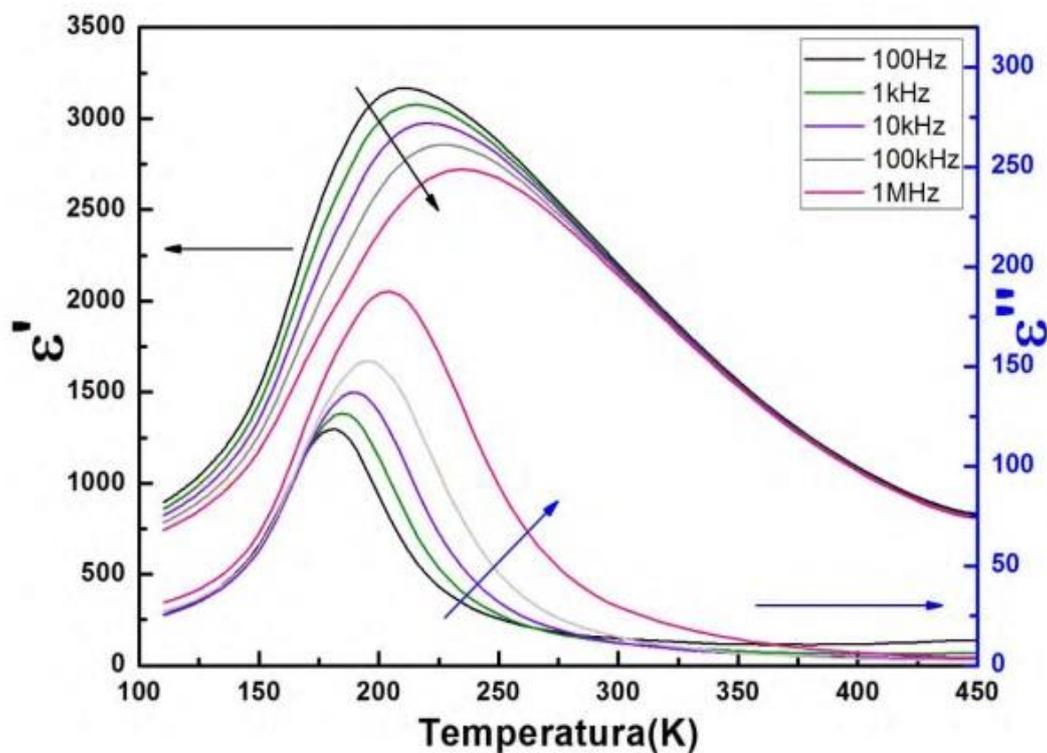


Figura 7 – Constante dielétrica em função da temperatura e frequência para ferroelétricos relaxores. Adaptado de [32].

Para a permissividade real, a dispersão ocorre para temperaturas inferiores à T_m , enquanto para a permissividade imaginária, essa dispersão é observada para temperaturas superiores àquela em que a curva apresenta seu valor máximo de constante dielétrica (T_m). É possível notar também que a permissividade real diminui a permissividade imaginária aumenta com o aumento da frequência.

O comportamento relaxor dos materiais ferroelétricos com estrutura perovskita é atribuído à existência de variações composicionais pela ferroeletricidade. Essas variações composicionais, portanto, são resultados do surgimento de pequenas regiões de polarização ferroelétrica (nanoregiões polares) com diferentes temperaturas de transição de fase [32].

CAPÍTULO 3

3. A solução sólida Titanato niobato de bário e sódio (BTNN)

Até 1977 a solução sólida titanato niobato de bário e sódio foi pouco estudada. Portanto, o que diz a respeito aos estudos reportados na literatura, até esse ano, são apenas informações sobre como a temperatura de máxima permissividade muda com a concentração do niobato de sódio (NaNbO_3). Entretanto, a partir de 1978, estudos mais aprofundados sobre o método de síntese e caracterização foram publicados, assim como também do comportamento ferroelétrico, simetria, temperatura de Curie e/ou temperatura de máxima constante dielétrica, grupo espacial etc [32].

Na figura 8 estão ilustrados o comportamento ferroelétrico e as estruturas cristalinas reportadas para o sistema BTNN, em função da concentração de Niobato de sódio (NN). Para essa figura, várias informações foram coletadas de [32,35,37,39-42,45-53] a respeito das composições, com suas temperaturas de máxima constante dielétrica (T_m) ou de Curie (T_c). Dependendo da concentração de Niobato de sódio (NN), o BTNN pode apresentar um comportamento ferroelétrico normal e/ou relaxor. De acordo com Khemakhen et al. [36], conforme citado por Rosso [32], o comportamento ferroelétrico relaxor pode estar relacionado com a não homogeneidade introduzida pela substituição de Nb^{5+} por Ti^{4+} [36]. Para Bak [39], conforme citado por Rosso [32], esse comportamento ocorre devido a presença de nano regiões polares.

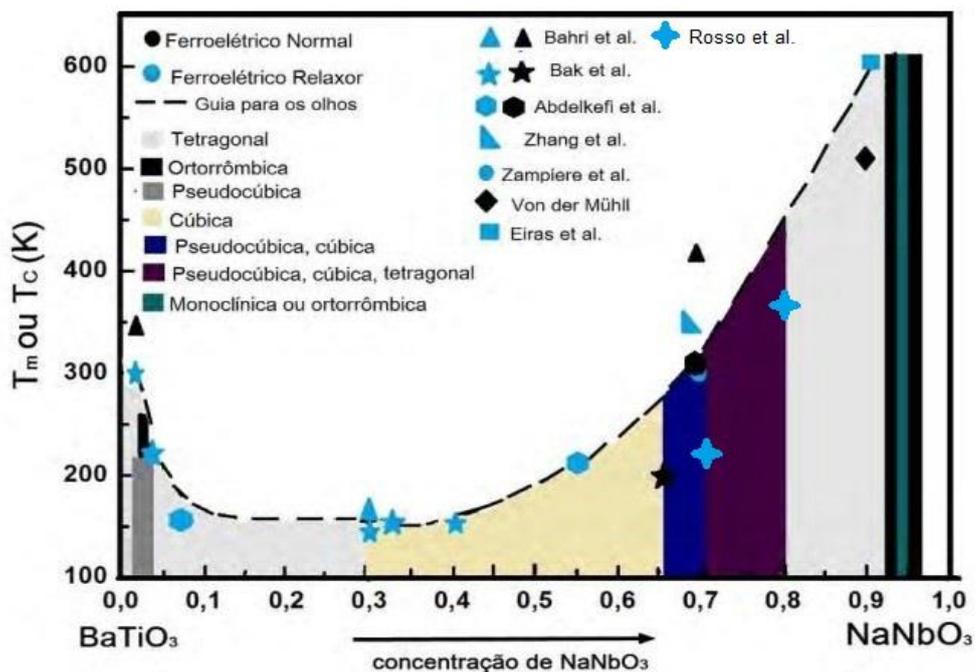


Figura 8 – Diagrama ilustrativo de T_m ou T_c , do comportamento ferroelétrico e simetrias da célula unitária em função dos valores de x , para a solução sólida BTNN. Adaptado de [32].

A figura 9 ilustra a máxima constante dielétrica (ϵ'_m) em função da concentração de Niobato de sódio (NaNbO_3) na solução sólida BTNN, a partir de dados coletados da literatura [32,35,37,39-42,48-52].

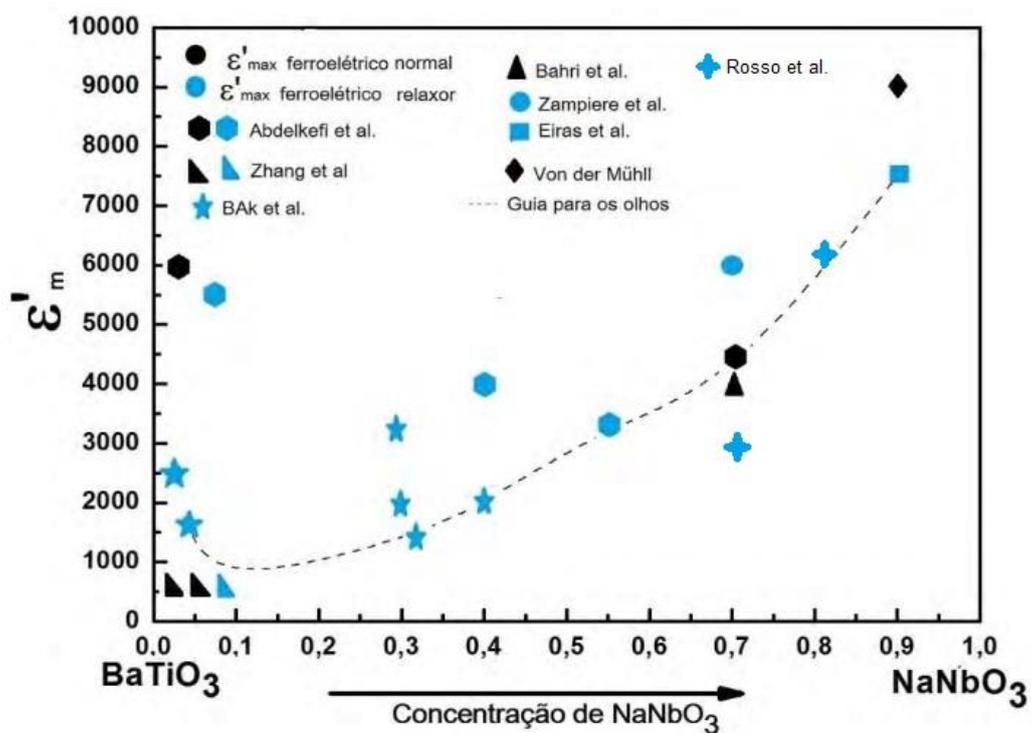


Figura 9 – Comportamento de ϵ'_m em função da concentração de NaNbO_3 , nas soluções sólidas de BTNN (a 1 kHz). Adaptado de [32].

A figura 10 ilustra os coeficientes piezelétricos d_{31} e d_{33} , coletados da literatura [47,54,60], em função da concentração de NaNbO_3 . Com base nos valores reportados de Xie et al. [53], conforme citado por Rosso [32], nota-se que o coeficiente d_{33} aumenta no intervalo (0,84-0,90), atingindo o máximo de 120 PC/N em 0,9. Contudo, quando a concentração de NaNbO_3 aumenta, esse coeficiente diminui. Segundo Eiras et al. [40], conforme citado por Rosso [32], os coeficientes d_{33} e d_{31} possuem valores baixos e praticamente constantes com o aumento da concentração de NaNbO_3 . Portanto, esta diferença entre os valores encontrados por Eiras et al. [40] e Xie et al. [53] pode ser explicada pelas diferenças no processo de síntese, densificação e temperatura de polarização da cerâmica.

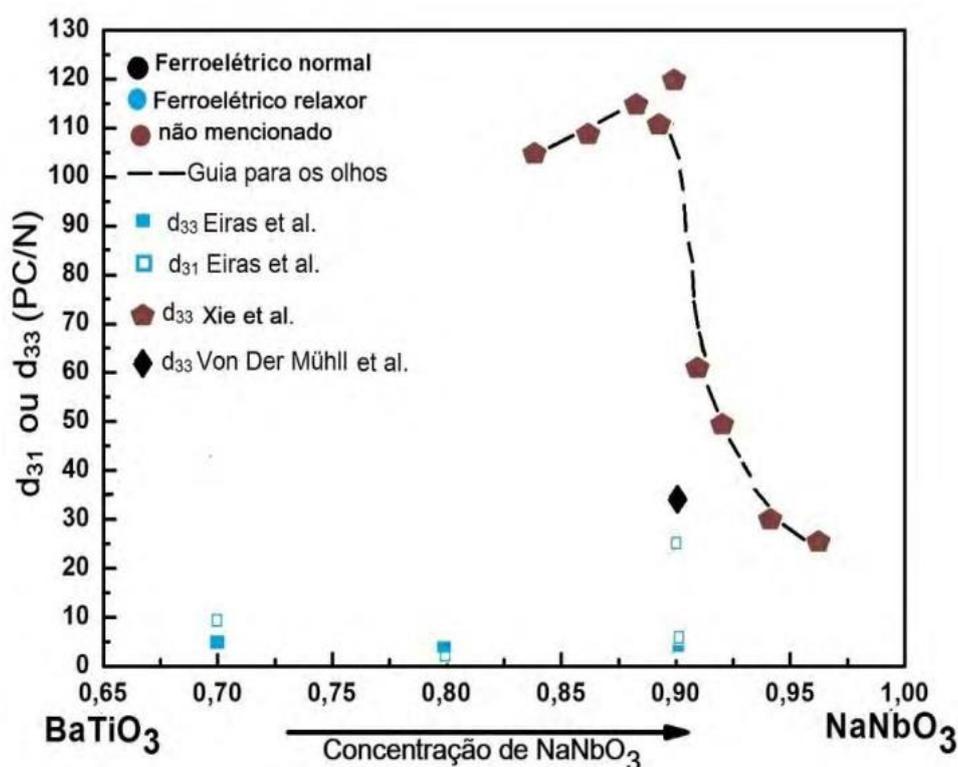


Figura 10 – Comportamento dos coeficientes piezelétricos d_{31} e d_{33} à temperatura ambiente em função da concentração de NaNbO_3 na solução sólida BTNN. Adaptado de [32].

CAPÍTULO 4

4. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA

4.1 Caracterização dielétrica

Quando um sistema físico sofre alguma excitação externa, o tempo necessário para sair de seu estado de equilíbrio termodinâmico e retornar ao seu estado inicial é chamado de tempo de relaxação. Tratando-se de um dielétrico polar, submetido a um campo elétrico externo, observa-se a polarização e/ou a condução elétrica. Quando esse campo que polariza o material oscila no tempo, os dipolos elétricos não serão capazes de acompanhar a oscilação da excitação. Isto dependerá da frequência do campo elétrico externo aplicado sobre o material. Portanto, o campo elétrico oscilante e a reorientação dos dipolos que ficam fora de fase, originam uma dissipação de energia, e a esse processo dá-se o nome de relaxação dielétrica [33].

A expressão que define esse fenômeno é a permissividade dielétrica complexa, dada por:

$$\varepsilon^* = \varepsilon'(\omega) + j\varepsilon''(\omega) \quad (4.1)$$

Da relação (4.1), a parte real, ε' , é chamada de permissividade dielétrica e a parte imaginária, ε'' , é o fator de dissipação do material, e o fator de perdas dielétricas é definido como $\tan \delta = \varepsilon''/\varepsilon'$.

Os efeitos relacionados a processos de relaxação em materiais ferroelétricos são determinados por meio das dependências com a temperatura e da frequência das partes real e imaginária da permissividade dielétrica, utilizando a espectroscopia dielétrica. Sendo assim, considera-se a solução sólida BTNN25/75 como um capacitor de placas paralelas com capacitância dada por [33]:

$$C = \epsilon \epsilon_0 \frac{A}{d} \quad (4.2)$$

em que ϵ_0 é a permissividade dielétrica no vácuo, ϵ é a permissividade dielétrica do material, A é a área do eletrodo e d a distância entre as placas do capacitor (no caso a espessura da amostra analisada que se refere à distância entre seus eletrodos).

Suponha que esse capacitor é ideal. Assim, quando esse capacitor é submetido a uma tensão elétrica senoidal ($V = V_0 e^{-j\omega t}$), uma corrente de carga flui através do mesmo, na forma [33]:

$$I = \frac{dQ(t)}{dt} = j\omega CV \quad (4.3)$$

Portanto, para obtermos ϵ' e ϵ'' devemos considerar a amostra como um circuito RC paralelo. Neste caso, a admitância complexa pode ser expressa por:

$$Y = G + jB \quad (4.4)$$

em que G é a parte real da admitância chamada de condutância e parte imaginária B é a susceptância. O inverso da resistência elétrica é a condutância enquanto a susceptância é o inverso da reatância.

Quando um campo elétrico alternado é aplicado sobre um material dielétrico, a impedância complexa pode ser expressa como $Z^*(\omega) = Z' - jZ''$, em que Z' e Z'' são números reais que dependem da frequência, relacionados com a magnitude da impedância e com o ângulo de fase por meio das equações [34]:

$$|Z^*| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad (4.6)$$

$$\tan \theta = -\frac{Z''}{Z'} \quad (4.7)$$

em que θ é o ângulo de fase. A impedância complexa pode ser expressa também como [34]:

$$Z^*(\omega) = |Z^*| \exp^{j\theta} \quad (4.8)$$

A admitância é o inverso da impedância dada por:

$$Y^* \equiv Z^{*-1} \equiv Y' + jY'' \quad (4.9)$$

Ainda podemos expressar a impedância e a admitância em função das componentes resistivas e capacitivas [34]:

$$Z^* = R(\omega) - jX(\omega) \quad (4.10)$$

$$Y^* = G(\omega) - jB(\omega) \quad (4.11)$$

A tabela 2 relaciona as quatro principais imitâncias, onde M^* , Z^* , Y^* e ε^* são o módulo elétrico, impedância complexa, admitância complexa e constante dielétrica complexa, respectivamente. Essas imitâncias por sua vez, estão relacionadas com as informações sobre a natureza de processos de relaxação dielétrica do material.

Tabela 2 – Relações entre as quatro principais imitâncias. Nas relações, $\mu \equiv j\omega C_0$. Adaptado da referência [34].

	M^*	Z^*	Y^*	ε^*
M^*	M^*	μZ^*	μY^{*-1}	ε^{*-1}
Z^*	$\mu^{-1} M^*$	Z^*	Y^{*-1}	$(\mu \varepsilon^*)^{-1}$
Y^*	μM^{*-1}	Z^{*-1}	Y^*	$\mu \varepsilon^*$
ε^*	M^{*-1}	$(\mu Z^*)^{-1}$	$\mu^{-1} Y^*$	ε^*

$X(\omega)$ e $B(\omega)$ são a reatância e a susceptância, respectivamente, definidas por

$$B \equiv X^{-1} \equiv \omega C(\omega) \quad (4.12)$$

e $G(\omega)$ e $C(\omega)$ são a condutância e a capacitância. Outra grandeza conhecida é chamada de função módulo dada por:

$$M^* = j\omega C_0 Z^* = M' + jM'' \quad (4.13)$$

que está relacionada à constante dielétrica por meio de

$$\varepsilon^* = M^{*-1} \equiv \frac{Y^*}{j\omega C_0} \equiv \varepsilon' + j\varepsilon'' \quad (4.14)$$

Nestas equações,

$$C_0 \equiv \frac{\varepsilon_0 A}{l} \quad (4.15)$$

é a capacitância geométrica do material, de área A e espessura l .

4.2 Caracterização piroelétrica

A caracterização piroelétrica pode ser explicada quando um material piroelétrico é submetido a uma variação de temperatura, que por sua vez provoca mudanças na polarização espontânea do material.

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

$$p = (\partial P_s / \partial T)_E \quad (4.6)$$

Verifica-se então que o valor do coeficiente piroelétrico depende somente da variação de P_s com relação a T , não dependendo do valor absoluto de P_s . Quando o material sofre uma variação de temperatura, a polarização se altera [33]. Sendo assim, para um campo elétrico constante, a corrente piroelétrica, ou corrente de despolarização, pode ser definida experimentalmente como:

$$i = spb \quad (4.7)$$

em que s é a área do eletrodo, b a variação da temperatura em relação ao tempo ($b = dT/dt$) ao qual o material piroelétrico testado é submetido e p o coeficiente piroelétrico [33].

CAPÍTULO 5

5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

5.1 Caracterização dielétrica

Na caracterização dielétrica, a amostra BTNN25/75 em forma de disco ($9,35 \pm 0,05$) mm de diâmetro e ($0,80 \pm 0,05$) mm de espessura foi submetida ao processo de deposição de finas camadas de tinta prata condutiva sobre as superfícies, de maneira a se comportar como um capacitor de placas paralelas.

As análises dielétricas foram realizadas utilizando-se uma ponte RLC (Precision LCR-Meter Agilent E4980A) acoplada a um criostato, modelo Janis CCS-400H/204, e um controlador de temperaturas (Lake Shore 331T). As curvas da permissividade elétrica real e imaginária, em função da temperatura e frequência, foram obtidas a uma taxa de aquecimento/resfriamento da amostra de 2 K/min. As medidas foram realizadas em um intervalo de varredura de frequências de 20 Hz a 2 MHz.

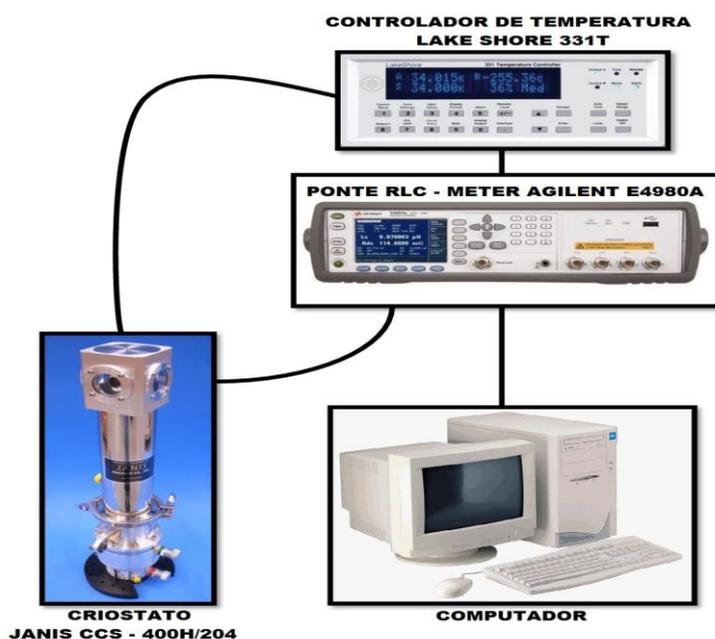


Figura 11 – Esquema ilustrativo da caracterização dielétrica para a amostra cerâmica BTNN25/75. Fonte: O autor.

5.2 Caracterização piroelétrica

Nesse processo foi utilizado um criostato JANIS CCS-400H/204, um controlador de temperaturas Lake Shore 331T, uma fonte DC Keithley, modelo 2290-5 5kV e um eletrômetro Keithley, modelo 6514 (figura 12).

A técnica baseia-se na medida da corrente elétrica resultante da despolarização do material previamente polarizado pelo procedimento descrito a seguir:

1. Primeiramente, o material colocado entre dois eletrodos é conduzido a uma temperatura de polarização (T_p) e um campo elétrico estático de intensidade, E_p , aplicado na amostra BTNN25/75 durante um certo tempo de polarização, t_p . Esse tempo de polarização deve ser longo para que os dipolos com diferentes tempos de relaxação se orientem na direção do campo elétrico e a polarização atinja o valor de equilíbrio, P_0 [32];
2. Logo após a polarização, o material é resfriado sob a ação do campo elétrico até uma temperatura, T_0 , menor do que a temperatura de polarização, T_p , com o campo elétrico aplicado;
3. Ao atingir a temperatura T_0 , o campo elétrico é removido, e a amostra é colocada em curto-circuito, afim de eliminar as possíveis cargas superficiais na amostra;
4. Por fim, conecta-se um eletrômetro à amostra polarizada, que por sua vez é aquecida à uma taxa constante entre T_0 e uma temperatura final $T_f > T_p$. No processo de aquecimento do material, a corrente de despolarização, $i(t)$, é detectada/medida [32].

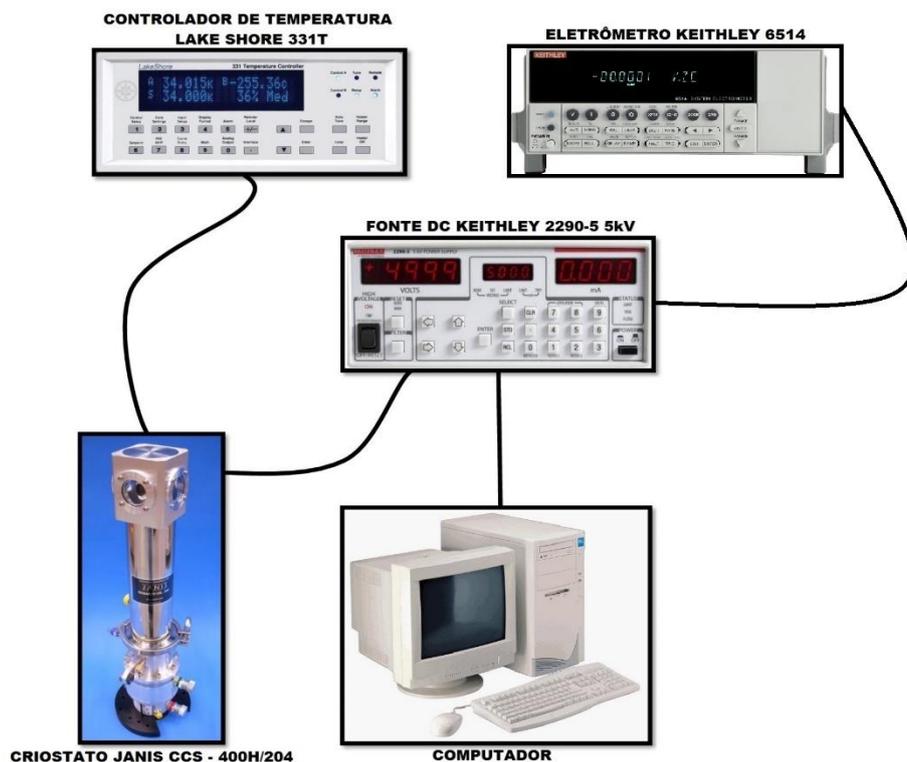


Figura 12 – Esquema ilustrativo da caracterização pirolétrica para a amostra cerâmica BTNN25/75. Fonte: O autor.

CAPÍTULO 6

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 Caracterização dielétrica

A figura 13 apresenta os comportamentos das constantes dielétrica real (ϵ') e imaginária (ϵ'') em função da frequência e temperatura para a amostra BTNN25/75. As perdas dielétricas (em função da frequência e temperatura) estão ilustradas na figura 14. As frequências usadas nas caracterizações foram 500 Hz, 1 kHz, 5 kHz, 10 kHz, 50 kHz, 100 kHz, 500 kHz e 1 MHz.

Na figura 13, observa-se que há uma dispersão de ϵ' e ϵ'' em função da frequência e da temperatura. Para constante dielétrica real (ϵ'), podemos observar que a solução sólida BTNN25/75 é do tipo relaxora e apresenta uma transição de fase difusa, em que sua máxima constante dielétrica ($\epsilon'_{\text{máx}}$)

alcança 1.342 em 500 Hz, e a temperatura de máxima constante dielétrica (T_m), é de 360 K. Na literatura, até onde se tem conhecimento, não há dados sobre o comportamento dielétrico para essa composição. Contudo, a fim de comparar o valor da máxima constante dielétrica do BTNN25/75 com os valores das soluções sólidas BTNN30/70 e BTNN20/80, reportados em [20], observamos para a solução BTNN30/70 uma máxima constante dielétrica ($\epsilon'_{\text{máx}}$) de aproximadamente 3.000 em 500 Hz, com temperatura de máxima constante dielétrica (T_m) de 230 K e para BTNN20/80, $\epsilon'_{\text{máx}} \approx 6.500$ em 500 Hz, e temperatura de máxima constante dielétrica (T_m) de 360 K, sendo esses valores 123% e 384% maiores que os resultados obtidos neste trabalho, respectivamente. Para a constante dielétrica imaginária (ϵ'') nota-se a ocorrência clara de dois processos de relaxação dielétrica. Primeiro, entre 100 K e 400 K, a dispersão cresce com o aumento da temperatura, indicando um comportamento de ferroelétrico relaxor. De 300 K até 500 K, em que temos o segundo processo de relaxação, essa dispersão cresce novamente, semelhante ao comportamento de ϵ' em que a constante dielétrica imaginária (ϵ'') diminui com o aumento da frequência. A presença da segunda relaxação dielétrica em ϵ'' implica que a dispersão em (ϵ'), na realidade, não diminui na faixa de 400 K até 500 K. Se ela não estivesse, observaríamos, de fato, um comportamento paraelétrico típico nessa faixa de temperatura nas curvas de ϵ' .

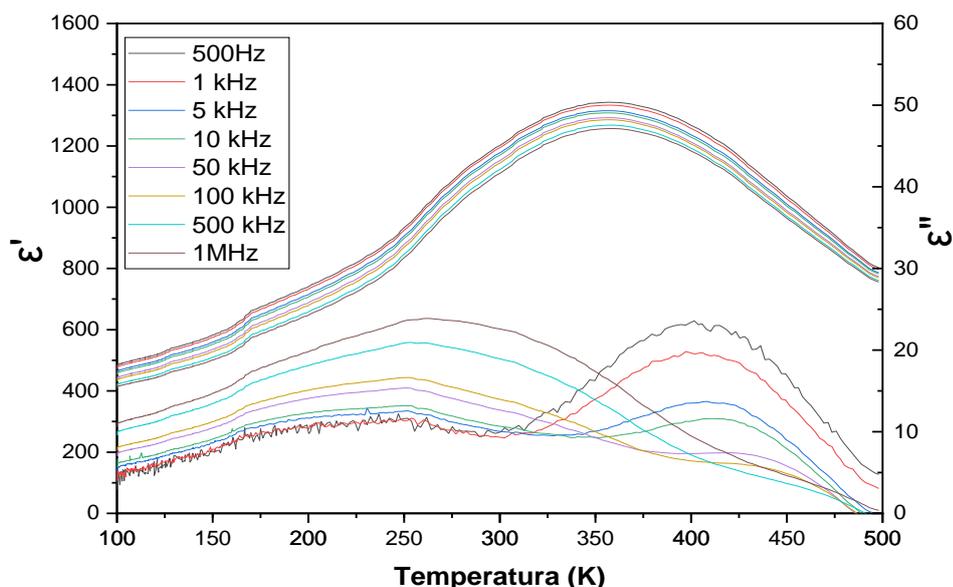


Figura 13 – Constante dielétrica real, ϵ' , e imaginária, ϵ'' , em função da temperatura e frequência para a amostra cerâmica BTNN25/75.

Na figura 14 está ilustrado o comportamento da perda dielétrica em função da temperatura para a amostra BTNN25/75 nas frequências de: 500 Hz, 1 kHz, 5 kHz, 10 kHz, 100 kHz e 1 MHz.

Para a tangente de perda dielétrica, nota-se que há uma dispersão até a temperatura próxima de 400 K. De 300 K até 500 K, em que temos o segundo processo de relaxação, essa perda diminui com o aumento da frequência. De forma geral, as perdas observadas à 300K (temperatura ambiente) podem ser consideradas baixas, visto que a maior perda nessa temperatura é de 0,022 em 1 MHz. Para frequências menores à 300 K, a perda dielétrica é ainda menor.

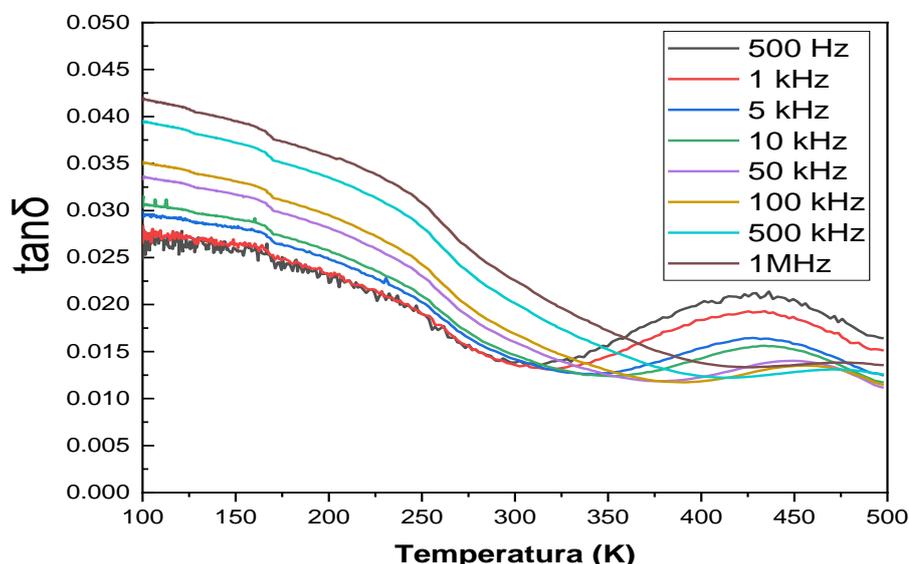


Figura 14 – Perdas dielétricas em função da temperatura e frequência para a amostra cerâmica BTNN25/75.

Nas figuras 15, 16, 17, 18 e 19 apresentamos uma análise simultânea das curvas Z'' , ϵ'' , M'' e $\tan \delta$ em função da frequência, em que essa análise das partes imaginárias das funções dielétricas fornece informações acerca da natureza do segundo processo de relaxação dielétrica observado entre 300 K e 500 K, ilustrado na figura 13. Para a construção dessas figuras, limitamos a escala das frequências de 20 Hz até 1 kHz (10^3 Hz) para uma melhor visualização das curvas de Z'' , ϵ'' , M'' e $\tan \delta$. Assim, comparando as figuras 15, 16, 17, 18 e 19 notamos que, para a amostra BTNN25/75, as curvas em Z''

e M'' não se sobrepõem, o que caracteriza um processo de relaxação puramente local [54].

Ainda nas figuras 15, 16, 17, 18 e 19 a curva da impedância da parte imaginária Z'' , denominada de reatância capacitiva, decresce com o aumento da frequência, ou seja, isso implica que menor será a resistência que o material oferecerá mediante ao campo elétrico aplicado.

Um fato importante também observado, é que nas figuras 16 e 19, para frequências menores que 1 kHz, notamos a presença de picos em ϵ'' e M'' nas temperaturas de 350 K e 500 K, o que são indicativos de fenômenos dipolares [55]. Já nas figuras 15, 17 e 18, nas temperaturas de 300 K, 400 K e 450 K observamos picos somente em ϵ'' mas não em M'' . Com isso, não conseguimos identificar o motivo de esse processo ocorrer até o momento. De fato, fenômenos de relaxação dielétrica causam picos na parte imaginária da constante dielétrica ϵ'' e do módulo elétrico M'' , enquanto relaxações relacionadas com a condutividade podem ser caracterizadas pela presença de picos em M'' não acompanhados por picos em ϵ'' [54].

Portanto, com base na análise simultânea das curvas Z'' , ϵ'' , M'' e $\tan \delta$ em função da frequência, a segunda relaxação dielétrica da amostra BTNN25/75 da figura 13, na faixa de 300 K e 500 K, ainda permanece desconhecida até o momento.

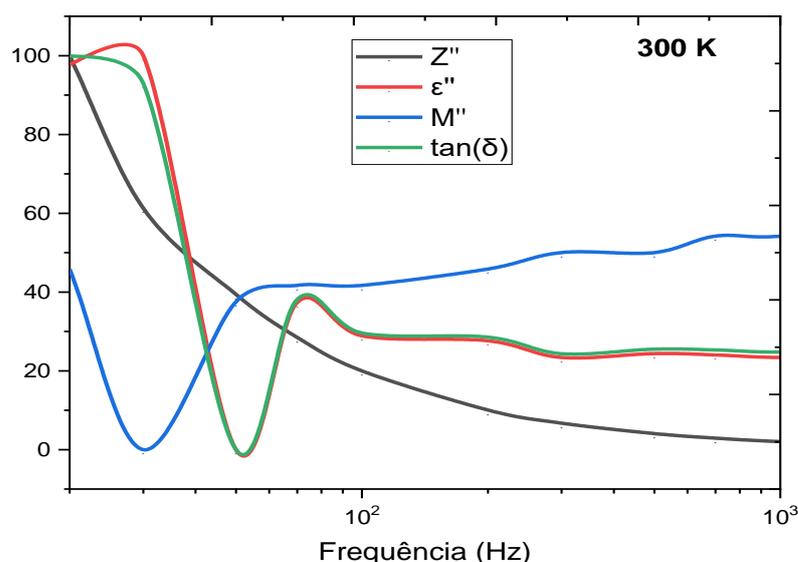


Figura 15 – Z'' , ϵ'' , M'' e $\tan \delta$ normalizados em função da frequência para amostra cerâmica BTNN25/75 em 300 K.

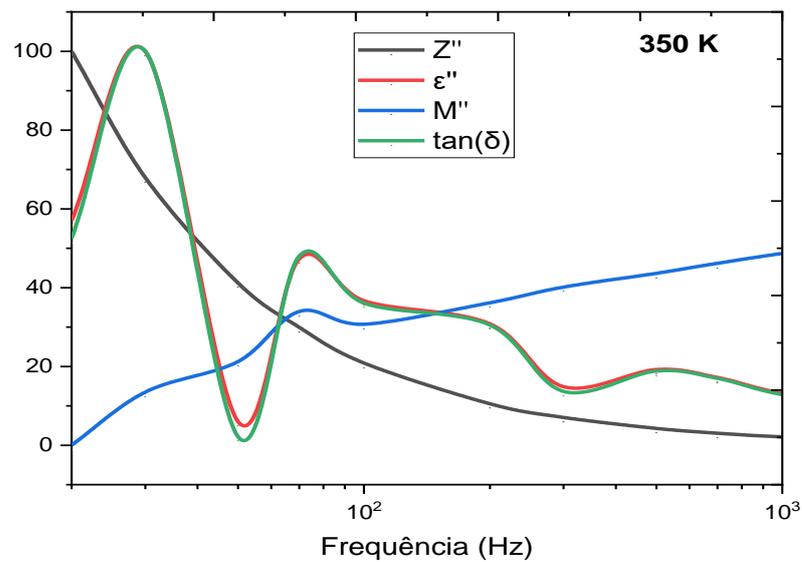


Figura 16 – Z'' , ϵ'' , M'' e $\tan \delta$ normalizados em função da frequência para amostra cerâmica BTNN25/75 em 350 K.

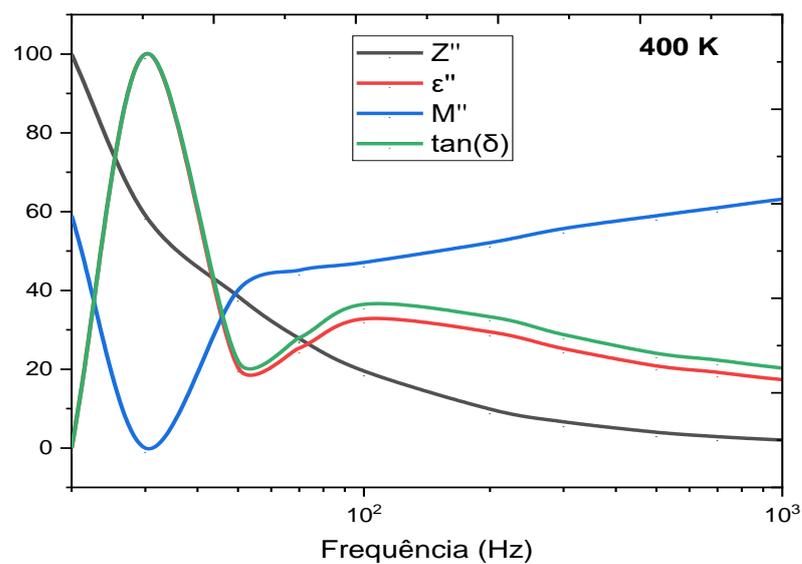


Figura 17 – Z'' , ϵ'' , M'' e $\tan \delta$ normalizados em função da frequência para amostra cerâmica BTNN25/75 em 400 K.

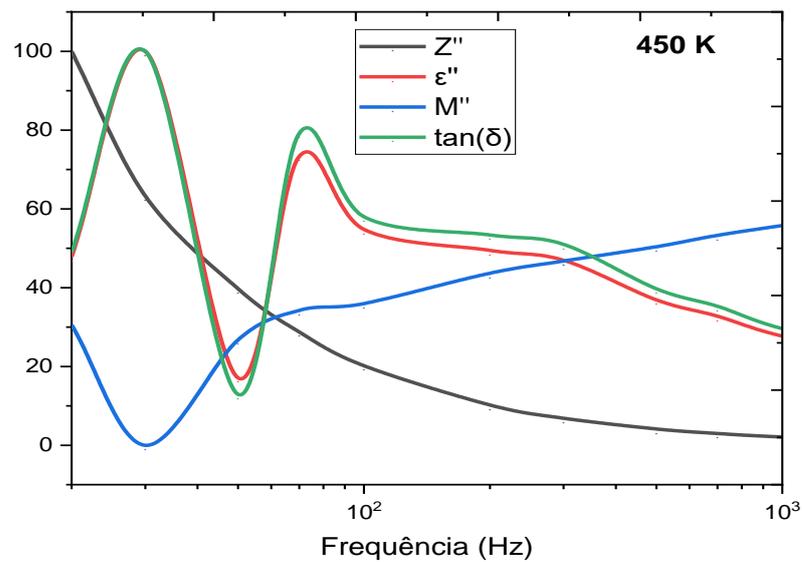


Figura 18 – Z'' , ϵ'' , M'' e $\tan \delta$ normalizados em função da frequência para amostra cerâmica BTNN25/75 em 450 K.

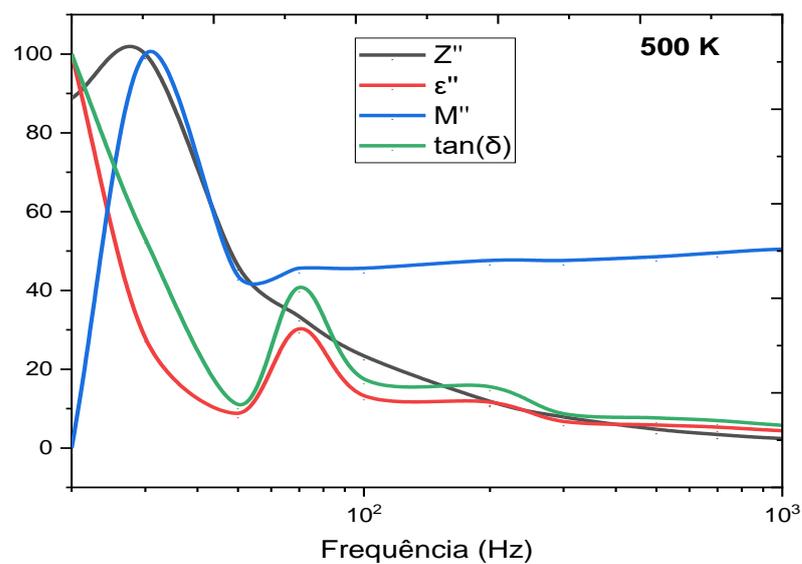


Figura 19 – Z'' , ϵ'' , M'' e $\tan \delta$ normalizados em função da frequência para amostra cerâmica BTNN25/75 em 500 K.

6.2 Caracterização piroelétrica

Para caracterização piroelétrica realizamos a medida da corrente de despolarização em função da temperatura. Primeiramente, um campo elétrico foi aplicado ao material, variando de 0,1 até 1,8 kV/cm partindo de 450 K até 80 K, com uma taxa de resfriamento de 10 K/min. Nessas condições, os dipolos elétricos se comportam como se estivessem com sua orientação fixa. O tempo de polarização (t_p) foi mantido em 20 min, na temperatura de polarização (T_p) de 80 K. Após esse processo, o campo elétrico de 1,8 kV/cm foi retirado e a amostra foi colada em curto-circuito a fim de eliminar possíveis cargas superficiais. Em seguida, a amostra foi aquecida de 80 K até 450 K a uma taxa de aquecimento de 10 K/min e a corrente de despolarização foi medida durante o aquecimento. A máxima corrente de despolarização obtida foi de 1,68 nA, sendo que o pico máximo foi observado à 290 K. Contudo, próximo a temperatura de 125 K e 425 K são observadas anomalias nesta curva, que não conseguimos identificar sua origem até o momento.

Na figura 20 podemos observar a corrente de despolarização, em função da temperatura, para a amostra cerâmica BTNN25/75.

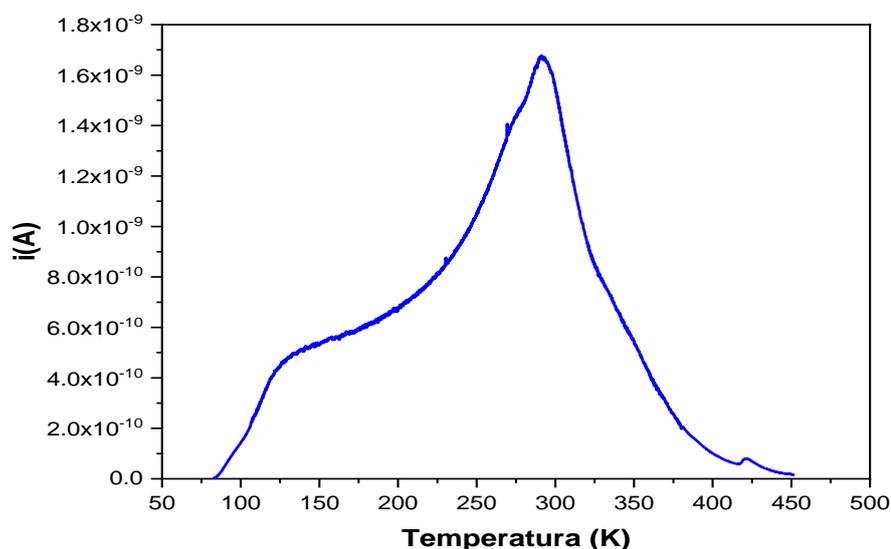


Figura 20 – Corrente de despolarização em função da temperatura para a amostra cerâmica BTNN25/75.

6.3 Determinação do coeficiente piroelétrico

Usando os resultados de corrente de despolarização é possível calcular o coeficiente piroelétrico por meio da relação,

$$p = \frac{1}{A} \frac{i}{dT/dt} \quad (6.1)$$

em que:

A – área do eletrodo da amostra testada;

i – corrente de despolarização;

dT/dt – taxa de aquecimento utilizada durante a medida da corrente de despolarização.

O valor obtido para coeficiente piroelétrico, à temperatura ambiente, foi de $1,36 \times 10^{-4}$ C/m² K. De todos os parâmetros necessários para a determinação das figuras de mérito, não há dados sobre o valor do calor específico à pressão constante (c_p) para a solução sólida BTNN25/75. Contudo, segundo [32], essa determinação foi realizada por meio de medidas de calorimetria exploratória diferencial para as soluções sólidas BTNN30/70 e BTNN20/80.

O calor específico à temperatura ambiente para o BTNN30/70 e BTNN20/80 é 0,61 J/gK e 0,72 J/gK, respectivamente. Fazendo uma média entre esses valores, e assumindo este valor médio como verdadeiro para o BTNN25/75, obtemos 0,67 J/gK. Ou seja, o calor específico para a solução sólida BTNN25/75 deve estar entre 0,61 e 0,72 J/gK.

Para o BTNN25/75, através de cálculos, a densidade aparente total obtida foi de 4,0 g/cm³. Este valor foi determinado usando a equação:

$$\rho_{AT} = \frac{m_{seca}}{V} \quad (6.2)$$

A partir do coeficiente piroelétrico foi possível calcular as figuras de mérito para avaliar as possibilidades de o BTNN25/75 ser usado para aplicações em dispositivos piroelétricos.

Os valores calculados das figuras de mérito do BTNN25/75, são apresentados na tabela 3 em comparação com outros materiais reportados na literatura.

Tabela 3 – Figuras piroelétricas de mérito à temperatura ambiente de alguns materiais [32].

MATERIAIS	FOM_p (10 ⁻⁶) C/m ² K	FOM_i (10 ⁻¹⁰) N/C	FOM_v (10 ⁻²) m ² /C	FOM_D 10 ⁻⁵ Pa ^{-1/2}	Referências
SBN50/50	1,37	2,35	7	7,2	Lee et al. [31]
LiTaO ₃	4,89	0,7	17	4,9	Lee et al. [31]
SBN 53/47 HF (⊥)	0,52	2,3	2,81	1,87	Venet et al. [29]
SBN 63/37 HF (⊥)	0,05	1,08	0,26	0,28	Venet et al. [29]
P(VDF-TrFE) – 30% PZT	3,63	0,32	12,5	1,1	Dietze et al. [100]
P(VDF-TrFE) – 40% PZT	3,17	0,27	9,1	0,8	Dietze et al. [100]
Ba _{0,3} Na _{0,7} Ti _{0,3} Nb _{0,7} O ₃ (BTNN30/70)	0,06	0,67	0,31	0,6	J.M Rosso (Tese) [32]
Ba _{0,2} Na _{0,8} Ti _{0,2} Nb _{0,8} O ₃ (BTNN20/80)	1,17	7,28	4,63	3,83	J.M Rosso (Tese) [32]
Ba_{0,25}Na_{0,75}Ti_{0,25}Nb_{0,75}O₃ (BTNN25/75)	0,11	0,51	0,48	0,43	Este trabalho

Em geral, as figuras de mérito para aplicações de materiais piroelétricos são proporcionais ao coeficiente piroelétrico e inversamente proporcionais à permissividade dielétrica [60]. Neste contexto, com base na tabela 3, o tantalato de Lítio (LiTaO₃) é um material que possui propriedades ópticas, piezoelétricas e piroelétricas que o tornam atraente na indústria tecnológica para aplicações em sensores infravermelhos piroelétricos, detectores piroelétricos para espectroscopia FT-IR, incluindo moduladores eletro-ópticos, guia de onda, transdutores piezoelétricos etc. O uso mais comum de sensores infravermelho piroelétricos é para detecção de movimento. Outras aplicações incluem a análise de gás infravermelho não dispersivo e sensor de monitoramento de chamas infravermelhas [60]. Portanto, para aplicação em sensores infravermelhos piroelétricos utilizando o BTNN25/75, os sensores devem trabalhar com alguns componentes eletrônicos específicos. Uma razão para isso são as cargas muito baixas geradas no material piroelétrico, exigindo um pré-amplificador com impedâncias de entrada extremamente altas e transistores integrados. Para aplicações de

espectroscopia, os detectores piroelétricos podem ser otimizados em relação às constantes de tempo para garantir tempos curtos de reação e frequências de modulação de até alguns quilohertz [60].

A figura 21 apresenta um guia para olhos que mostra a variação do coeficiente piroelétrico em função da temperatura para a amostra BTNN25/75. No gráfico, podemos notar que o coeficiente piroelétrico apresenta o maior valor para temperatura de 290 K, pois nessa temperatura a corrente de despolarização (fig. 20) é máxima. Para temperaturas maiores que 290 K, a corrente de despolarização diminui e com isso o coeficiente piroelétrico também diminui, ou seja, o coeficiente piroelétrico é diretamente proporcional à corrente de despolarização.

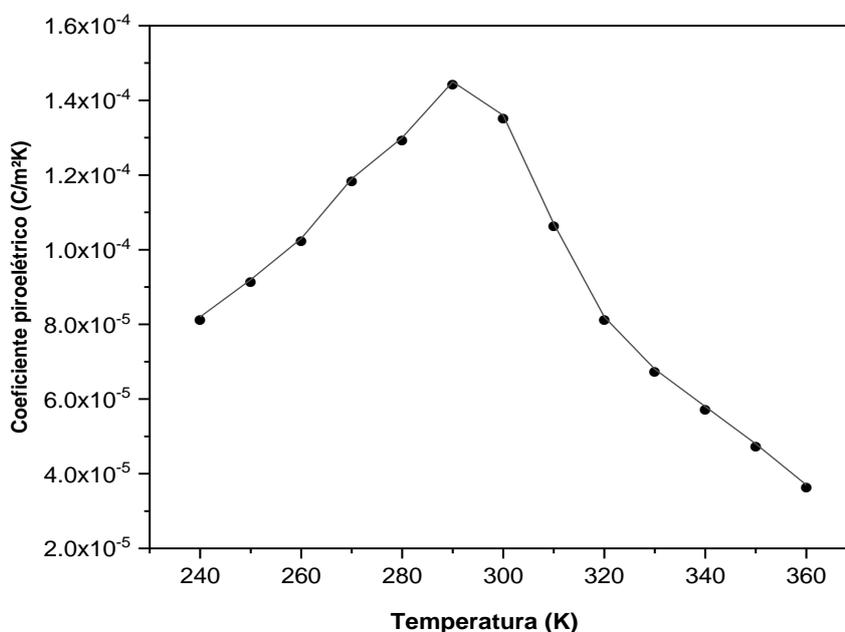


Figura 21 – Coeficiente piroelétrico (p) em função da temperatura para a amostra cerâmica BTNN25/75. Pontos: dados experimentais. Linha: guia para olhos.

A fim de realizar uma análise das figuras de mérito da amostra BTNN25/75, calculou-se a FOM_P , FOM_i , FOM_V e FOM_D em função da temperatura na faixa de 240 K até 360 K (figuras 22,23, 24 e 25). Analisando os gráficos, nota-se que o material pode ser melhor explorado em locais de temperaturas mais baixas em relação à locais de temperaturas mais altas tomando como base a temperatura ambiente. Na figura 22, podemos notar que

a figura de mérito para sensor piroelétrico (FOMp) apresenta o maior valor para temperatura de 290 K, enquanto que para temperaturas maiores a FOMp diminui, pois com o aumento da temperatura, na faixa de 240 K à 360 K, a constante dielétrica real ϵ' (fig.13) também aumenta. Ou seja, a FOMp é inversamente proporcional à constante dielétrica real ϵ' . Na figura 23, pelo fato de o BTNN25/75 não apresentar um alto valor de corrente de despolarização e coeficiente piroelétrico quando comparado com o BTNN20/80 [32], não podemos concluir se o material pode ser utilizado para aplicação como detector piroelétrico de pulso rápido. Para as figuras 24 e 25, o material pode ser melhor explorado como sensor infravermelho piroelétrico e detector piroelétrico para espectroscopia FT-IR em regiões com temperaturas mais baixas em torno da temperatura ambiente, respectivamente.

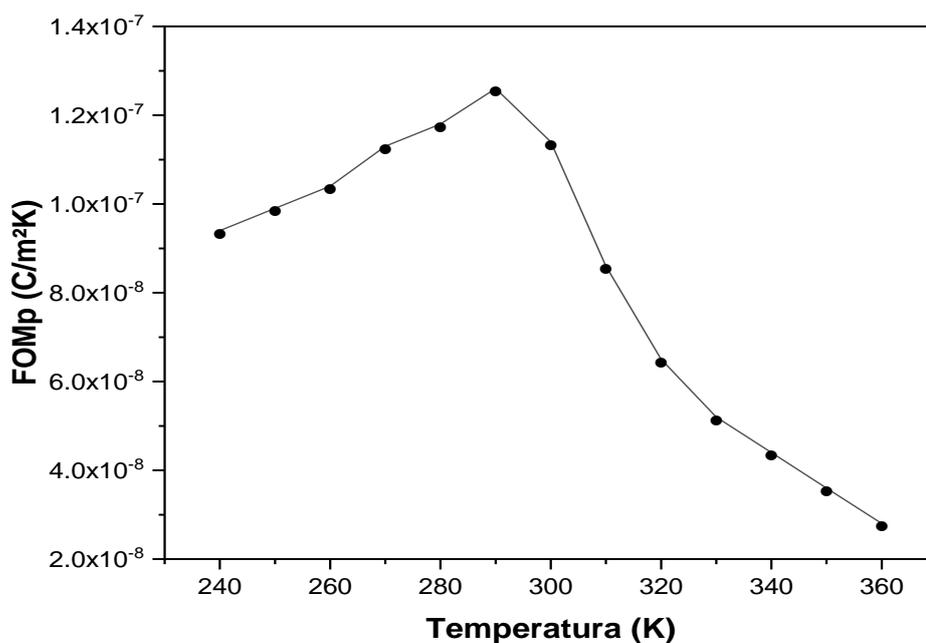


Figura 22 – Figura de mérito para sensor de ponto piroelétrico (FOMp) em função da temperatura para a amostra cerâmica BTNN25/75. Pontos: dados experimentais. Linha: guia para olhos.

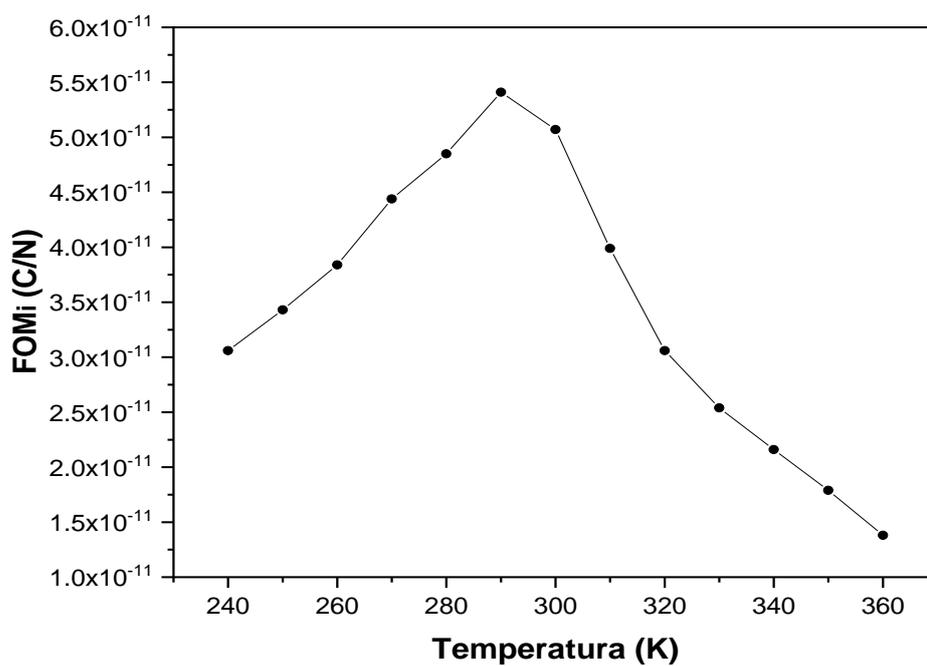


Figura 23 – Figura de mérito para corrente elétrica (FOM_i) em função da temperatura para a amostra cerâmica BTNN25/75. Pontos: dados experimentais. Linha: guia para olhos.

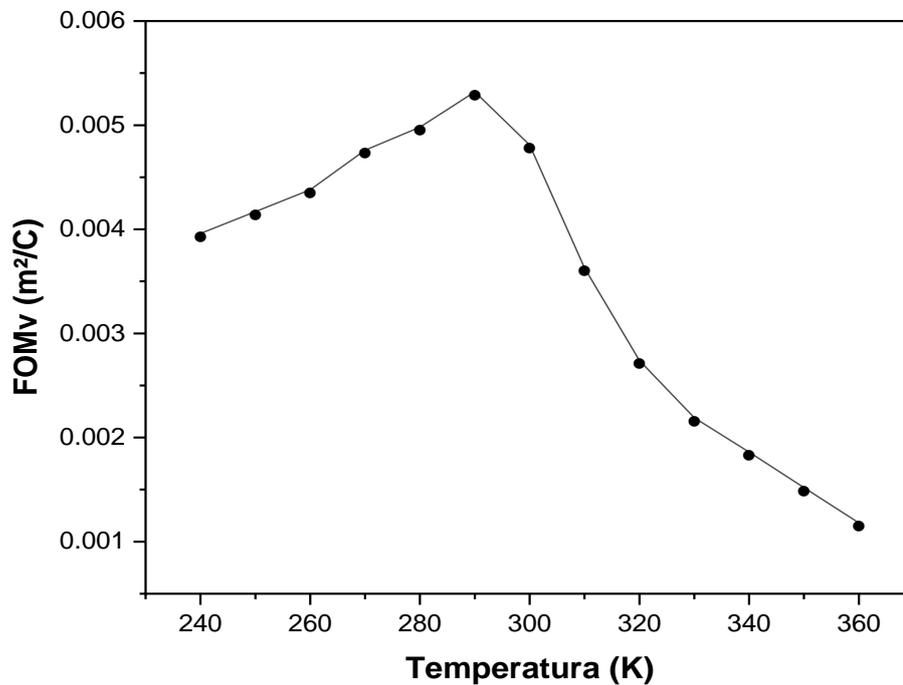


Figura 24 – Figura de mérito de responsividade da tensão (FOM_v) em função da temperatura para a amostra cerâmica BTNN25/75. Pontos: dados experimentais. Linha: guia para olhos.

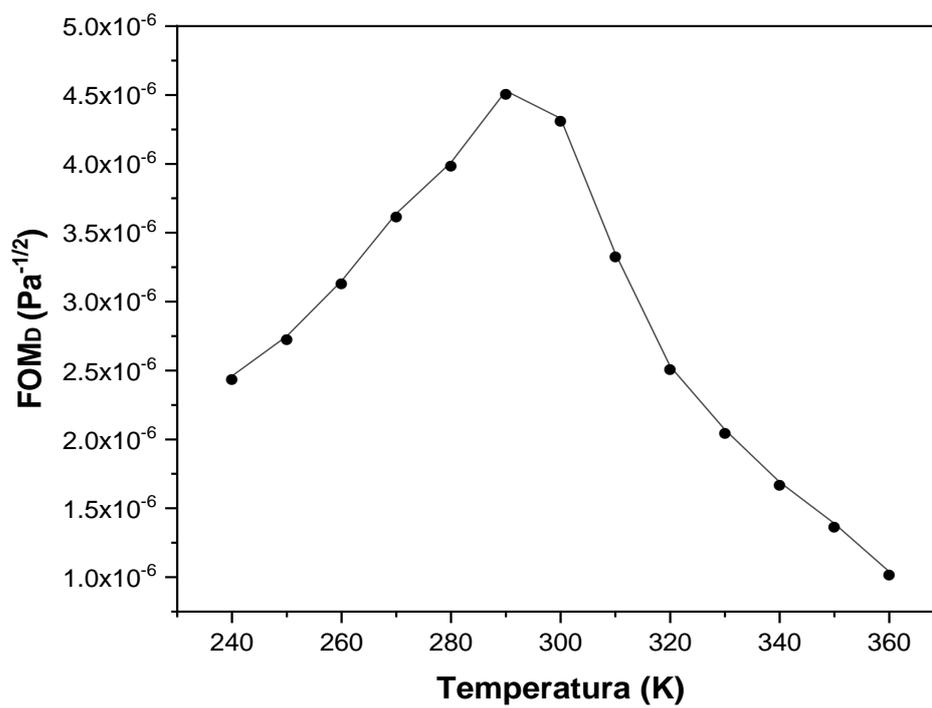


Figura 25 – Figura de mérito de detectividade (FOM_D) em função da temperatura para a amostra cerâmica BTNN25/75. Pontos: dados experimentais. Linha: guia para olhos.

7. CONCLUSÕES

Com base nas análises realizadas na solução sólida BTNN25/75 foi possível chegar a algumas conclusões sobre seu comportamento dielétrico e piroelétrico.

A caracterização dielétrica, com base nas curvas da constante dielétrica real (ϵ'), revela que a solução sólida BTNN25/75 é do tipo relaxora e apresenta uma transição de fase difusa, em que sua máxima constante dielétrica ($\epsilon'_{\text{máx}}$) é de 1.342 na frequência de 500 Hz e sua temperatura de máxima constante dielétrica (T_m), é de 360 K.

Para constante dielétrica imaginária (ϵ''), nota-se a ocorrência de dois processos de relaxação dielétrica. A presença da segunda relaxação implica que a dispersão para (ϵ') não diminui na faixa de 400 K até 500 K, na qual observaríamos um comportamento de paraelétrico típico.

Para tangente de perda dielétrica, as perdas observadas à 300 K (temperatura ambiente) podem ser consideradas baixas, visto que a maior perda nessa temperatura é de 0,022 em 1 MHz, pois o valor da constante dielétrica imaginária aumenta com o aumento da frequência.

Para caracterização piroelétrica, o valor obtido do coeficiente à temperatura ambiente foi de $1,36 \times 10^{-4}$ C/m²K. Com esse coeficiente, calculamos as figuras de mérito para avaliar as possibilidades de o BTNN25/75 ser usado para aplicações em dispositivos piroelétricos.

Com base na figura de mérito de responsividade de tensão (FOM_V), o valor obtido foi de $0,48 \times 10^{-2}$ m²/C. Para figura de mérito de detectividade (FOM_D), o valor calculado foi $0,43 \times 10^{-5}$ Pa^{-1/2}.

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] ROBERTS, S. Dielectric and Piezoelectric Properties of Barium Titanate. *Physical Review*,v. 71, p. 890 – 895, 1947.
- [5] SHIRANE, G.; HOSHINO, S.; KAZUO, S. Crystal Structures of Lead Titanate and of Lead-BariumTitanate. *Journal of the Physical Society of Japan*, v.5, n.6, p.453-455, 1950.
- [6] SHIRANE, G.; HOSHINO, S.; KAZUO, S. X-Ray Study of the Phase Transition in Lead Titanate. *Physical Review*, v.80, n.6, p.1105-1106, 1950.
- [7] KONIECZNY, K. Pyroelectric and dielectric study of NaNbO_3 single crystals. *Mat. Science and Eng.*, v. B60, p. 124 – 127, 1999.
- [8] CALLISTER JR, W. D. *Ciência e engenharia de materiais*. Rio de Janeiro: LTC, 2002. 589 p.
- [9] VALASEK, J. Piezo-Electric and Allied Phenomena in Rochelle Salt. *Physics Review*, v. 17, n.4, p. 475, 1921.
- [10] LINES, M.E.; GLASS, A.M. "Principles and aplications of ferroelectrics and related materials". Oxford: Clarendon Press, 1977.

- [11] IKEDA, T. Fundamentals of piezoelectricity. New York: Oxford Science, 1990.
- [12] HAERTLING, G. H. Ferroelectric Ceramics: History and Technology. Journal of the American Ceramic Society, v. 82, p. 797–818, 1999.
- [13] PRASAD K. et al. Electrical conduction in 0-3 BaTiO₃/PVDF composites. Integrated Ferroelectrics, v.117, p. 55-67, 2010.
- [14] SAMARA, G. A. Ferroelectricity revisited - advances in materials and physics. Solid State Physics, v. 56, p. 239-458, 2001.
- [15] SMITH, W. F.; HASHEMI, J. Fundamentos de engenharia e ciência dos materiais. 5ª ed. Porto Alegre: Editora AMGH; 2012.
- [16] GOTARDO, R. A. M. Mecanismos de Ferroeletricidade em materiais multiferróicos magnetoelétricos. Maringá. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Estadual de Maringá; 2011.
- [17] Kao, K. C. Dielectric Phenomena in Solids - With Emphasis on Physical Concepts of Electronic Processes. Elsevier Academic Press, 2004.
- [18] XU, Y. Ferroelectric Materials and Their Applications. Amsterdam. North-Holland, 1991. 391 p.
- [19] ROSSO, J. M. Síntese e caracterização de compósitos Poli(fluoreto de vinilideno)/ Ba_{0,3}Na_{0,7}Ti_{0,3}Nb_{0,7}O₃. Maringá. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Estadual de Maringá; 2013.
- [20] SANTOS, I. A. Comportamento relaxor e transição de fase difusa em ferroelétricos com estrutura tungstênio bronze. São Carlos. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de São Carlos; 2001.

- [21] VOLNISTEM, A. E. Efeitos da criomoagem nas propriedades estruturais, microestruturais, magnéticas e ferroelétricas de nanopartículas do composto BiFeO₃. Maringá. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Estadual de Maringá; 2017.
- [22] LINES, M. E & GLASS, A. M. Principles and applications of ferroelectrics and related materials, Oxford: OUP, 2001. 680 p.
- [23] J.A. Eiras et al., *Materials* 9 (2016) 1-12.
- [24] Y.Z. Zhu et al. Improvement of pyroelectric figures of merit in zirconia-doped congruent lithium niobate single crystals. *Journal of Materials Science*, v.51, p.3155-3161, 2016.
- [25] A. Hadni, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* 14 (1981) 1233-1239.
- [26] J.C Joshi, A.L. Dawar. Pyroelectric materials, their properties and applications. *Physica Status Solidi*, v.70, p.353-369, 1982.
- [27] P. Guggila et al., Pyroelectric ceramics for infrared detection applications. *Materials Letters*, v.60, p.1937-1942, 2006.
- [28] S.B Lang, D.K. Das-Gupta, in: H.S. Nalwa (Ed.), 4(2001) 1-54.
- [29] M. Venet et al., *Solid State Ionics* 177 (2006) 586-593.
- [30] R.W. Whatmore, *Rep. Prog. Phys.* 49 (1986) 1335-1386.
- [31] M.H. Lee et al., *J. Electroceram.* 2 (1998) 229-242.
- [32] ROSSO, J. M. Estudo de síntese e propriedades ferroicas de soluções sólidas BaTiO₃ - NaNbO₃. Maringá. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Estadual de Maringá; 2017.

[33] ZAMPIERE, R. B. Propriedades ferroicas de soluções sólidas $\text{NaNbO}_3 - \text{BaTiO}_3$. Maringá. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Estadual de Maringá; 2012.

[34] BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J. R. Impedance spectroscopy: Theory, experiment, and applications. 2nd. Ed. [S.L.]: John Wiley & Sons, 2005.

[35] ABDELKEFI, H. et al. X-ray diffraction study of $\text{Ba}_{0.985}\text{Na}_{0.015}\text{Ti}_{0.985}\text{Nb}_{0.015}\text{O}_3$, $\text{Ba}_{0.6}\text{Na}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{Nb}_{0.4}\text{O}_3$ and $\text{Ba}_{0.3}\text{Na}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{Nb}_{0.7}\text{O}_3$ compositions. Journal of Alloys and Compounds, v. 463, p. 423-427, 2008.

[36] KHEMAKHEM, H.; SIMON, A.; VON DER MÜHLL, R.; RAVEZ, J. Relaxor or classical ferroelectric behavior in ceramics with composition $\text{Ba}_{1-x}\text{Na}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$. Physics: Condensed Matter, v. 12, p. 5951 – 5959, 2000.

[37] BAHRI, F.; et al. Dielectric and Raman studies on the solid solution $(1-x)\text{BaTiO}_3-(x)\text{NaNbO}_3$ ceramics. Solid State Sciences, v. 5, p. 1229 – 1234, 2003.

[38] KHEMAKHEM, S.; et al. Crystal structure and electrical behavior of the new ceramic $\text{Ba}_{0.7}\text{Na}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{Nb}_{0.3}\text{O}_3$. Solid State Sciences, v. 5, p. 367 – 371, 2003.

[39] BAK, W. Study of the relaxor behavior in $\text{Ba}_{0.68}\text{Na}_{0.32}\text{Ti}_{0.68}\text{Nb}_{0.32}\text{O}_3$ ceramic. Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, v. 37,n. 1, p. 24-27, 2009.

[40] EIRAS, J. A. et al. Compositional Design of Dielectric, Ferroelectric and Piezoelectric Properties of $(\text{K}, \text{Na})\text{NbO}_3$ and $(\text{Ba}, \text{Na})(\text{Ti}, \text{Nb})\text{O}_3$ Based Ceramics Prepared by Different Sintering Routes. Materials, v.9, n.179, p.1-12, 2016.

- [41] STOJANOVIC, B. D.; Mechanochemical synthesis of ceramic powders with perovskite structure. *Journal Materials Processing Technology*. v. 143, p. 78-81, 2003.
- [42] 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.
- [43] BAXTER, P.; HELICAR, N. J.; LEWIS, B. Effect of Additives of Limited Solid Solubility on Ferroelectric Properties of Barium Titanate Ceramics. *Journal of The American Ceramic Society*. v.42, n 10, p. 465-470, 1959.
- [44] GLAISTER, R. M.; Solid Solution Dielectrics Based on Sodium Niobate. *Journal of The American Ceramic Society*. v.43, n 7, p. 348-353, 1960.
- [45] RAEVSKII, L. M. et al. Obtaining Solid Solutions in the $NaNbO_3 - BaTiO_3$ System and Investigation of its Properties. Plenum Publishing Corporation, n. 2, p. 152-154, 1978.
- [46] 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.
- [47] 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.
- [48] ABDELKEFI, H. et al. Dielectric properties of ferroelectric ceramics derived from the system $BaTiO_3 - NaNbO_3$ - based solid solutions. *Solid State Sciences*, v. 6, p. 1347 – 1351, 2004.

- [49] ZHANG, S. T. et al. Composition-dependent structures and properties of $(1-x)\text{BaTiO}_3\text{-}(x)\text{NaNbO}_3$ thin films. *Applied Physics Letters*, v. 88, p. 092901 1-3, 2006.
- [50] BAK, W. et al. Dielectric spectroscopy study of $\text{Ba}_{0.98}\text{Na}_{0.02}\text{Ti}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3$ ceramic. *Archives of Materials Science and Engineering*, v. 39, p. 107-110, 2009.
- [51] BAK, W. Relaxor properties of $\text{Ba}_{1-x}\text{Na}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ at low temperatures *Archives of Materials Science and Engineering*. v. 34, p. 23-26, 2008.
- [52] BAK, W. Characterization of $\text{Ba}_{1-x}\text{Na}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ ceramic by dielectric spectroscopy. *Archives of Materials Science and Engineering* v. 34, p. 5-8, 2008.
- [53] XIE, S. et al. Microstructure and electrical properties of $\text{NaNbO}_3 - \text{BaTiO}_3$ leadfree piezoelectric ceramics. *Frontiers of Mechanical Engineering*, v. 4, p. 345-349, 2009.
- [54] GERHARDT, R. Impedance and dielectric spectroscopy revisited: Distinguishing localized relaxation from long-range conductivity. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 55, n. 12, p. 1491 – 1506, 1994. ISSN 0022-3697. Special Symposium in Honor of Professor Arthur S. Nowick. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022369794905754>>.
- [55] JONSCHER, A. K, Dielectric relaxation in solids. *J. Phys. D*, v.32, p. R57-R70, 1999.
- [56] MESQUITA, A. Preparação e caracterização de materiais ferroelétricos de composição $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ em escala manométrica. São Paulo. Dissertação (Mestrado) - Universidade de São Paulo; 2007.

[57] REZENDE, SERGIO M. *Materiais e Dispositivos Eletrônicos*. 4ª ed. São Paulo: Editora Livraria da Física; 2015.

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

[59] GUARANY, C. A. *Estudo de materiais ferroelétricos por espectroscopia no infravermelho*. Ilha Solteira. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista; 2004.

[60] ASHOK K. BATRA.; MOHAN D. AGGARWAL *Pyroelectric Materials: Infrared Detectors, Particle Accelerators, and Energy Harvesters*. SPIE Press, 2013.

[61] LANG, S. B. *Pyroelectricity: From Ancient Curiosity to Modern Imaging Tool*. *Physics Today*, v.21, p. 1 – 5, 2009.

[62] MCDONALD, J. R. *Impedance Spectroscopy – Emphasizing solid materials and system*. New York: John Wiley & Sons, 1987. 346 p.

[63] ROBERTS, J.P e POPPER, P. *Non-Metallic Solids – A series of monographs*. Londres: Academic Press Inc, 1971. 302 p.

[64] ZHELUDEV, I. S. *Physics of Crystalline Dielectrics. Crystallography and Spontaneous Polarization*. Moscow: Plenum Press. v. 1.1971. 346 p.

[65] 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})O₃ composites. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v.356, p.2127-2133, 2010.

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

[67] 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.

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

[69] Lines, M. E. e Glass, A. M. 1977 Principles and Applications of Ferroelectricis and Related Materials, Clarendon Press Oxford.

[70] BARTNIKAS, R. Engineering Dielectrics – Electrical properties of solid Insulating materials: Molecular structure and electrical behavior. New Jersey: ASTM Special technical Publication. IIA, 1983. 721 p.

[71] R.W. Whatmore et al., Ferroelectric materials for thermal IR detectors, Ferroelectrics, v.76 p.351-367, 1987.

[72] M. Venet et al., Texturing and properties in hot forged SBN63/37 ceramics, Materials Science and Engineering:B v.117, p.24-260, 2005.

[73] FAVARIM, H. R. Síntese, caracterização elétrica e estrutural de cerâmicas ferroelétricas de composição $Ba_{0,90}R_{0,10}Ti_{1-x}Zr_xO_3$ (R= Ca,Sr). Universidade de São Paulo. 2010. Tese de Doutorado.

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

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

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

[77] SINCLAIR, D. C.; WEST, A. R. Impedance and modulus spectroscopy of semiconducting BaTiO₃ showing positive temperature coefficient of resistance. *Journal of Applied Physics*, v. 66, n. 8, p. 3850–3856, 1989. Disponível em: <<http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/66/8/10.1063/1.344049>>

[78] Griffiths, David, J. Eletrodinâmica. 3ª ed. São Paulo: Pearson Addison Wesley; 2011.

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

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

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

[82] 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

[83] Bajpai KK et ai., *Ceram. Int* 44 (2018) 14.703.

[84] 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}Nb_{0,7}O₃ 0-3 composite. *Current Applied Physics*, v.16, p.1468-1472, 2016.

[8] 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.

[86] SURYANARAYANA, C. *Progress In Materials Science*, v. 46, p. 1-184, 2001.

[87] GOTARDO, R. A. M. Preparação e caracterização do sistema Magnetoelétrico $(X)\text{BiFeO}_3-(1-X)\text{BaTiO}_3$. Maringá. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Estadual de Maringá; 2008.

[88] SILVEIRA, L. G. D. Avaliação da dinâmica de portadores de carga em cerâmicas multiferroicas por meio de espectroscopia dielétrica. Maringá. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Estadual de Maringá; 2015.

[89] MALISKA, A. M. Microscopia eletrônica de varredura. Universidade Federal de Santa Catarina.

[90] DIAS, G. S. Mecanossíntese e caracterização de cerâmicas de $\text{Bi}(1-X)\text{La}_x\text{FeO}_3$ obtidas por diferentes rotas de sinterização. Maringá. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Maringá; 2010.

[91] EISBERG, R.; RESNICK, R. Física Quântica Átomos Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas. Rio de Janeiro: Campus, p. 19-42,1979.

[92] Kittell C 1996 Introduction to Solid State Physics John Wiley & Sons.

[93] KITTEL, C. Introdução à física do estado sólido. Rio de Janeiro: Guanabara Dois; 1978.

[94] GUARANY, C. A. Estudo de transições de fases estruturais nos sistemas PZT e PMNPT por espectroscopia no infravermelho e espectroscopia de impedância. Ilha Solteira. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Estadual “Julio de Mesquita Filho”; 2009.

[95] PADILHA, A. F.; AMBROZIO FILHO, F. Técnicas de Análise Microestrutural. São Paulo: Hemus, 1985.

[96] PADILHA, A. F. Materiais de engenharia microestrutura e propriedades. Curitiba: Hemus, 2000.

[97] H. Abdelkefi, H. Khemakhem, J, Appl. Phys. 102 (114160) (2007) 1-6.

[98] J.M. Rosso et al., Mater. Chem. Phys. 237 (2019) 121794.

[99] H. Abdelkefi et al., J. Alloy. Compd. 463 (2008) 423-427.

[100] M. Dietze et al., J. Appl. Phys. 101 (054113) (2007) 1-7