



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Campus de Ilha Solteira

PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

“Propriedades dielétricas de cerâmicas relaxoras PMN”

Elton Carvalho de Lima

Orientador: Eudes Borges de Araújo

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia – UNESP – Campus de Ilha Solteira, para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Área de conhecimento: Física da matéria condensada.

Ilha Solteira – SP
Março/2008

FICHA CATALOGRÁFICA

Elaborada pela Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação
Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação da UNESP - Ilha Solteira.

L732p	Lima, Elton Carvalho de. Propriedades dielétricas de cerâmicas relaxoras PMN / Elton Carvalho de Lima. Ilha Solteira : [s.n.], 2008 75 f. : il. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Física da Matéria Condensada, 2008 Orientador: Eudes Borges de Araújo Bibliografia: p. 70-72 1. Ferroeleticidade. 2. Dielétrico - Teses. 3. Relaxação dielétrica. 4. Campos elétricos - Teses.
-------	---



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ILHA SOLTEIRA

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO: Propriedades dielétricas de cerâmicas relaxoras PMN

AUTOR: ELTON CARVALHO DE LIMA

ORIENTADOR: Prof. Dr. EUDES BORGES DE ARAUJO

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de MESTRE em CIÊNCIA DOS MATERIAIS pela Comissão Examinadora:

Prof. Dr. EUDES BORGES DE ARAUJO

Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Prof. Dr. JOSÉ DE LOS SANTOS GUERRA

Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Prof. Dr. JEAN-CLAUDE M'PEKO

Departamento de Física e Ciência dos Materiais / Instituto de Física de São Carlos

Data da realização: 28 de março de 2008.

Presidente da Comissão Examinadora
Prof. Dr. EUDES BORGES DE ARAUJO

Aos meus pais Francisco e Joracina

Agradecimentos

Gostaria, sinceramente de agradecer à todos que contribuíram, de uma forma ou outra, para a realização do meu trabalho de pesquisa e de certa forma para mais um passo na minha formação acadêmica.

Agradeço aos meus pais Francisco Pinheiro de Lima e Joracina Maria Carvalho de Lima pela ótima educação que proporcionaram ao longo dos anos e pela incondicional ajuda nas horas mais difíceis de minha vida. Também gostaria de agradecer aos meus irmãos Evaldo e Rosemary que sempre estiveram ao meu lado, á minha namorada Camila pela compreensão, apoio e incentivo durante toda a minha jornada e aos meus sobrinhos Júnior, Fabrício, Guilherme e Lara que sempre trazem muita energia e felicidade.

Agradeço ao meu orientador e amigo Eudes Borges de Araújo que têm despertado em mim o interesse pela busca constante de informação e dedicação ao trabalho científico e pela confiança depositada durante a orientação que se estendeu desde o período da graduação. Ao professor José de Los Santos Guerra pelo companheirismo, profissionalismo e suas valiosas discussões proporcionadas durante o desenvolvimento deste trabalho.

A Universidade Estadual Paulista e ao Departamento de Física e Química assim como todos os professores e funcionários que contribuiriam para o enriquecimento durante a graduação e pós graduação nesta instituição.

Ao professor José Marcos Sasaki e á Universidade Federal do Ceará pelo apoio incondicional para as investigações de raios-x e ajuda prestada com os refinamentos Rietveld.

Ao professor Jean Claude Peko da Universidade de São Paulo por ter aceito o convite de participar da comissão examinadora do trabalho.

Aos colegas de república ao qual considero de minha família Ângelo Rodrigo Rossi Ladeia, Cícero Rafael Cena da Silva, Augusto Flávio dos Santos, Gilberto de Campos Fuzari

Júnior, Grasiene Evaristo Presoto, Elen Poliani da Silva Arlindo e o agregado Guilherme Botega Torsoni. Não posso deixar de enfatizar a participação dos alunos de doutorado Cristiano Alves Guarany pelo apoio prestado á realização deste trabalho assim como o Reginaldo Naves dos Reis pela ajuda na síntese das cerâmicas.

As agências de fomento Capes pelo apoio financeiro e a Fapesp e ao CNPq pelo apoio aos projetos financiados.

Resumo

O presente estudo destina-se à investigação sistemática das propriedades dielétricas de cerâmicas ferroelétricas relaxoras de $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN). A resposta dielétrica em ferroelétricos relaxores, sob diferentes condições de excitações elétricas externas, deve ser considerada com especial atenção, posto que a fenomenologia para os estudos reportados na literatura não está completamente fundamentada. Sob tais considerações, a finalidade do presente trabalho é investigar o comportamento da permissividade dielétrica ($\epsilon = \epsilon' + i \epsilon''$) de cerâmicas PMN em função de campos elétricos AC e DC, em uma ampla faixa de frequências (20 Hz a 1 MHz) e temperatura (20 K a 800 K). O estudo da dispersão dielétrica com a frequência foi realizado em termos da relação de Vogel-Fulcher, permitindo a determinação da energia de ativação (E_a) e da temperatura de congelamento (T_f) dos dipolos para a amostra investigada. O comportamento do efeito relaxor em função de campos elétricos externos AC e DC foi avaliado e comparado com os resultados recentes reportados na literatura.

Abstract

The present study is destined to the systematic investigation of dielectric properties on relaxor ferroelectric lead magnesium niobate $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN). The answer dielectric in ferroelectrics relaxors, under different conditions of external electric excitements, should be considered with special attention, position that the phenomenology for the studies moderated in the literature is not completely based. Under such considerations, the purpose of the present work is to investigate the behavior of the dielectric permittivity ($\epsilon = \epsilon' + i\epsilon''$) of ceramic PMN in function of fields electric AC and DC, in a wide interval of frequencies (20 Hz to 1 MHz) and temperature (20 K to 800 K). The study of the dielectric dispersion with the frequency was accomplished in terms of the relationship of Vogel-Fulcher, allowing the determination of the activation energy (E_a) and of the freezing temperature (T_f) of the dipoles for the investigated sample. The behavior of the effect relaxor in function of fields external electric AC and DC was evaluated and compared with the recent results moderated in the literature.

Lista de figuras

Figura 1: Histerese típica de um material ferroelétrico.	14
Figura 2: Estrutura cúbica do tipo perovskita ABO_3	15
Figura 3: Dependência com temperatura da permissividade dielétrica para mono cristais de $BaTiO_3$ ⁷	16
Figura 4: Energia livre como função da polarização. a-) material paraelétrico b-) material ferroelétrico ³	19
Figura 5: Transição de fase de segunda ordem. (a) energia livre como função da temperatura para $T < T_0$, $T = T_0$ e $T > T_0$. (b) Polarização espontânea como função da temperatura. (c) Susceptibilidade dielétrica χ e o inverso de χ^{-1} em função da temperatura.	20
Figura 6: Transição de fase de primeira ordem. (a) Energia livre como função da polarização para os intervalos de temperatura. (b) Polarização espontânea em função da temperatura. (c) Susceptibilidade dielétrica ⁶	22
Figura 7: Comparação entre os ferroelétricos convencionais e relaxores. (a) Constante dielétrica (K) , o inverso da constante dielétrica $1/K$ e a polarização (P) em função da temperatura á uma dada freqüência. (b) Constante dielétrica (K) , o inverso da constante dielétrica $1/K$ em função da temperatura e freqüência e a polarização (P) em função da temperatura para uma freqüência.	25
Figura 8: Dependência do expoente γ determinado experimentalmente ²⁹ para monocristais de PMN (111) determinado pelo ajuste da relação $\Delta\epsilon' \propto E_{AC}^\gamma$	33
Figura 9: Difratoograma de raios-x com o devido refinamento de Rietveld para amostra de PMN.	36
Figura 10: Montagem experimental utilizada em medidas dielétricas com temperatura.	37
Figura 11: Montagem experimental para as medidas com temperatura em função campo DC.	39

Figura 12: Permissividade dielétrica real e imaginária em função da temperatura e frequência para a cerâmica de PMN.....	40
Figura 13: Ajuste de acordo com a lei de Vogel-Fulcher para a medida realizada a $E_{AC} = 0,004 \text{ KV/cm}$	42
Figura 14: Permissividade dielétrica real em função da temperatura e campo AC. Em (a) e (b) medidas realizadas a 1 KHz; (c) e (d) ilustra as medidas a 10 KHz; e (e) e (f) medidas realizadas a 100 KHz.....	43
Figura 15: (a) Dependência do máximo da permissividade dielétrica ϵ'_m e a (b) correspondente temperatura de máximo (T_m) em função do campo elétrico E_{AC} para quatro frequências distintas.	44
Figura 16: (a) Ajustes com a relação Vogel e Fulcher para campo E_{AC} . (b) Resumo da Energia de ativação (E_a) e temperatura de congelamento (T_f) em função da amplitude do campo E_{AC} (a linha é somente uma guia para os olhos).....	45
Figura 17: (a) Dependência da permissividade real e imaginária com temperatura para quatro frequências. (b) Dependência $1/\epsilon'$ versus $T - T_m$	47
Figura 18: Dados obtidos a partir do ajuste para a dependência de frequência com (a) Temperatura de Curie (b) Temperatura de Burns.....	48
Figura 19: (a) Ajuste de permissividade com temperatura para quatro frequências distintas com $E_{AC} = 0,004 \text{ kV/cm}$. (b) Dependência do parâmetro de difusividade com frequência (a linha é somente uma guia para os olhos).....	50
Figura 20: Parâmetro de difusividade em função da amplitude do campo E_{AC} para 1 kHz.....	51
Figura 21: Ajuste gerado a partir da equação 16 e dados experimentais para a permissividade real em função da temperatura para campo $E_{AC} = 0,004 \text{ kV/cm}$ para a frequência de 1 kHz. Γ_{exp} é a meia largura a meia altura.....	52

Figura 22: Dependência do coeficiente não linear em função da temperatura para as quatro frequências escolhidas. (a) 1 kHz (b) 10 kHz (c) 100 kHz e 1 MHz.....	55
Figura 23: Parte não linear da permissividade, $\Delta\epsilon'_{AC}$, em função do quadrado do campo E_{AC} para três temperaturas específicas. (a) 1 kHz (b) 100 kHz.....	56
Figura 24: Ajuste da parte não linear da permissividade como função da amplitude do campo AC para 1 kHz em duas temperaturas.	57
Figura 25: Dependência do expoente γ em função da temperatura á 1 kHz. A linha é somente uma guia para os olhos.	58
Figura 26: Dependência com temperatura da parte real da permissividade em função do campo E_{DC} . (a) 1 kHz, (b) 10 kHz, (c) 100 kHz e (d) 1 MHz.	60
Figura 27: (a) Permissividade máxima e (b) correspondente temperatura em função do campo elétrico DC á diferentes frequências.....	61
Figura 28: Ajustes Vogel-Fulcher em função do campo E_{DC}	62
Figura 29: Temperatura de Burns e Temperatura de Curie encontrados a partir do ajuste de $1/\epsilon'$ versus $T - T_m$ em função do campo E_{DC} para 1kHz.	64
Figura 30: Parâmetro de difusividade obtido através do modelo de Kirillov em função do campo E_{DC}	65
Figura 31: Dependência com temperatura da componente não linear da permissividade $\Delta\epsilon'_{DC}$	67

Sumário

1	INTRODUÇÃO.....	12
1.1	Materiais ferroelétricos.....	13
1.2	Transições de fase.....	15
1.2.1	Transições de fase de segunda ordem.....	19
1.2.2	Transição de fase de primeira ordem.....	21
1.3	Ferroelétricos relaxores	23
1.4	Modelos para o comportamento relaxor.....	26
1.4.1	Descrição de relaxores segundo Smolenskii	26
1.4.2	Lei de Vogel e Fulcher.	28
1.4.3	Efeito do campo AC e DC na constante dielétrica: Não linearidade.....	31
2	OBJETIVOS	34
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	34
3.1	Preparação da amostra	34
3.2	Descrição da técnica de medida.....	36
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	39
4.1	Medidas com campo elétrico AC	40
4.1.1	Resposta dielétrica com temperatura e a relação de Vogel-Fulcher.....	40
4.1.2	Comportamento dielétrico na fase paraelétrica	46
4.1.3	Estudo da difusividade com campo elétrico AC	49
4.1.4	Resposta dielétrica não linear AC	54
4.2	Medidas com campo elétrico DC	59
4.2.1	Influência do campo elétrico E_{DC} na resposta dielétrica e a relação de Vogel-Fulcher	59

4.2.2	Descrição do comportamento dielétrico na fase paraelétrica em função do campo DC	63
4.2.3	Estudo da difusividade com campo DC	64
4.2.4	Resposta dielétrica não linear DC	66
5	CONCLUSÃO.....	69
	REFERÊNCIAS	70
	APÊNDICE A - Impedância de um circuito RLC.....	73

1 INTRODUÇÃO

Os materiais ferroelétricos datam de 1920 quando descobertos por Valasek¹. Estes materiais vêm sendo investigados desde a descoberta, e com mais intensidade após a segunda guerra mundial, devido à aplicabilidade destes materiais como dispositivos eletrônicos na indústria de cerâmicas eletrônicas. Em meados da segunda guerra mundial vários estudos foram realizados em óxidos de titanato de bário (BaTiO_3). Surgiram com as pesquisas modelos que tentavam explicar a fenomenologia destes materiais. Na década de 70 grandes desafios foram superados devido ao alto grau de complexidade destes materiais com destaque a fenomenologia de transições de fases². Os sistemas ferroelétricos estudados trouxeram muitas informações a respeito de características de alta relevância para aplicabilidade destes materiais como o comportamento da permissividade dielétrica (ϵ) em função da temperatura e frequência.

Neste contexto surgiram muitos estudos em sistemas ferroelétricos ainda desconhecidos com características intrigantes. Dentre os vários sistemas já reportados na literatura destaca-se o niobato de chumbo e magnésio $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN) é conhecido com um dos mais estudados materiais ferroelétricos. Entretanto a fenomenologia deste sistema ainda permanece em amplo debate na literatura até a atualidade⁸. O comportamento do PMN, amplamente referenciado na literatura como uma classe especial dos ferroelétricos ditos relaxores, comportamento exibido tanto em mono cristais quanto em cerâmicas. O efeito relaxor é caracterizado por uma transição de fase difusa e uma dispersão na permissividade elétrica $\epsilon(\nu, T)$ em função da frequência¹¹. O estudo no PMN se justifica por ser um dos materiais que estão sob intensa investigação por diversos pesquisadores em todo o mundo. Neste trabalho, realizou-se uma revisão bibliográfica detalhada sob o comportamento dielétrico de cerâmicas e cristais de PMN destacando resultados importantes da literatura com

respeito a diferentes condições de excitações externas. A principal ferramenta de investigação deste trabalho foi a realização de medidas da permissividade dielétrica ($\epsilon = \epsilon' + i\epsilon''$) de cerâmicas PMN em função de campos elétricos AC (campo de prova) e DC (campo externo), em uma ampla faixa de frequências (20 Hz a 1 MHz) no intervalo de 20-800 K. O efeito não-linear do campo elétrico AC foi também estudado para condições específicas.

1.1 Materiais ferroelétricos

Materiais ferroelétricos são aqueles que apresentam uma polarização espontânea mesmo na ausência de um campo elétrico externo³. O fenômeno ocorre devido ao deslocamento de átomos na estrutura cristalina, gerando uma assimetria de cargas. Com a assimetria gerada pelo deslocamento de cargas uma polarização espontânea é observada nestes materiais, em certos intervalos de temperatura, que pode ser modificada pela ação de um campo elétrico externo. A polarização espontânea é verificada somente abaixo da denominada temperatura de Curie (T_c), já que, acima desta temperatura o material é centro-simétrico, e deixa de apresentar polarização espontânea.

Uma característica marcante dos ferroelétricos é que estes não apresentam uma relação linear entre um campo elétrico externo e o vetor polarização. Este fenômeno é conhecido como histerese ferroelétrica. O comportamento entre o campo elétrico aplicado e a polarização que ocorre em um ferroelétrico pode ser obtido através de um circuito Sawyer-Tower⁴. O comportamento da polarização com o campo elétrico externo $\vec{E}$ pode ser observado na figura 1. A curva CDFGHC representa a histerese típica de um cristal ferroelétrico. A figura 1 ilustra que a medida que o campo $\vec{E}$ aumenta, a polarização tende a saturar-se em C. Quando o campo é reduzido a zero, alguns domínios permanecem alinhados no sentido positivo do campo e nessas condições o cristal exibe uma *polarização*

remanescente (P_r), no gráfico OD. A extrapolação linear do trecho BC intercepta o eixo da polarização em E, valor que representa a *polarização espontânea* (P_s). Aplicando-se o campo $\vec{E}$ no sentido negativo a polarização chega a zero em F e esse valor é chamado *campo coercitivo*, ou *coercivo* (E_c). Aumentando a intensidade do campo negativo $\vec{E}$ os dipolos irão alinhar-se completamente em G e o ciclo pode completar-se revertendo novamente o campo aplicado $\vec{E}$, que na figura 1 representa o segmento GHC.

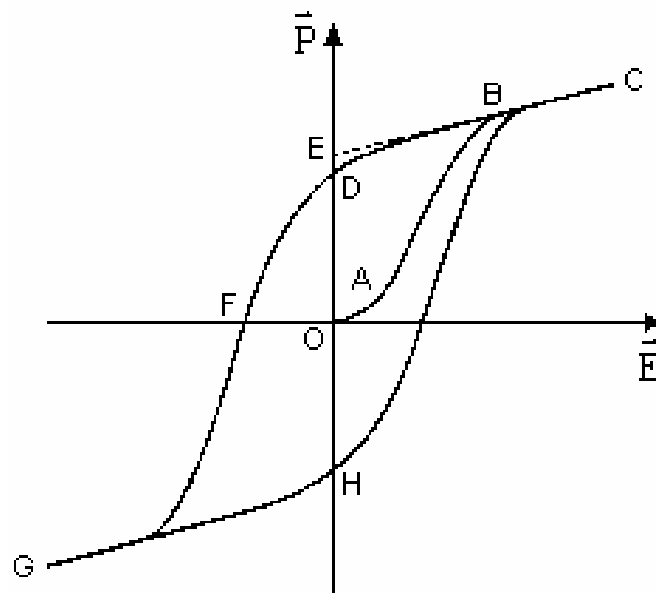


Figura 1: Histerese típica de um material ferroelétrico.

Sob o ponto de vista estrutural alguns materiais ferroelétricos apresentam arranjo estrutural relativamente simples, cuja família pode genericamente ser representada por ABO_3 , A para um metal monovalente, divalente ou trivalente e B um elemento pentavalente, tetravalente ou trivalente, respectivamente. A cela unitária de uma estrutura perovskita cúbica pode ser visualizada na figura 2.

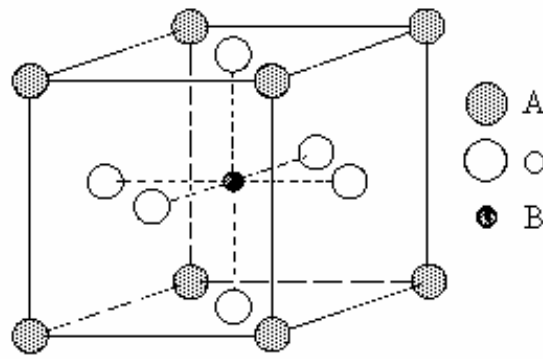


Figura 2: Estrutura cúbica do tipo perovskita ABO_3 .

A compreensão do fenômeno da ferroeletricidade em cristais está associada ao desequilíbrio de cargas na cela unitária. De acordo com a temperatura o centro de cargas negativo pode não coincidir com o centro de cargas positivo dos íons originando um momento de dipolo intrínseco no material. A aplicação de um campo elétrico externo pode reverter este momento de dipolo o que caracteriza um material ferroelétrico. Esta forma polar dos materiais ferroelétricos são exibidas em determinadas faixas de temperatura delimitadas pela temperatura de Curie (T_C) de cada material o que caracteriza uma transição de fase entre uma estrutura polar e não polar. Tem sido devotada grande atenção aos ferroelétricos com estrutura perovskita nos últimos tempos principalmente no estudo relacionado a transições de fase ferroelétrica.

1.2 Transições de fase

Medidas dielétricas proporcionaram grandes contribuições para o estudo de transições de fase ferroelétrico-paraelétrica. A figura 3 ilustra a dependência da permissividade dielétrica medidas em cristais de $BaTiO_3$ obtidas com um pequeno campo de prova alternado ao longo da direção de orientação dos cristais, eixo c , e a respectiva medida ao longo de uma direção perpendicular ao plano de orientação eixo a . Observa-se que exatamente nas transições entre

as fases existe um salto no valor da permissividade dielétrica deste material. Este salto no valor é devido a uma mudança de polarização que ocorre no material quando este muda de simetria, assim, algumas simetrias contribuem de maneira distinta nos valores de polarização espontânea.

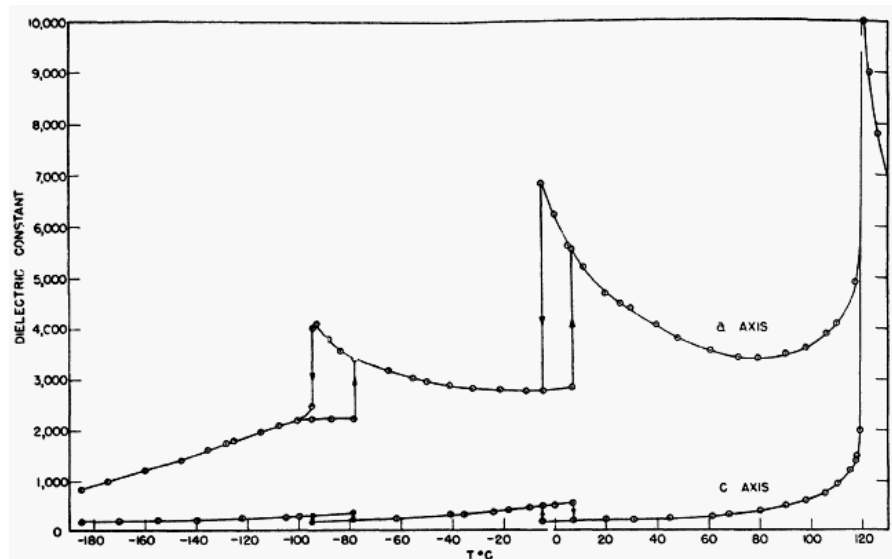


Figura 3: Dependência com temperatura da permissividade dielétrica para monocristais de BaTiO₃⁷.

A transição de fase ferroelétrica para elétrica em materiais ferroelétricos normais ocorre em uma temperatura bem definida (T_C), para transições de primeira ordem, e que correspondem ao máximo de permissividade em T_m ($T_C = T_m$). Acima de T_C a permissividade pode ser descrita pela lei de Curie Weiss⁵:

$$\epsilon \approx \frac{C}{(T - T_0)} \quad \text{Equação 1}$$

onde C é a constante de Curie Weiss. Assim, o comportamento da permissividade é bem previsto pela teoria de Landau-Ginzburg-Devonshire². Dentro dos tratamentos realizados nesta teoria não há dependência de T_c com a frequência.

As transições de fase podem ser caracterizadas quanto ao comportamento da polarização com a temperatura. O formalismo das transições de fase consiste na descrição da

teoria termodinâmica do comportamento de um cristal ferroelétrico. Uma aproximação em torno da transição de fase pode ser feita a partir da expansão da energia livre (F) em termos de variáveis dependentes com os coeficientes que podem ser associados a parâmetros mensuráveis. Por praticidade, pode-se truncar uma série com apenas alguns termos. Um exemplo pode ser realizado com a expansão da energia livre em termos de um único componente de polarização em direção uma única direção:

$$F = -EP + \frac{1}{2}aP^2 + \frac{1}{4}bP^4 + \frac{1}{6}cP^6 \quad \text{Equação 2}$$

onde tem-se uma série truncada com termo até a sexta ordem e a , b e c são coeficientes que serão discutidos com mais detalhes brevemente. Encontrando uma posição de mínima energia pode-se encontrar o equilíbrio da polarização:

$$\frac{\partial F}{\partial P} = 0 \quad \text{Equação 3}$$

Esta equação dá a seguinte expressão para o campo elétrico E como função da polarização:

$$E = aP + bP^3 + cP^5 \quad \text{Equação 4}$$

Diferenciando a equação 4 em relação à polarização encontra-se a relação:

$$\frac{dE}{dP} = \frac{d(\chi^{-1}P)}{dP} = \frac{1}{\chi} = a + 3bP^2 + \dots \quad \text{Equação 5}$$

onde χ é a susceptibilidade dielétrica. Assim, pode-se determinar a susceptibilidade dielétrica sobre a transição fixando então $P = 0$ obtém-se:

$$\chi = \frac{1}{a} \quad \text{Equação 6}$$

A relação encontrada na equação 6 determina o ponto em que se passa pela transição que é dependente da temperatura. Segundo este modelo o coeficiente a pode ser escrito na forma:

$$a = a_0(T - T_0) \quad \text{Equação 7}$$

Os coeficientes de ordem superior na expansão da energia livre são assumidos independentes da temperatura. Combinando as equações 6 e 7, encontra-se uma expressão para a susceptibilidade dielétrica.

$$\chi = \frac{1}{a_0(T - T_0)} \quad \text{Equação 8}$$

que é a lei de Curie observada para a maioria dos ferroelétricos para $T > T_0$, a mesma relação disposta na equação 1. O termo linear da temperatura pode ser incluído na expressão geral para a energia livre:

$$F = -EP + \frac{1}{2}a_0(T - T_0)P^2 + \frac{1}{4}bP^4 + \frac{1}{6}cP^6 \quad \text{Equação 9}$$

A figura 4 ilustra a energia livre como função da polarização. Observa-se na figura 3a que o comportamento da energia livre em função da polarização ocorre de forma contínua caracterizando assim um comportamento de um material paraelétrico, ou não polar em $T > T_0$. Por outro lado, na figura 4b é interessante observar a descontinuidade entre a energia livre e a polarização característica da fase polar ou um material ferroelétrico em $T < T_0$.

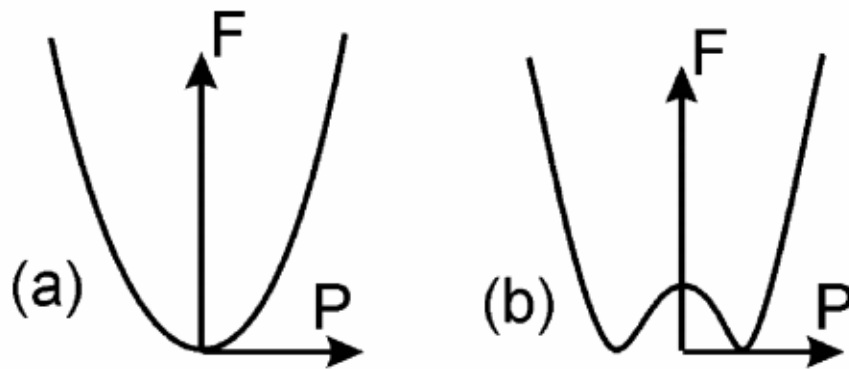


Figura 4: Energia livre como função da polarização. a-) material paraelétrico b-) material ferroelétrico³.

O termo b da energia livre de Landau traz informações a respeito da transição de fase. Analisando os possíveis valores positivos e negativos de b encontra-se a possível transição de fase de primeira ou de segunda ordem quando o parâmetro de ordem analisado é a polarização. A seguir é apresentado um sucinto formalismo matemático das transições de fase de segunda e primeira ordem.

1.2.1 Transições de fase de segunda ordem

As transições de segunda ordem são caracterizadas por apresentar uma diminuição contínua da polarização com a temperatura. A relação que descreve este comportamento pode ser descrita com os termos até quarta ordem, neste modelo se descarta as contribuições de

ordem superior, da energia livre de Landau. Assim, a figura 5 que ilustra os pontos de mínimo da polarização $\pm \vec{P}$ a polarização pode ser estimada com campo elétrico nulo, portanto, com o valor de a proposto segundo a literatura anteriormente na equação 7 com a relação de campo elétrico com polarização descrita na relação 4 e considerando $b > 0$ pode-se encontrar:

$$P_0 = \left[\frac{a_0}{b} (T_0 - T) \right]^{1/2} \quad \text{Equação 10}$$

Uma rápida análise da equação 10 pode nos fornecer informações do comportamento da polarização espontânea com temperatura. Observa-se que a polarização cai continuamente com a temperatura como ilustrado na figura 5b. Também é possível fazer uma avaliação do comportamento da susceptibilidade dielétrica com temperatura obtida através de $\chi = \partial P / \partial E|_{P_0}$ reportado na figura 5c assim como os possíveis valores da polarização espontânea nas diversas faixas de temperatura, ou seja, para $T < T_0$, $T = T_0$ e $T > T_0$.

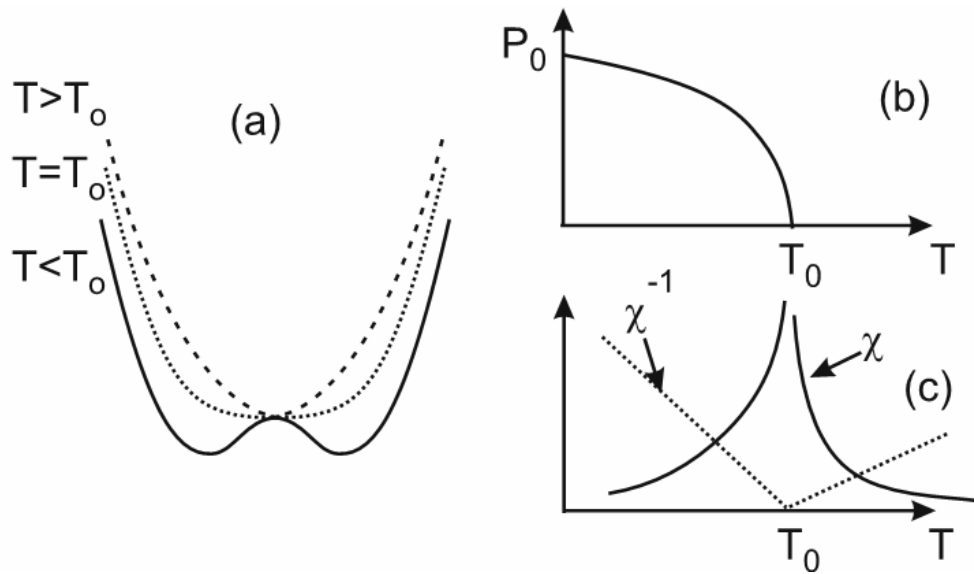


Figura 5: Transição de fase de segunda ordem. (a) energia livre como função da temperatura para $T < T_0$, $T = T_0$ e $T > T_0$. (b) Polarização espontânea como função da temperatura. (c) Susceptibilidade dielétrica χ e o inverso de χ^{-1} em função da temperatura⁶.

1.2.2 Transição de fase de primeira ordem

A transição de fase de segunda ordem é caracterizada por apresentar um decaimento abrupto da polarização. O mesmo raciocínio para encontrar as soluções da polarização pode ser realizado considerando o termo $b < 0$. Portanto relação entre o campo elétrico e a polarização pode ser reescrita na forma:

$$E = a_0(T - T_0)P - bP^3 + cP^5 \quad \text{Equação 11}$$

Para a condição de equilíbrio têm-se campo elétrico nulo ($E = 0$) as soluções da equação 11 que pode ser obtida com uma inequação do quarto grau:

$$P = \left[\sqrt{\frac{b^2}{4c^2} + \frac{a_0(T - T_0)}{c}} \right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{Equação 12}$$

A equação 12 descreve o comportamento da polarização com a temperatura de acordo com o modelo de Landau-Devonshire. A relação permite analisar a faixa de temperaturas onde $T < T_0$ a polarização cai continuamente com o aumento da temperatura já que T_0 é fixo, para $T = T_0$ a polarização terá um valor que será de $P = \left(\frac{b}{2c}\right)^{\frac{1}{2}}$ como se pode visualizar na figura 6b que a curva não cai abruptamente em T_0 . Para temperaturas maiores que T_0 o segundo termo dentro da raiz da equação 12 tende a valores complexos, este comportamento também pode ser visualizado na figura 5b, que em uma determinada temperatura a polarização cai abruptamente a zero definindo então a temperatura de Curie T_c . Também é

possível avaliar a diferença entre o comportamento da susceptibilidade dielétrica com temperatura, figura 6c, comportamento típico de uma transição de primeira ordem assim como o inverso da susceptibilidade χ^{-1} . A descrição gráfica da energia livre de Landau também esta disposta na figura 6a para os diversos intervalos de temperatura. Nota-se a diferença entre o comportamento de uma transição de segunda ordem e de primeira ordem como descrito nas figuras 5a e 6a.

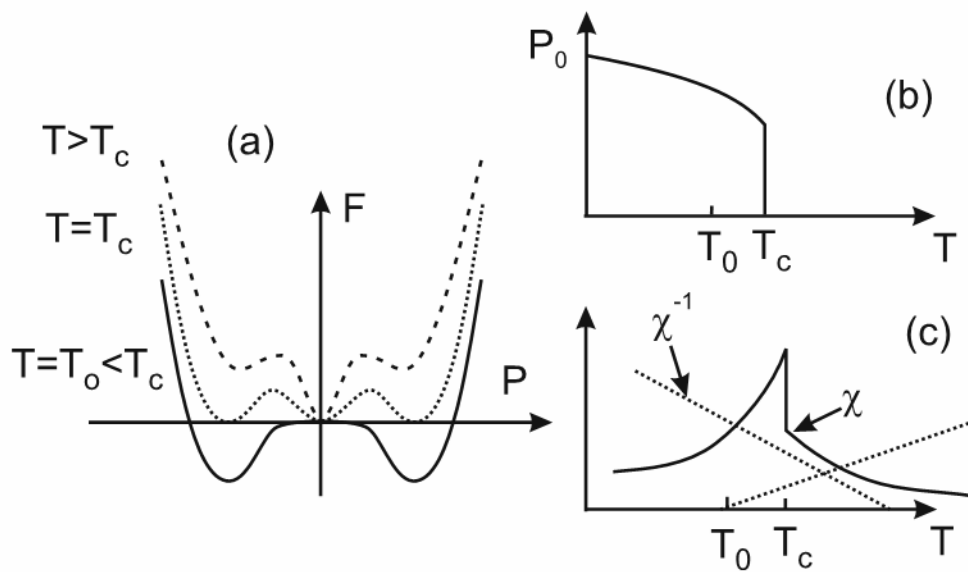


Figura 6: Transição de fase de primeira ordem. (a) Energia livre como função da polarização para os intervalos de temperatura. (b) Polarização espontânea em função da temperatura. (c) Susceptibilidade dielétrica⁶.

Os materiais ferroelétricos podem ser classificados quanto ao tipo de transição de fase normal ou de relaxores. Clássicos ferroelétricos apresentam uma transição primeira ordem como já reportado para o BaTiO_3 ⁷. O interesse pela obtenção e caracterização física de materiais ferroelétricos relaxores se intensificou nas ultimas décadas. Isto se deve tanto as suas excelentes propriedades físicas quanto á um amplo conjunto de características dielétricas intrigantes apresentadas pelos relaxores e que ate o momento não se encontram satisfatoriamente descritas ou explicadas⁸.

1.3 Ferroelétricos relaxores

Em meados de 1950 Smolenskii e Isupov apresentaram a descoberta de uma nova classe de materiais ferroelétricos⁹. Os materiais desta nova classe foram denominados relaxores. Os relaxores apresentam uma grande dependência do máximo dielétrico com frequência. Pesquisas voltadas á entender estes sistemas determinou-se que o máximo difuso da permissividade não corresponde a uma transição de fase estrutural, mas, representa um fenômeno de relaxação dielétrica. Esses materiais são caracterizados por apresentarem a chamada Transição de Fase Difusa (TFD). Esse tipo de transição caracteriza-se por estender-se por um amplo intervalo de temperaturas distribuído em torno da temperatura de máxima permissividade dielétrica. Entretanto, este fenômeno relaxor pertence a uma variedade de ferroelétricos não só os que possuem estruturas perovskitas baseadas em chumbo, mas também, em algumas perovskitas ferroelétricas livres de chumbo¹⁰ e estruturas tungstênio bronze¹¹. Por um longo período acreditava-se¹¹ que a desordem causada no sítio B da estrutura perovskita, $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, era ocasionada pela ocupação de íons Mg^{2+} e Nb^{5+} . Porém pouco se entendia sobre as interações entre as regiões polares em materiais relaxores.

Evidências experimentais para estas regiões polares vieram com os estudos de Burns e colaboradores¹² quando observou desvios do índice de refração linear de estruturas perovskitas. Neste estudo Burns justificou o desvio do índice de refração com a presença de regiões polares numa faixa de temperatura acima da temperatura de transição, ou seja, em uma fase não polar. A temperatura de Burns na literatura é análoga a temperatura de transição de fase em ferroelétricos, isto é, onde ocorre o início de polarização. Neste contexto, os relaxores em geral, á temperaturas abaixo da temperatura de Burns (T_B) são compostos por uma fase cúbica paraelétrica com pequenas regiões de polarização ferroelétrica, agora conhecida como nano regiões polares (NRP) ou clusters polares.

A principal diferença entre os ferroelétricos convencionais e ferroelétricos relaxores é apresentado na figura 7a e 7b respectivamente, estas diferenças são diretamente relacionadas da presença das NRP. O comportamento da constante dielétrica versus temperatura para um ferroelétrico convencional é mostrado na figura 7a onde exibe uma acentuada, e estreita transição de fase, com mudança da simetria macroscópica em T_c . A constante dielétrica (K) não exibe o deslocamento do máximo dielétrico com frequência como dito anteriormente e a fase paraelétrica pode ser descrita pela Lei de Curie Weiss onde também é prevista uma relação linear entre $1/K$ e a temperatura. O comportamento da polarização para um ferroelétrico convencional também está na figura 7a onde é ilustrado a polarização espontânea na temperatura de transição T_c e indo para temperaturas menores observa-se o aumento da polarização espontânea. Por outro lado em relaxores existe uma resposta local de polarização ocasionada pela desordem do sítio B ocupada por íons Mg e Nb o comportamento pode ser observado na figura 7b como o detalhe da temperatura de Burns (T_B) indicada na figura.

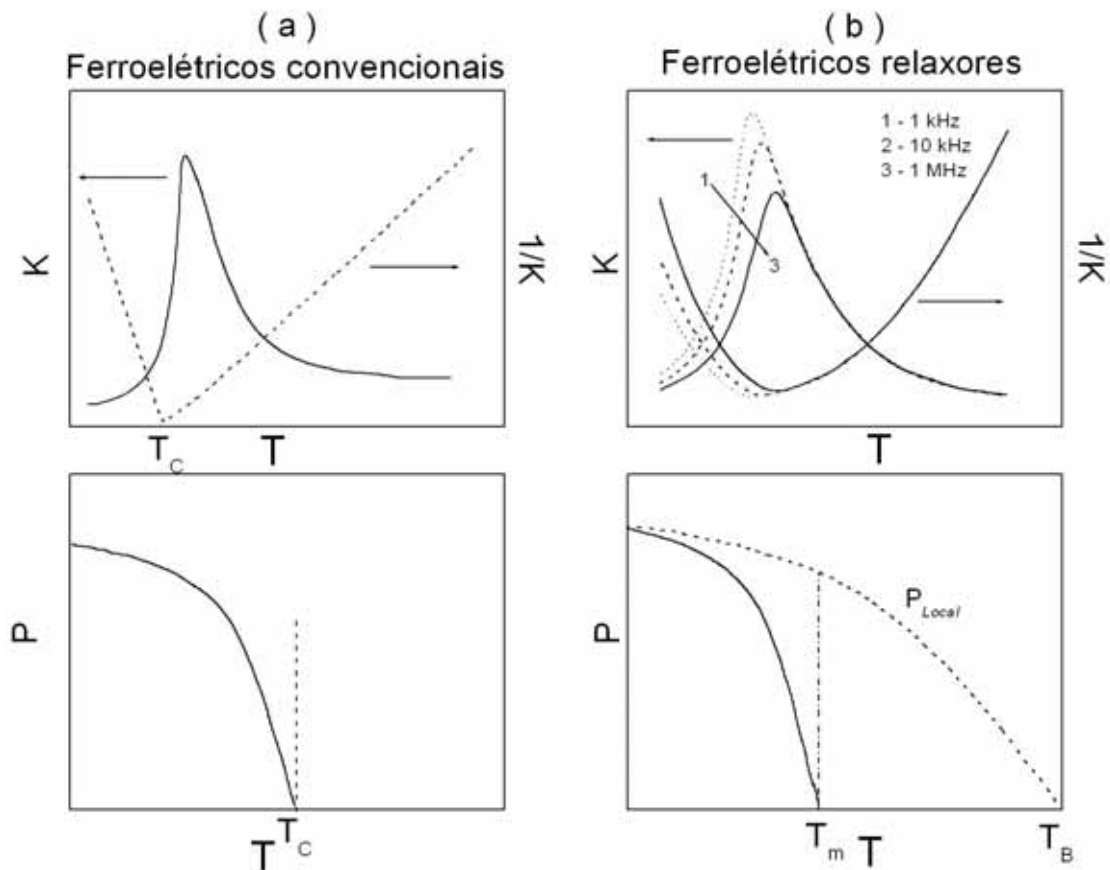


Figura 7: Comparação entre os ferroelétricos convencionais e relaxores. (a) Constante dielétrica (K), o inverso da constante dielétrica $1/K$ e a polarização (P) em função da temperatura a uma dada frequência. (b) Constante dielétrica (K), o inverso da constante dielétrica $1/K$ em função da temperatura e frequência e a polarização (P) em função da temperatura para uma frequência.

Dentre o histórico realizado até o momento realizou-se uma breve discussão sob ponto de vista qualitativo a respeito das principais diferenças entre os ferroelétricos normais e relaxores. A seguir será apresentada uma discussão dos modelos decorrentes na literatura. O intuito deste trabalho não é buscar fazer um impacto sobre o modelo de sistemas relaxores, mas buscar razões para comparar qualitativamente e quantitativamente a resposta dielétrica de ferroelétricos relaxores em cerâmicas e ou mono cristais que foram realizadas em condições similares.

1.4 Modelos para o comportamento relaxor

1.4.1 Descrição de relaxores segundo Smolenskii

A explanação original do comportamento ferroelétrico relaxor do PMN postulado por Smolenskii como dito anteriormente é a desordem de íons Mg^{2+} e Nb^{5+} no sítio B¹¹. Isto é, na faixa de Curie é observada flutuações na composição local quanto às concentrações de Mg:Nb conduzindo a diferentes volumes do material com diferentes composições médias e, assim, diferentes temperaturas de Curie. Assumindo uma distribuição probabilística Gaussiana das temperaturas de Curie pode-se escrita na forma:

$$\varphi = (2\pi\delta^2)^{-1/2} \exp\left[-\frac{(T - T_m)^2}{2\delta^2}\right] \quad \text{Equação 13}$$

Onde o desvio padrão da função Gaussiana δ dá a medida da expansão da temperatura de Curie e então a difusividade da transição¹³. Uma aproximação realizada por Kirillov e Isupov no cálculo do número de relaxações por cm^3 no material e substituindo a expressão encontrada na equação que descreve o comportamento de permissividade com o número de relaxações por cm^3 a equação 13 toma a seguinte forma:

$$\frac{1}{\varepsilon' - \varepsilon_\infty} = \left(\frac{1}{\varepsilon'_m}\right) \exp\left[\frac{(T - T_m)^2}{2\delta^2}\right] \quad \text{Equação 14}$$

Expandindo a equação 14 e desprezando os termos de quarta ordem e de maiores potências e como ε_∞ , que é a permissividade após a região de absorção, é muito pequeno comparado com ε' fora desta região encontra-se a equação para a descrição para a dispersão de frequência em relaxores:

$$\frac{1}{\varepsilon'} - \frac{1}{\varepsilon'_m} = \frac{(T - T_m)^2}{2\varepsilon'_m \delta^2} \quad \text{Equação 15}$$

A equação 15 descreve a dependência da constante dielétrica com a temperatura em materiais ferroelétricos. Onde ε'_m é máxima constante dielétrica na temperatura T_m e δ é o parâmetro que indica o grau da difusividade da transição de fase dando informações a respeito da largura da curva de ε' com temperatura. Contudo deve-se enfatizar que a equação 46 também pode ser obtida através da dependência da permissividade com a pressão, assim como, o coeficiente de eletrostrição realizados por Uchino e colaboradores¹⁴.

Muitos pesquisadores da área têm utilizado relação encontrada na equação 15 para o estudo das características básicas das transições de fase. Atualmente uma nova aproximação da equação 15 realizada por Santos e Eiras¹⁵ tem se mostrado mais abrangente para descrever o comportamento de relaxores como já reportado para o PMN¹⁵, e outros ferroelétricos com estrutura tungstênio bronze como o $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$ (PBN)¹⁶, $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN). A aproximação encontrada pelos autores tem como principal característica o fato de considerar a presença de regiões ferroelétricas ou polares que interagem entre si a temperaturas superiores a T_m . Assim, a equação proposta é escrita na forma:

$$\frac{1}{\varepsilon'} - \frac{1}{\varepsilon'_m} = \frac{1}{\varepsilon'_m} \left(\frac{T - T_m}{\Delta} \right)^\xi \quad \text{Equação 16}$$

A equação 16 proposta leva em conta que $\xi = 1$ o comportamento da transição de fase é do tipo normal que segue a relação de Curie Weiss como descrito na equação 1 e quando $\xi = 2$ corresponde a uma transição completamente difusa. No geral o parâmetro ξ fornece o caráter da transição de fase se é completamente difusa ou parcialmente difusa. Por outro lado o parâmetro Δ fornece informações a respeito da difusividade da transição de fase já que esta diretamente ligada a largura da curva de ϵ' com temperatura.

As equações propostas para a determinação do grau de difusividade como a equação 15 e 16 foram utilizadas neste trabalho com o ajuste das curvas de permissividade com temperatura. O teste comparando o grau de difusividade entre as duas equações e os dados experimentais podem ser validados com o cálculo da meia largura a meia altura Γ das curvas de ϵ' com temperatura para uma frequência específica. Deste modo podem ser comparados os dados experimentais (Γ_{exp}) e os encontrados a partir do ajuste (Γ_{δ} , Γ_{ξ}). A meia largura a meia altura pode ser encontrada através da definição das relações da função Gaussiana dessa forma:

$$\Gamma_{\delta} = \delta(2\ln 2)^{1/2} \text{ e } \Gamma_{\xi} = \Delta(\ln 2)^{1/\xi} \quad \text{Equação 17}$$

1.4.2 Lei de Vogel e Fulcher.

O comportamento de relaxação dielétrica foi intensivamente estudado em vários materiais polares. Courtens¹⁷ estudou a dispersão da constante dielétrica obtida em cristais aleatórios da família KH_2PO_4 (KDP). Neste artigo, foram estudados cristais $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ (RADP) com $x = 0,35$ que revelou abaixo de 30 K uma larga distribuição do tempo de relaxação. Todos os dados ϵ'' , não somente as posições de pico foram graficadas sobre uma única curva com a suposição de que o tempo de relaxação é relatado como uma distribuição da energia de ativação da lei de Vogel e Fulcher na temperatura finita de

congelamento T_f . Os parâmetros caracterizaram a distribuição do tempo de relaxação que concordavam notavelmente com o que os autores conheciam deste sistema numa faixa de frequência que se estendia de 10 Hz á 100 KHz. Isto de primeira instância foi estabelecido irrefutavelmente a temperatura de congelamento $T_f \neq 0$ e que pode existir uma analogia com o spin vítreo.

Kutnjak e colaboradores¹⁸ estudaram o sistema $\text{Rb}_{0,40}(\text{ND}_4)_{0,60}\text{D}_2\text{PO}_4$ em um amplo intervalo de frequências de 1 mHz á 1 GHz numa faixa de temperatura de 40 á 140 K. Neste mesmo estudo os autores determinaram o espectro de relaxações usando o modelo que Courtens propôs em sua investigação nos sistemas estudados. A permissividade real pode ser expressa em função da frequência e temperatura como a soma das relaxações de Debye como proposto por Courtens¹⁹:

$$\frac{\epsilon'(\nu, T) - \epsilon_\infty}{\epsilon_s - \epsilon_\infty} = \int_{y_1}^{y_2} \frac{g(y) dy}{1 + \left(\frac{\nu}{\nu_a} \right)^2 \exp(-2y)} \quad \text{Equação 18}$$

Onde $y = \ln(\nu/\nu_a)$ com $\nu = 1/2\pi\tau$ representando a relaxação e ν_a uma frequência arbitrária respectivamente, e $g(y)$ é a distribuição da relaxação com frequência no intervalo $y_1 \leq y \leq y_2$. Assim para determinar a dependência do espectro de relaxações nos limites uma função distribuição $g(y)$ foi proposta pelos autores:

$$g(y) = 2(y - y_1)/(y_2 - y_1)^2 \quad \text{Equação 19}$$

Com $y = \ln(\nu/\nu_a)$, $y_1 = \ln(\nu_1/\nu_a)$, e $y_2 = \ln(\nu_2/\nu_a)$. Neste modelo ν é a frequência de relaxação, enquanto o parâmetro de ajuste $\nu_1 = 1/2\pi\tau_{\text{máx}}$ e $\nu_2 = 1/2\pi\tau_{\text{mín}}$ representam a faixa

de baixa e alta frequência, respectivamente, no espectro de relaxações. Assim de acordo com o modelo, que foi muito usado até mesmo para determinar o diagrama de fases²⁰ do $\text{Rb}_{1-x}(\text{ND}_4)_x\text{D}_2\text{PO}_4$, o comportamento da temperatura segue a lei de Vogel e Fulcher²¹ para ν_1 .

$$\nu_1 = \nu_{01} \exp\left[-U/(T - T_f)\right] \quad \text{Equação 20}$$

De modo similar para alta frequência com um comportamento descrito do tipo Arrhenius para ν_2 .

$$\nu_2 = \nu_{02} \exp(-E/T) \quad \text{Equação 21}$$

A lei de Vogel e Fulcher ainda é muito utilizada para descrever a dispersão da frequência com o máximo dielétrico. O modelo foi muito utilizado por vários autores em materiais relaxores, um dos trabalhos pioneiros no sistema PMN foi realizado por Viehland e seus colaboradores²² onde propuseram um modelo para os relaxores com um comportamento análogo a temperatura de transição vítrea. Neste estudo Viehland realizou os ajustes dos parâmetros de energia de ativação e temperatura de congelamento dos dipolos como exposto acima onde foi detectado que a baixa frequência estes parâmetros seguem a lei de VF. Para questões práticas de ajuste a equação 20 pode ser reescrita como:

$$\nu = \nu_0 \exp\left[\frac{-E_a}{K_B(T_m - T_f)}\right] \quad \text{Equação 22}$$

Onde E_a , K_B , T_m e T_f são respectivamente a energia de ativação, constante de Boltzmann ($K_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$), temperatura de máximo dielétrico e temperatura de congelamento

dos dipolos. O parâmetro ν_0 é uma constante e deve ter valores próximos da frequência de Debye.

1.4.3 Efeito do campo AC e DC na constante dielétrica: Não linearidade.

As propriedades dielétricas de dielétricos polares mudam significativamente quando um campo elétrico externo é aplicado nestes materiais sendo responsáveis por um comportamento dielétrico não linear. Baseado na analogia direta com spin vítreo²³ muitos pesquisadores detectaram que a transição de fase é acompanhada por uma anomalia na dependência da temperatura com a susceptibilidade não linear. O modelo sugerido por Viehland e seus colaboradores²⁴ postula que as interações aleatórias entre regiões polares, regiões de polarização local, leva a uma transição de fase no estado vítreo com o congelamento de orientações aleatórias dos momentos de dipolo das regiões individuais. A dependência da permissividade com o campo foi modelado com uma expansão fenomenológica no campo elétrico dada por:

$$\varepsilon'(E) = \varepsilon'(0) + \chi_{NL} E^2 + \dots \quad \text{Equação 23}$$

Onde $\varepsilon'(E)$ e $\varepsilon'(0)$ são respectivamente a permissividade sem campo DC e a permissividade linear estática ou a permissividade sobre um pequeno campo AC de prova e χ_{NL} é a susceptibilidade dielétrica não linear. Muitos autores discutem qual seria o modo correto de analisar a anomalia dielétrica não linear. Existem duas principais aproximações na literatura em um modelo se utiliza a análise direta do χ_{NL} sugerido por Viheland²⁴ e outro modo é análise do $\chi_{NL} \varepsilon'(0)^{-4}$ que foi aplicado em vidros dipolares²⁵ assim como para o PMN²⁶.

Utilizando a base dos componentes não lineares da permissividade apresentados pode-se definir alguns parâmetros não lineares como $\Delta\epsilon'_{DC} = \epsilon'(E_{DC}) - \epsilon'(0)$, $\Delta\epsilon'_{AC} = \epsilon'(E_{AC}) - \epsilon'(0)$ onde $\epsilon'(E_{AC})$ e $\epsilon'(E_{DC})$ é a permissividade com maior amplitude de campo elétrico AC e a permissividade com campo DC sobreposta ao pequeno sinal de campo AC respectivamente. Tagantsev e seus colaboradores²⁷ encontraram a dependência do coeficiente não linear $\Delta\epsilon_{DC}$ e $\Delta\epsilon_{AC}$ para mono cristais de PMN. Usando a expansão em série do campo $P = (\epsilon(0)E + \chi_{NL}E^3 + \dots)$ a resposta dielétrica não linear foi avaliada segundo Tagantsev seguindo o modelo $\chi_{NL}\epsilon'(0)^{-4}$ com as seguintes relações:

$$\chi_2 = -\frac{\Delta\epsilon'_{DC}}{3\epsilon'(0)^4 \epsilon_0^3 E_{DC}^2} \quad \text{Equação 24}$$

De modo similar para o coeficiente não linear AC:

$$\chi_2 = -\frac{4\Delta\epsilon'_{AC}}{3\epsilon'(0)^4 \epsilon_0^3 E_{AC}^2} \quad \text{Equação 25}$$

Portanto pode-se analisar a dependência do campo elétrico com a permissividade em que $\Delta\epsilon' \propto E^2$ para ambos os campo AC e DC. Entretanto é reportado na literatura um desvio da resposta dielétrica de sistemas relaxores²⁸. Sendo notado que alguns trabalhos concordam com a fenomenologia descrita com uma dependência do tipo $\Delta\epsilon' \propto E^2$ para monocristais de PMN²⁹ numa faixa de temperatura de 200 á 300 K, a campos relativamente pequenos 0.2 kV/cm como ilustrado na figura 8. Sobre o qual não foi observado um desvio da dependência esperada.

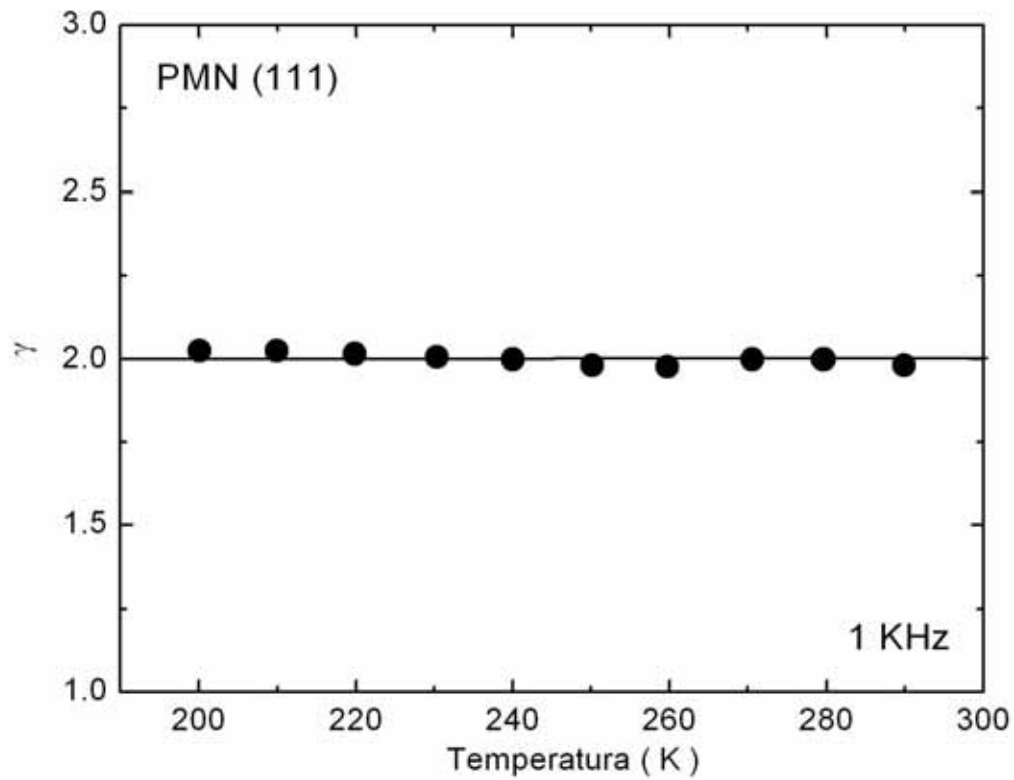


Figura 8: Dependência do expoente γ determinado experimentalmente²⁹ para monocristais de PMN (111) determinado pelo ajuste da relação $\Delta\epsilon' \propto E_{AC}^\gamma$.

A resposta na linear tem sido muito investigada. Vários modelos foram propostos na literatura para tentar explicar qual a interação entre as regiões polares em materiais relaxores³⁰. No entanto, muito se debate na literatura a respeito de anomalias encontradas em mono cristais e cerâmicas de PMN.

2 OBJETIVOS

Neste trabalho pretende-se utilizar medidas dielétricas no estudo da transição de fase ferroelétrica $\rightarrow$ paraelétrica do sistema $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$. Serão utilizados campo alternados (AC) e contínuos (DC) para estudar o comportamento da permissividade dielétrica em termos dos efeitos não-lineares do campo elétrico sobre as propriedades relaxoras do PMN no intervalo de frequência de 100Hz á 1MHz em uma ampla faixa de temperatura(100-400K). Constantes físicas como a temperatura de Curie (T_C) e a temperatura de Burns (T_B) foram avaliadas em cerâmicas de $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$. Estudar a influência do campo elétrico AC e DC sob as constantes físicas T_C e T_B .

Estudar o caráter da relaxação dipolar no PMN com o desvio da relação de Curie Weiss com os modelos propostos na literatura para materiais relaxores. Avaliar o caráter e a largura da transição de fase difusa em função da amplitude de campos elétricos AC e DC com os modelos propostos na literatura.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Preparação da amostra

O presente trabalho reporta o estudo da resposta dielétrica em cerâmicas de PMN, preparadas pela rota da columbita modificada a partir de finos pós-precursores. As cerâmicas obtidas a partir deste processo apresentaram excelente homogeneidade química, alta densidade e livres de fases pirocloro³¹. Óxido de magnésio (MgO) e oxalato de nióbio ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{NbOC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) foram utilizados como materiais precursores e estequiometricamente calculados para obter a fase final MgNb_2O_6 (MN). Inicialmente, o óxido de magnésio com 25

mol% em excesso da massa calculada, para compensar eventuais perdas por volatilização, e o oxalato de nióbio estequiométrico foram misturados em 20 mL de solução aquosa com 10% de HNO_3 , sob aquecimento de 40°C por 30 minutos até a completa dissolução. Em seguida foram adicionados ácido cítrico ($\text{C}_2\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e etileno glicol ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$) em uma razão de 20/80 em massa, e aquecidos até 90°C por 30 minutos onde ocorre uma reação de polimerização. Ao final, uma resina polimérica transparente foi obtida. A resina obtida foi submetida a um aquecimento de 400°C por 12 horas para remoção de água e matéria orgânica, e em seguida aquecida novamente até 900°C por 3 horas para a obtenção da fase MN.

Os pós de MN obtidos foram utilizados como precursores para produção de PMN a partir de reação de estado sólido com óxido de chumbo (PbO). Cada amostra de MN foi homogeneizada com óxido de chumbo, com excesso de 10% para compensar a volatilização durante a síntese, e em seguida calcinada a 700°C por 3 horas obtendo pós de PMN. A completa síntese da cerâmica de PMN foi realizada usando o pó de PMN. Os pós foram novamente macerados com algumas gotas de álcool polivinil (PVA) e prensados isostaticamente a 400 MPa em forma de disco e finalmente sinterizada a 1250°C por 4 horas em cadinho de alumina selado com atmosfera enriquecida com PbO . Após a obtenção da cerâmica de $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, a amostra foi submetida a um polimento para que as superfícies ficassem planas, e após isto, foi dado um tratamento térmico para aliviar as tensões causadas com o polimento.

A figura 9 ilustra o difratograma de raios-x obtido para a amostra de PMN juntamente com o refinamento Rietveld realizado. A caracterização estrutural das amostras foi investigada à temperatura ambiente utilizando um difratômetro de raios-X modelo Rigaku DMAXB com radiação $\text{CuK}\alpha$ em modo contínuo com velocidade de varredura de $0,5^\circ/\text{min}$ e com passos de $0,02^\circ$. Refinamentos Rietveld foram realizados utilizando o programa

DBWS9807 como descrito por Young e colaboradores³². O difratograma permite avaliar que existe a presença de 2,2 % de fase PbO e em contrapartida há 97,8 % de $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ segundo dados do refinamento Rietveld. Segundo a literatura a presença da fase³³ $\text{Pb}_{1,86}\text{Mg}_{0,24}\text{Nb}_{1,76}\text{O}_{6,5}$ degrada a constante dielétrica do PMN, portanto, a amostra obtida é de alto padrão de qualidade.

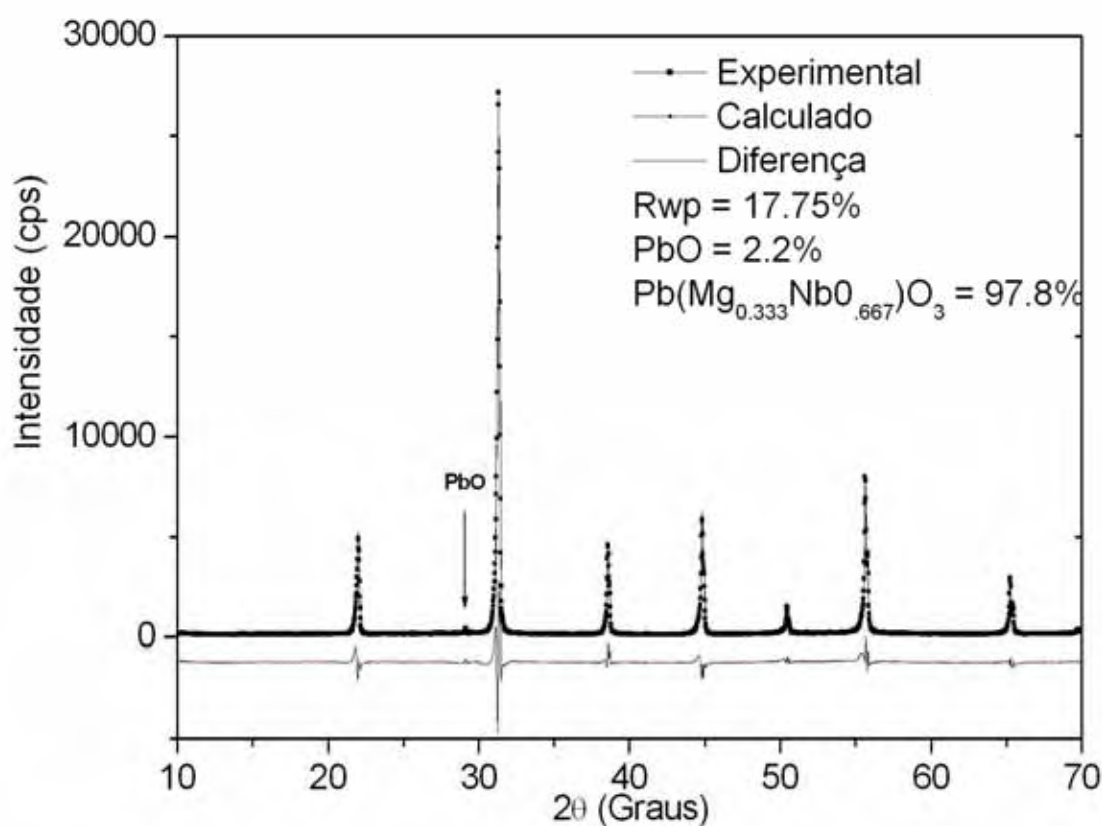


Figura 9: Difrátograma de raios-x com o devido refinamento de Rietveld para amostra de PMN³⁴.

3.2 Descrição da técnica de medida

Como ferramenta de investigação foi utilizada a caracterização elétrica. As medidas realizadas a baixa frequência utilizando um analisador de impedância *impedance analyser* (HP-4284A) com faixa de frequência de 100Hz – 1MHz. O controle de temperatura foi

realizado em um criostato da ARS modelo DE202A1-800K com um controlador da Lakeshore modelo 340 com precisão de 0,1 K, num intervalo de temperatura de 100 à 400K. A automatização das medidas e a coleta de dados foram realizados com auxílio de programas utilizando um ambiente gráfico de automação de equipamentos da AGILENT (Agilent VEE) e os comandos GPIB (*General Purpose Interface Bus*) disponíveis para o equipamento, como ilustrado na figura 10. Estes programas viabilizam o controle e leitura do analisador de impedância e também a leitura de temperatura realizada no controlador de temperatura. Foram depositados eletrodos de Ag por “Sputtering” nas superfícies da amostra para obter a configuração condutor/isolante/condutor. As equações para o cálculo das parte real e imaginária da permissividade dielétrica é apresentado no apêndice A com as equações descritas por A8.

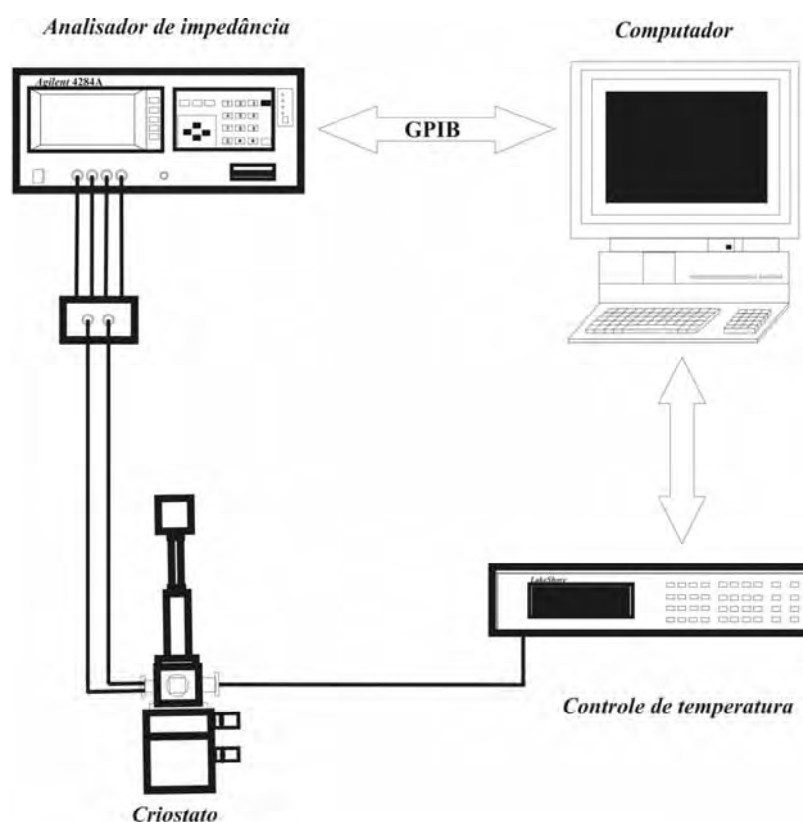


Figura 10: Montagem experimental utilizada em medidas dielétricas com temperatura.

As medidas foram realizadas em duas etapas uma variando a amplitude de campo ac e posteriormente com um campo DC superposto a um pequeno sinal de campo AC. Para as medidas com campo AC o esquema da figura 10 é mantido, que consistiu em submeter à amostra a um campo alternado variando sua amplitude de 0,2 até 20 V(AC), respeitando os limites do equipamento, onde cada medida foi realizada sob resfriamento da amostra de 400 K para 100 K á uma taxa de 2 K/min. A permissividade dielétrica foi coletada em função da frequência entre 100 Hz a 1 MHz, o intervalo entre as coletas foi de 30 segundos.

As medidas com campo DC necessitam de uma especial atenção devido ao fato de realizar medidas com uma fonte de alta tensão acoplada a um medidor de impedância que possui alta sensibilidade á altos campos elétricos DC. Para evitar futuros transtornos se adaptou um filtro para eliminar futuros casos de “curto circuito” no sistema como ilustrado na figura 11. Assim utilizou-se da fonte de alta tensão para aplicar um campo na direção perpendicular ao plano da amostra, a intensidade do campo DC variou de 0 á 700V. As medidas de permissividade foram realizadas com a superposição de um pequeno sinal de prova AC ao DC aplicado. A faixa de temperatura e frequência foi mantida a mesma em relação às medidas com campo elétrico AC.

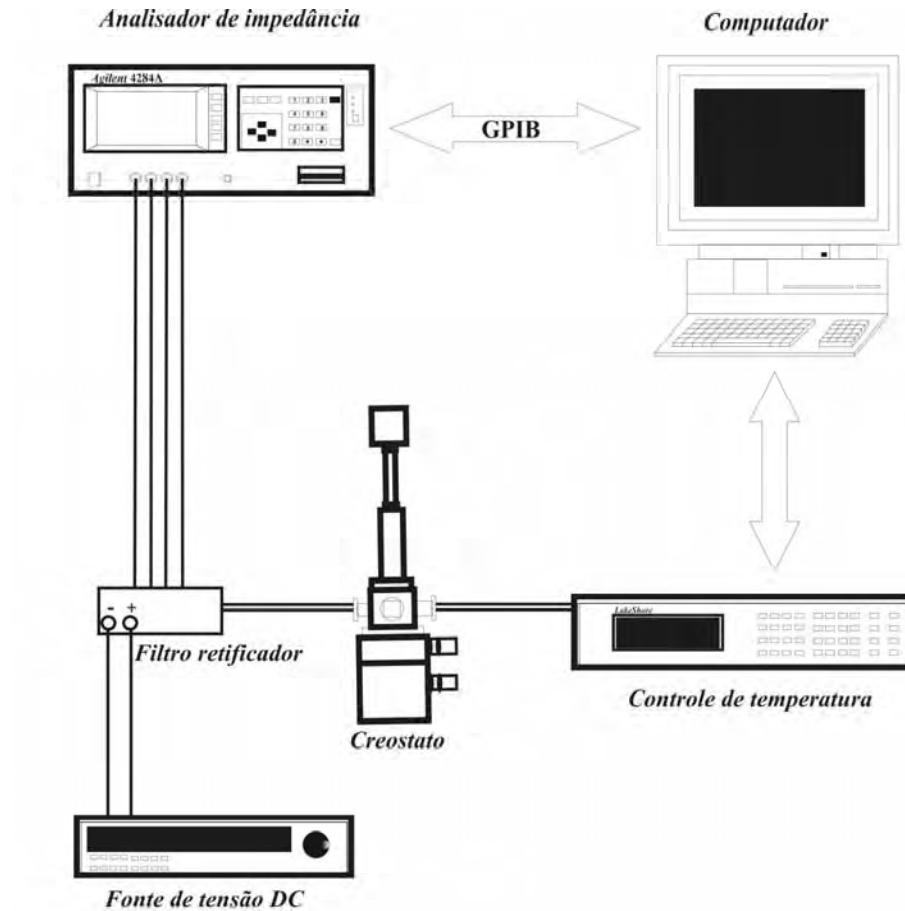


Figura 11: Montagem experimental para as medidas com temperatura em função campo DC.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados discutidos serão divididos em dois tópicos: influência do campo AC e DC. Será discutido o comportamento dielétrico da permissividade levando em consideração a ação de um campo elétrico externo, assim como a dependência do máximo dielétrico com temperatura e frequência. Os estudos da difusividade com a dependência do campo AC e DC serão apresentados baseando-se nos modelos discutidos anteriormente. O coeficiente não linear da permissividade foi avaliado para ambas as condições de estudo em função do campo elétrico.

4.1 Medidas com campo elétrico AC

4.1.1 Resposta dielétrica com temperatura e a relação de Vogel-Fulcher

A resposta dielétrica do PMN foi obtida inicialmente com campo elétrico AC entre as temperaturas de 170 e 400 K e frequências de 1 kHz e 1 MHz, como ilustrado na figura 12. A transição de fase ferroelétrica paraelétrica foi medida com pequeno sinal de campo AC de $E_{AC} = 0.004$ KV/cm sob o resfriamento. Na figura 12 verifica-se o comportamento difuso da permissividade dielétrica real e imaginária. Estas medidas são importantes, pois trazem consigo informações como a temperatura de transição de fase ferroelétrico-paraelétrica.

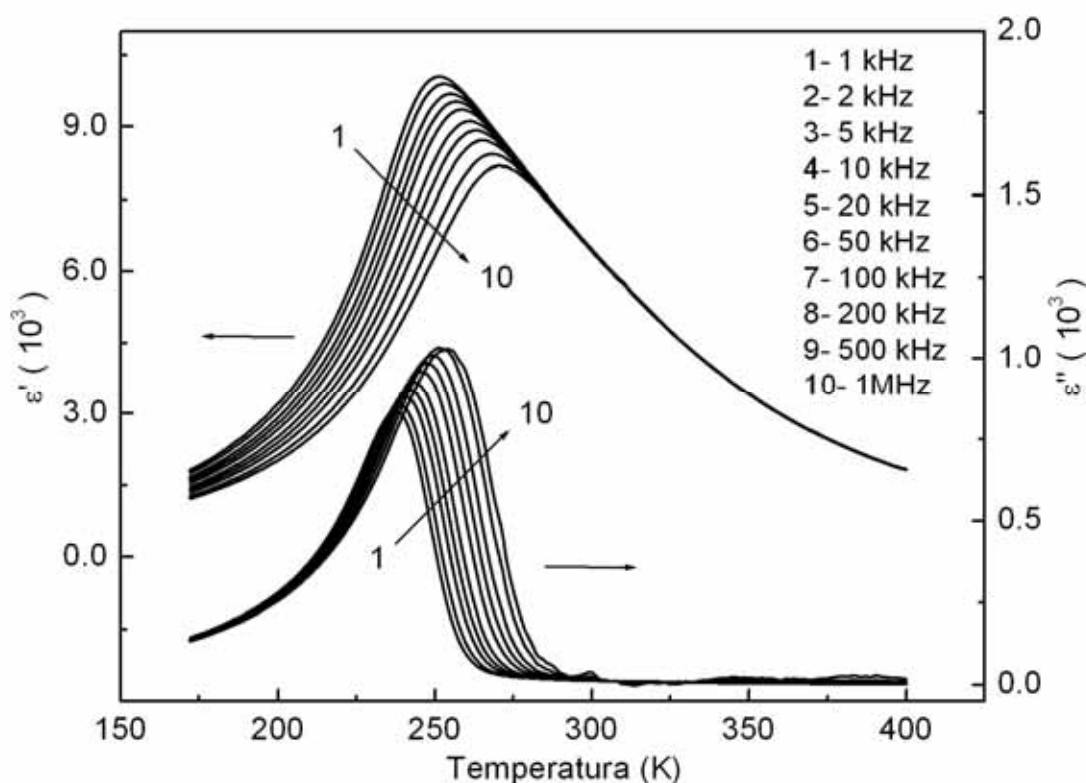


Figura 12: Permissividade dielétrica real e imaginária em função da temperatura e frequência para a cerâmica de PMN.

Na figura 12 observa-se o comportamento da resposta dielétrica, caracterizado por apresentar uma dependência da temperatura com o máximo de ϵ' e ϵ'' . Como pode ser visto, a dispersão dielétrica em função da frequência é observada somente em torno e abaixo da temperatura de máxima permissividade dielétrica ($T_m = 255$ K). Observa-se que o máximo da permissividade dielétrica real ($\epsilon'_m = 10529$, a 1 kHz) diminui, enquanto o máximo da permissividade dielétrica imaginária aumenta com o aumento da frequência. De modo geral, a temperatura de máximo (T_m), em ambos os casos, partes real e imaginária, aumentam com a frequência. Também pode ser analisado que o máximo da componente imaginária da permissividade dielétrica é atingido a uma temperatura abaixo da temperatura de máximo para ϵ' .

A natureza do comportamento relaxor em materiais relaxores tem sido investigada desde muito tempo, mas somente na década passada estes mecanismos microscópicos, com evidências experimentais que suportaram essa idéia, foram propostos^{11,22}. A dependência com a frequência da parte real da permissividade dielétrica pode nos fornecer valiosas informações a respeito dos processos dinâmicos que podem ocorrer nesses materiais. Para tanto, uma análise da dependência com a frequência das curvas da parte real da permissividade dielétrica foi efetuada, utilizando-se a expressão de Vogel-Fulcher descrita na equação 22. Desta forma, a frequência natural de vibração para a relaxação dielétrica ν_0 , a temperatura de congelamento dos tempos de relaxação T_f e a energia de ativação E_a foram determinadas através do ajuste das curvas de T_m^{-1} vs $\ln \nu$, como ilustrado na figura 13 para campo de prova $E_{AC} = 0,004 \text{ kV} / \text{cm}$.

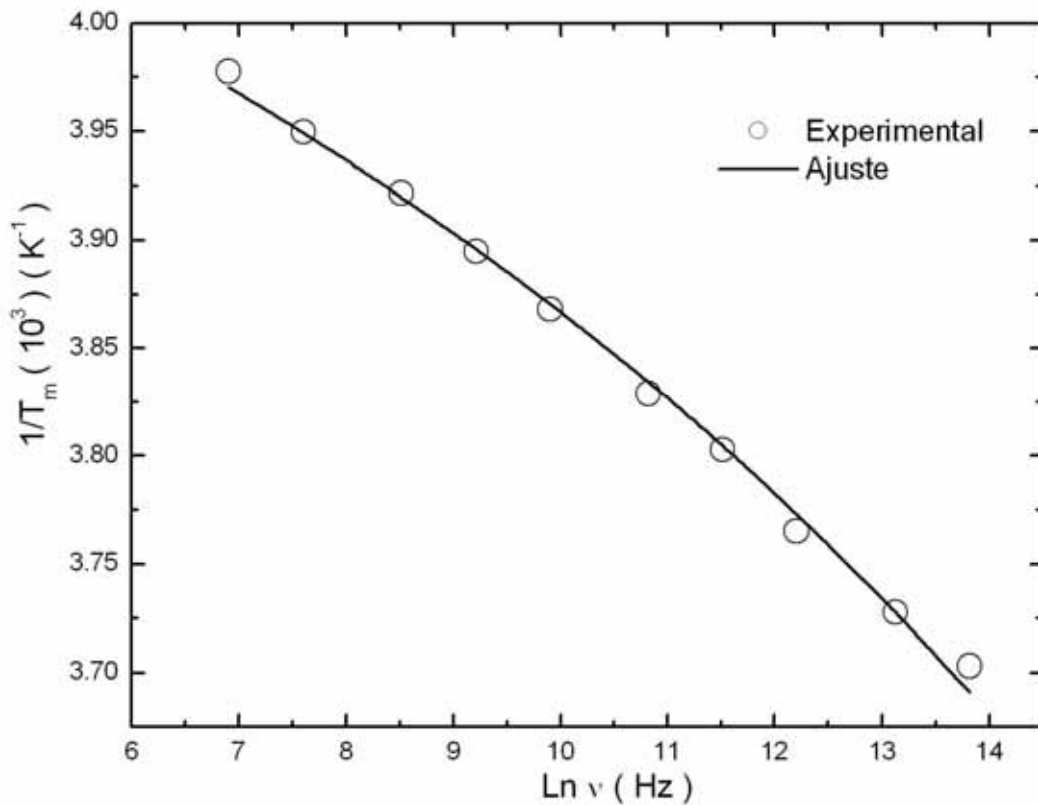


Figura 13: Ajuste de acordo com a lei de Vogel-Fulcher para a medida realizada a $E_{AC} = 0,004 \text{ KV/cm}$.

O ajuste dos pontos experimentais foi realizado a partir do método dos mínimos quadrados. A análise foi realizada assumindo constante ($\nu_0 = 1,5 \cdot 10^{12} \text{ Hz}$). Os valores encontrados para a temperatura de congelamento (T_f) e a energia de ativação foram de 212,61 K e 0,071 eV, respectivamente. Estes valores encontram-se dentro do esperado para o PMN e são comparados a valores reportados na literatura para o PMN como os valores encontrados em cerâmicas reportados por Bidault e colaboradores³⁵ ou mesmo os valores obtidos em mono cristais^{36, 37}. Pode-se avaliar que os valores de T_f obtidos estão bem abaixo da temperatura de máxima permissividade (T_m) característico dos relaxores.

A influência da amplitude do campo elétrico AC pode ser visualizada na figura 14 para quatro diferentes frequências. Observa-se que, para uma dada frequência, a permissividade aumenta com o aumento da amplitude do campo elétrico AC no intervalo de temperatura investigado. O comportamento observado neste trabalho também foi reportado por outros

trabalhos realizados em cerâmicas³⁸ e mono cristais⁴⁴ de PMN. Assim, o aumento da amplitude do campo E_{AC} resulta na mudança da temperatura de máxima permissividade T_m para baixas temperaturas quando medido a baixa frequência (100Hz - 1MHz). O efeito do campo elétrico E_{AC} sobre a permissividade fica mais evidente a frequências menores que 10 kHz, sendo que para as frequências de 100 kHz e 1 MHz pouco pode se dizer sobre o aumento da permissividade, pois teve seu valor pouco alterado como pode ser melhor observado na figura 15.

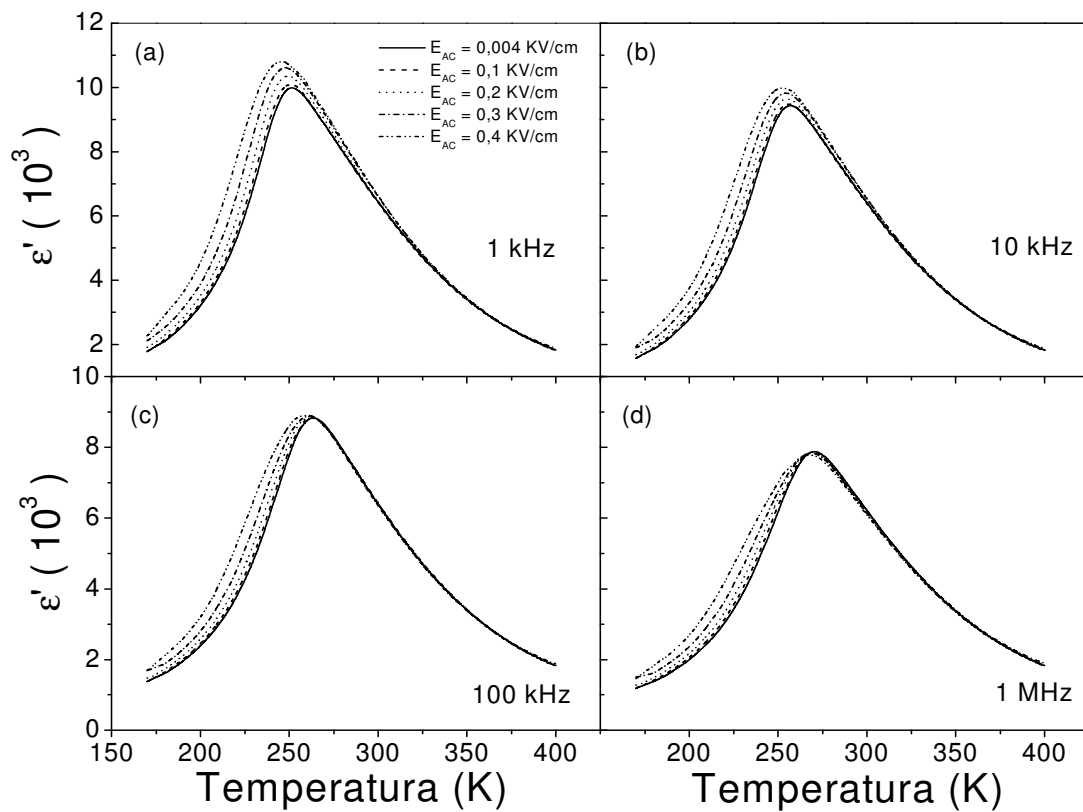


Figura 14: Permissividade dielétrica real em função da temperatura e campo AC. Em (a) e (b) medidas realizadas a 1 KHz; (c) e (d) ilustra as medidas a 10 KHz; e (e) e (f) medidas realizadas a 100 KHz.

Visando completar a informação apresentada na figura 14, a dependência do máximo da permissividade ϵ'_m e da respectiva temperatura de máximo T_m com o campo elétrico E_{AC} foi disposta na figura 15, para quatro diferentes frequências. Como pode ser observado, a

permissividade real é pouco afetada para altas frequências (100 kHz e 1 MHz) enquanto para baixas frequências (1 e 10 kHz) se observa um aumento da permissividade ϵ'_m com o aumento da amplitude do campo elétrico E_{AC} na faixa estudada. Por outro lado, a temperatura T_m diminui muito pouco com o aumento campo elétrico E_{AC} para todas as frequências. Estes resultados são consistentes com os dados da literatura para materiais relaxores assim como para cerâmicas de PMN³⁸ e também para o $0,925\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}0,03\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}0,045\text{PbTiO}_3$ (PMZNT)³⁹.

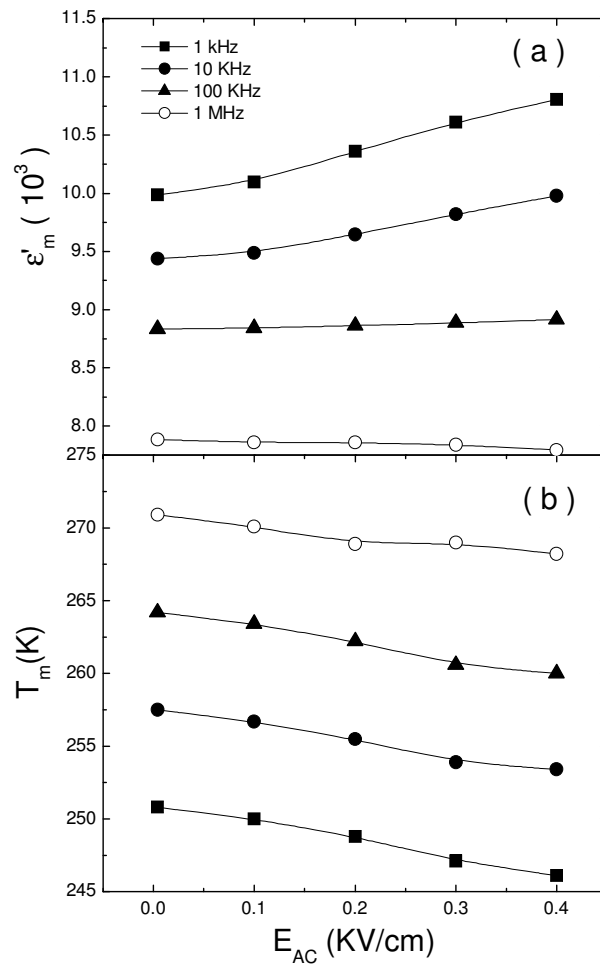


Figura 15: (a) Dependência do máximo da permissividade dielétrica ϵ'_m e a (b) correspondente temperatura de máximo (T_m) em função do campo elétrico E_{AC} para quatro frequências distintas.

A análise de Vogel e Fulcher foi realizada em função do campo E_{AC} seguindo a mesma rotina descrita para a construção da figura 13. Os ajustes foram realizados para cada

campo elétrico E_{AC} como apresentado na figura 16a. Como resultado do aumento da amplitude do campo elétrico E_{AC} observou-se um crescimento exponencial da energia de ativação E_a e um decréscimo de T_f para campos de prova no intervalo de $0,04 \leq E_{AC} \leq 0,4$ kV/cm para uma frequência de Debye fixa ($\nu_0 = 1,5 \cdot 10^{12}$) como descrito na figura 16b. Vale ressaltar que a amostra cerâmica estudada é policristalina e assim seus dados são distintos do comportamento obtido para monocristais. Estudos realizados por Colla e seus colaboradores⁴⁰ reportam um comportamento semelhante aos obtidos neste trabalho para a temperatura T_f em monocristais de PMN em uma faixa semelhante de campo elétrico E_{AC} .

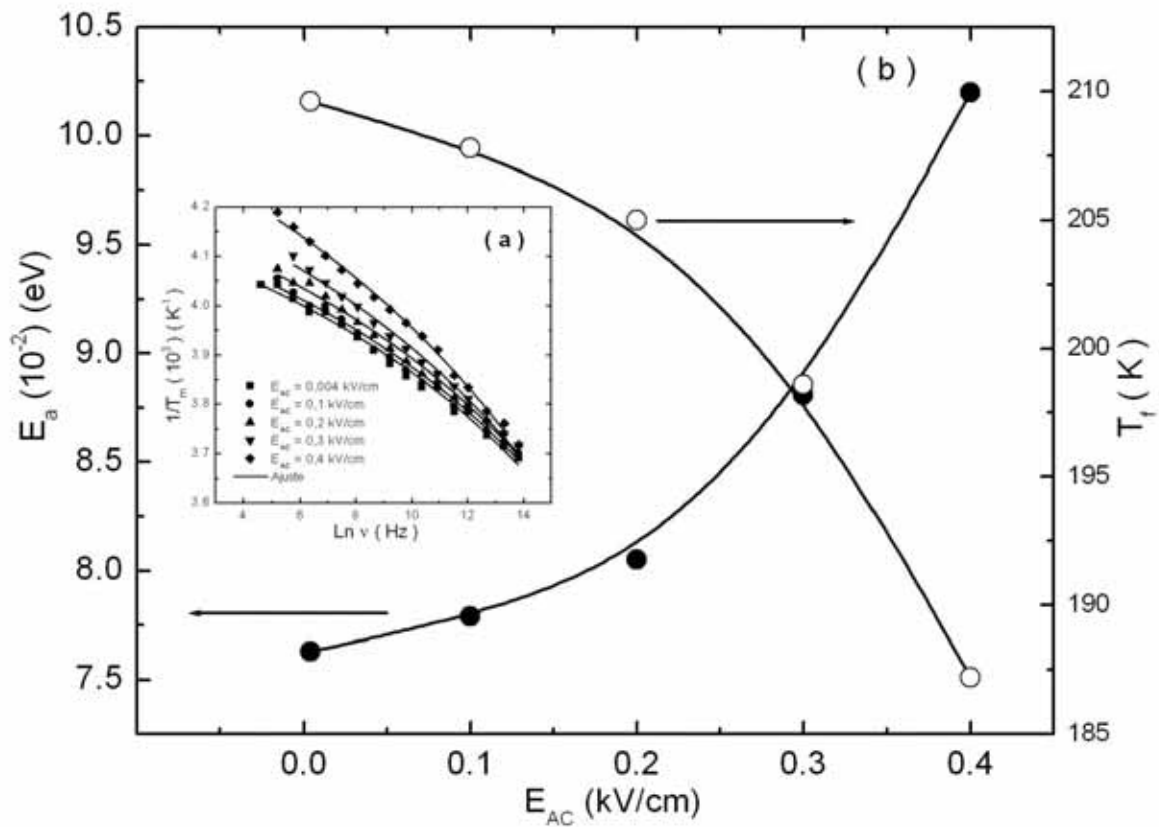


Figura 16: (a) Ajustes com a relação Vogel e Fulcher para campo E_{AC} . (b) Resumo da Energia de ativação (E_a) e temperatura de congelamento (T_f) em função da amplitude do campo E_{AC} (a linha é somente uma guia para os olhos).

4.1.2 Comportamento dielétrico na fase paraelétrica

As caracterizações dielétricas são de grande importância, pois fornecem informações propriedades importantes como a temperatura de transição ferroelétrico-paraelétrica, e o caráter da transição. O resultado da T_C e T_B são apresentados na figura 17 para $E_{AC} = 0,004kV/cm$. A dependência $1/\epsilon' \propto (T - T_m)$ pode ser observada na figura inserida em 17b para a frequência de 1 kHz obtida através da figura 17a. A temperatura de Curie pode ser encontrada através do desvio da relação de Curie-Weiss como esta na figura 17b com a extrapolação da fase paraelétrica. Acima da temperatura T_B a permissividade segue a relação de Curie Weiss e o valor encontrado foi de $T_C = 322,5K$. Os valores reportados na literatura divergem quando ao valor específico existem trabalhos realizados por Viehland e seus colaboradores⁴¹ reportam $T_C = 398K$ para cerâmicas de PMN obtidos através da extrapolação da curva do inverso da susceptibilidade em função da temperatura, enquanto o valor reportado por Glazounov e demais colaboradores⁴² foi de $T_C = 320K$. O valor encontrado neste trabalho foi obtido através de um ajuste com uma função Gaussiana. O valor de T_C encontrado no presente trabalho esta de acordo com os valores reportados por Glazounov. O desvio da relação $1/\epsilon' \propto (T - T_m)$ também pode fornecer a temperatura da qual estão se formando regiões polares. O valor obtido neste trabalho foi de $T_B = 373,2K$, como está na figura 17b. Os valores reportados segundo Burns e seus colaboradores¹² reportam que para o PMN existe uma diferença de $400^{\circ}C$ entre os valores de T_C e T_B . O método adotado neste trabalho foi muito discutido na literatura e sem duvida viabiliza a encontrar os possíveis valores de T_C e T_B , porém, uma limitante para o trabalho seria a faixa de temperatura estudada, pois todas as medidas foram realizadas numa faixa de temperatura de $100K$ e $400K$.

Assim, qualquer mudança na inclinação da reta realizada a partir da extrapolação da fase paraelétrica muda os valores encontrados para T_C e T_B .

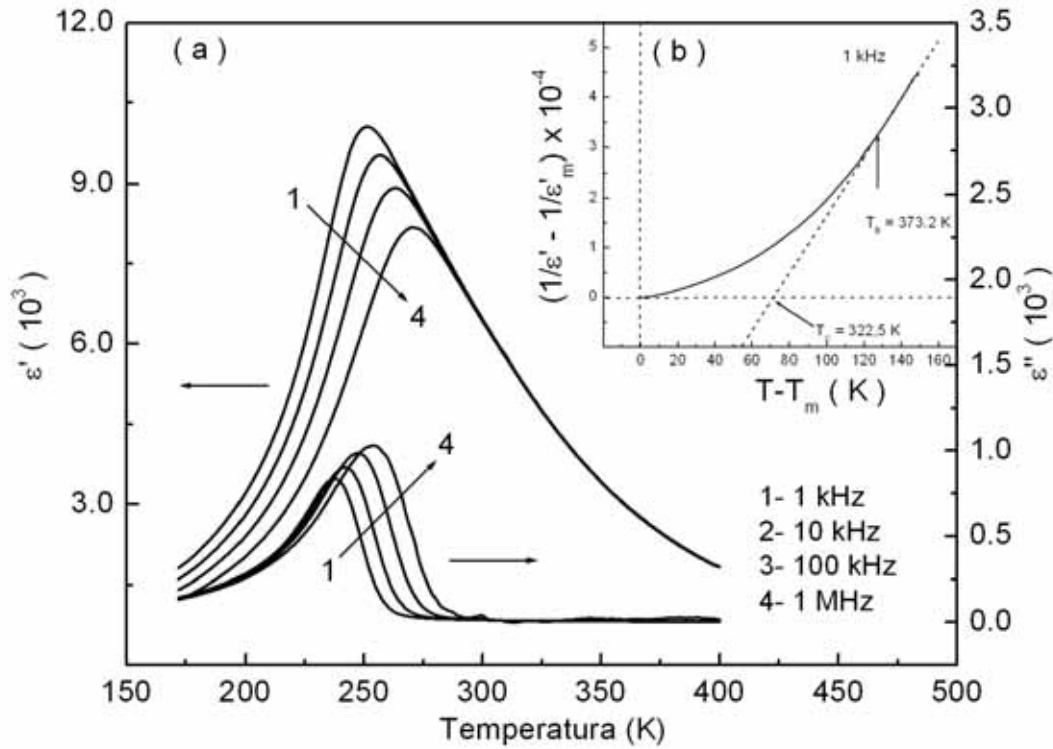


Figura 17: (a) Dependência da permissividade real e imaginária com temperatura para quatro frequências. (b) Dependência $1/\epsilon'$ versus $T - T_m$.

A partir da figura 17a, a dependência de T_C e T_B para as quatro frequências podem ser visualizadas na figura 18, onde foi retirada a partir do ajuste de $1/\epsilon' - 1/\epsilon'_m$ versus $T - T_m$ dos valores da figura 17a, com os dados obtidos a $E_{AC} = 0,004$ KV/cm. Analisando os valores encontrados observa-se que a mudança é muito sutil em ambas as temperaturas encontradas T_C e T_B com a mudança de frequência. A T_C variou de 322,5 K em 1 kHz para 327,6 K em 1 MHz assim como a T_B que foi de 373,2 K á 376,63 K nos mesmos extremos de frequência. A mudança de T_C com frequência pode ser avaliada segundo a heterogeneidade do PMN o que se acreditou por muito tempo em uma distribuição de regiões com uma distribuição da

temperatura de Curie, porém até a atualidade ainda se discute a existência da dinâmica entre as regiões polares neste material.

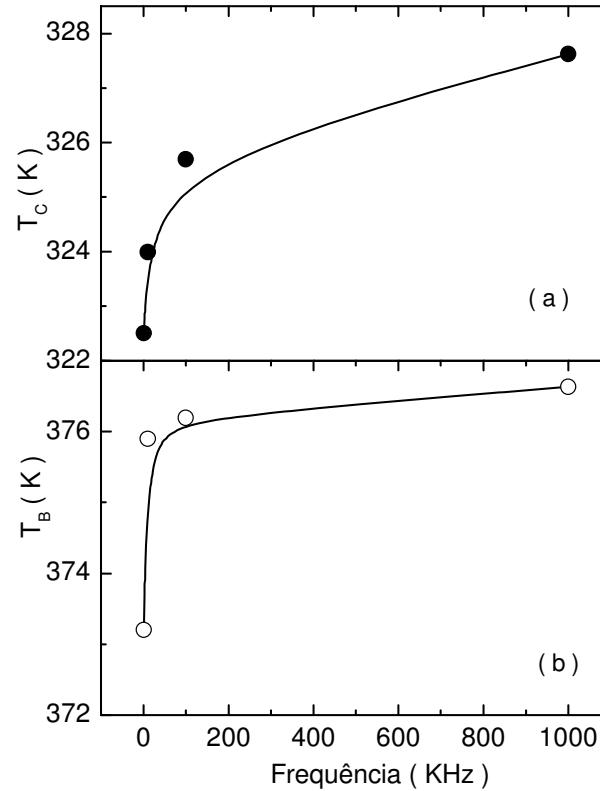


Figura 18: Dados obtidos a partir do ajuste para a dependência de frequência com (a) Temperatura de Curie (b) Temperatura de Burns.

Neste trabalho também foram realizados estudos de T_C e T_B com a mudança da amplitude do campo elétrico E_{AC} á 1 kHz. Os valores encontrados de T_C e T_B estão listados na Tabela 1. Nota-se com este estudo que os valores tanto de T_C como T_B não variam muito com a mudança da amplitude do campo elétrico E_{AC} .

Tabela 1: Dependência da amplitude do campo elétrico com T_C e T_B á 1 kHz.

E_{AC} (kV/cm)	T_C (K)	T_B (K)
0,004	322,5	373,2
0,1	320,9	372,7
0,2	320,8	372,6
0,3	316,5	372,0
0,4	319,6	373,6

4.1.3 Estudo da difusividade com campo elétrico AC

A partir do modelo de Kirillov descrito na seção 1.4.1, é possível analisar o comportamento de ε' em função da temperatura. Portanto a equação 15 pode ser rearranjada na seguinte forma:

$$\frac{1}{\varepsilon'} - \frac{1}{\varepsilon'_m} = \frac{1}{2\varepsilon'_m\delta^2}(T - T_m)^2 \quad \text{Equação 26}$$

O ajuste da dependência de $1/\varepsilon' - 1/\varepsilon'_m \propto (T - T_m)^2$ foi realizado para cada frequência segundo a relação de Kirillov para um campo $E_{AC} = 0,004 \text{ kV/cm}$. As curvas revelam que o comportamento próximo de T_m , na vizinhança da origem, desvia da linearidade característica de materiais com transição de fase difusa. O ajuste linear possibilitou avaliar o comportamento do parâmetro de difusividade com a frequência como apresentado na figura 19b. Observa-se que o parâmetro de difusividade, obtido a partir do coeficiente angular da reta, não tem mudança significativa com aumento de frequência tendo valor mínimo de 49,35 K e máximo de 50,15 K na faixa de frequência estudada.

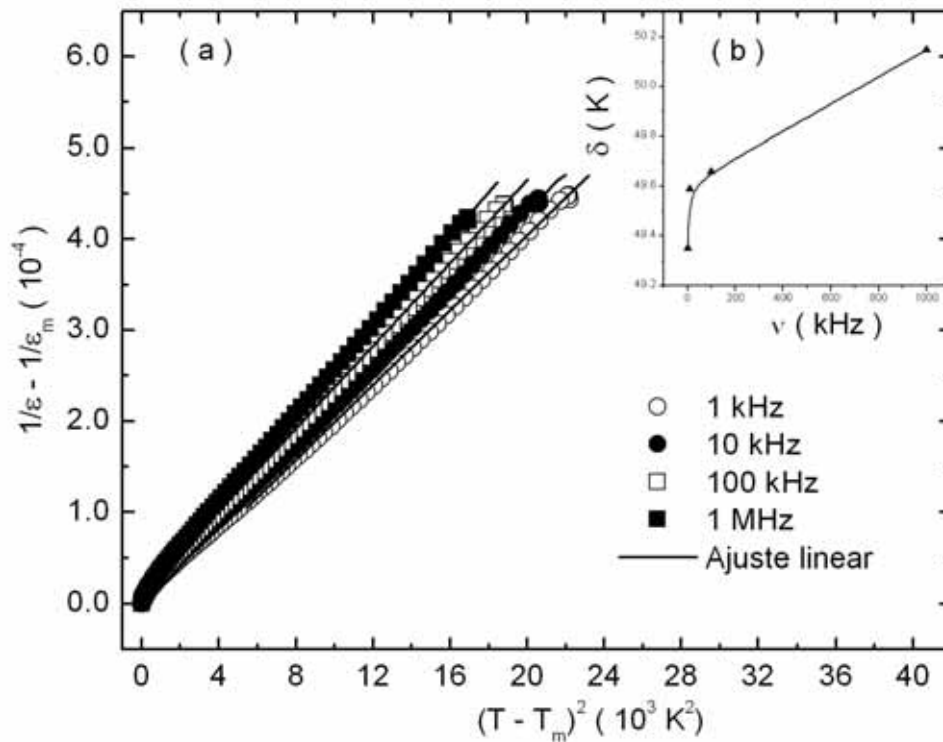


Figura 19: (a) Ajuste de permissividade com temperatura para quatro frequências distintas com $E_{AC} = 0,004 kV/cm$. (b) Dependência do parâmetro de difusividade com frequência (a linha é somente uma guia para os olhos).

O comportamento do parâmetro de difusividade em função do aumento da amplitude do campo elétrico E_{AC} está disposto na figura 20. Os ajustes foram realizados a partir da medida dielétrica para cada campo E_{AC} para a frequência de 1 kHz. Observa-se pequena variação do parâmetro de difusividade com o aumento da amplitude do campo de 0,004 á 0,4 kV/cm onde o parâmetro δ permanece em torno de 49 K . O comportamento descrito para o parâmetro δ segundo a teoria, como esta descrito na equação 15, depende do coeficiente angular da reta que por sua vez depende inversamente de ϵ'_m . O resultado esperado teoricamente seria um decaimento do parâmetro de difusividade com o aumento da amplitude do campo elétrico E_{AC} . Entretanto como observado na figura 20 a intensidade do campo elétrico AC não foi capaz de conduzir a tal expectativa.

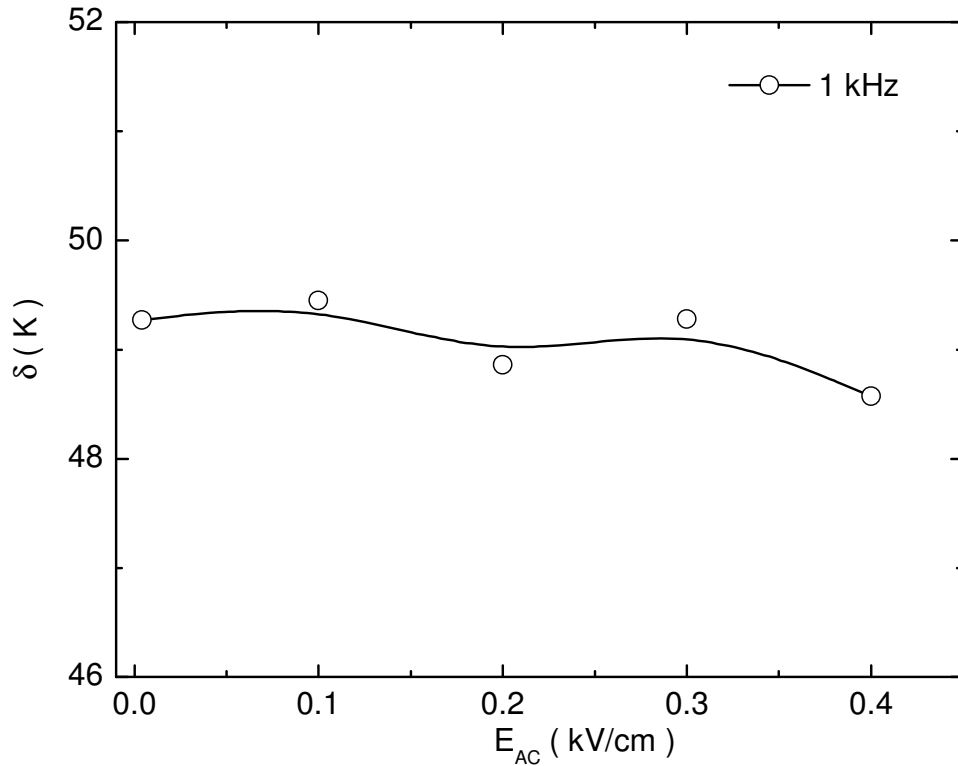


Figura 20: Parâmetro de difusividade em função da amplitude do campo E_{AC} para 1 kHz.

Como modelo comparativo foi realizado um estudo com a equação 16 para o estudo da transição de fase difusa. Vale ressaltar o uso deste modelo viabiliza o estudo do grau de difusividade da transição ferroelétrico-paraelétrica em ferroelétricos completamente difusos ou em materiais que seguem a lei de Curie Weiss. A figura 21 apresenta o ajuste realizado com a equação 16 com os dados da medida dielétrica de $E_{AC} = 0,004 kV/cm$ para a frequência de 1 kHz. Observa-se que o ajuste é muito bem realizado acima da temperatura de máxima permissividade. O ajuste também foi realizado para cada frequência variando de 1 kHz á 1 MHz como esta disposto na tabela 2.

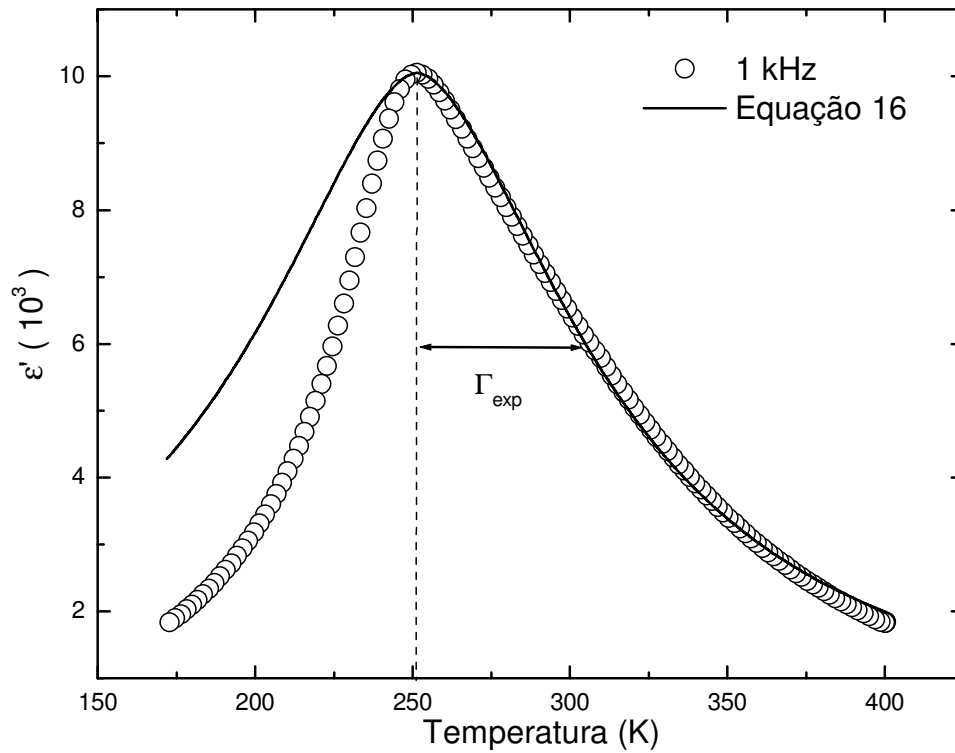


Figura 21: Ajuste gerado a partir da equação 16 e dados experimentais para a permissividade real em função da temperatura para campo $E_{AC} = 0,004kV/cm$ para a frequência de 1 kHz. Γ_{exp} é a meia largura a meia altura.

Analisando os dados da tabela 2 pode-se comparar a diferença entre os valores obtidos em ambos os modelos. Os valores de δ e Δ são parâmetros que estão ligados a largura da transição, assim, observa-se que eles são quase que independentes da frequência, ou seja, a largura da transição muda muito pouco em ambos os modelos. Entretanto, o parâmetro ξ da equação 16 variou muito pouco com frequência variando em torno de 1,7.

Tabela 2: Resumo dos parâmetros obtidos a partir do ajuste das curvas de ϵ'_m com temperatura em função da frequência para $E_{AC} = 0,004kV/cm$.

ν (kHz)	Equação 15	Equação 16	
	δ (K)	Δ (K)	ξ
1	49,35	69,98	1,75
10	49,59	65,96	1,74
100	49,66	64,98	1,72
1000	50,15	65,31	1,73

O estudo o grau de difusividade também foi realizado em função do campo E_{AC} para 1 kHz. Observa-se pelos valores reportados na tabela 3 que a largura da transição segundo os valores obtidos pelo ajuste da equação 16 aumentou em torno de 1 K com campo E_{AC} assim como o expoente ξ que foi de 1,77 para 1,82 para campo mínimo e máximo respectivamente. Quando um material ferroelétrico relaxor é resfriado da fase paraelétrica para a fase ferroelétrica, regiões polares começam a ser formadas (clusters polares) a temperaturas superiores a T_m . A interação entre essas regiões são afetadas de forma que elas não interagem entre si como tem sido proposto na literatura¹³, caracterizando assim a transição de fase difusa ou no limite da equação 16 quando $\xi \rightarrow 2$. De fato recentes trabalhos têm mostrado esta importante característica dos ferroelétricos relaxores e sistemas com campos aleatórios advindos da formação de clusters polares⁴³.

Tabela 3: Parâmetros de difusividade obtidos a partir do ajuste da equação 16 para campo E_{AC} em uma frequência de 1 kHz.

E_{AC} (KV/cm)	Δ (K)	ξ
0,004	67,86	1,77
0,1	67,34	1,76
0,2	66,91	1,77
0,3	68,48	1,82

Para fins comparativos entre os modelos apresentados na equação 15 e 16 o cálculo da meia largura á meia altura (Γ) para $T > T_m$ pode ser realizado em relação aos valores encontrados experimentalmente como indicado na figura 23, e o valor calculado a partir da equação 18 para Γ_δ e Γ_ξ . Este cálculo de Γ_{exp} , Γ_δ e Γ_ξ pode ser realizado como parâmetro de validade entre os modelos já que na fase paraelétrica ambas as equações 15 e 16 se ajustam. A tabela 4 resume os valores encontrados para a meia largura a meia altura para $E_{AC} = 0,004kV/cm$. Uma análise comparativa dos dados permite observar que Γ_ξ está mais

próximo de Γ_{exp} para todas as frequências o que valida ainda mais o modelo proposto pelos autores¹⁵.

Tabela 4: Valores encontrados da largura a meia altura para $E_{AC} = 0,004kV / cm$.

ν (kHz)	Γ_{exp}	Γ_{δ}	Γ_{ξ}
1	55,7	58,1	56,8
10	54,2	58,4	53,4
100	52,1	58,4	52,5
1000	50,8	59,0	52,8

Até o momento foi realizado um estudo do comportamento da transição de fase difusa investigada com a influência do campo elétrico alternado. Os dois modelos mais utilizados para este mecanismo foi utilizado para os ajustes da parte real em função da temperatura para diversas frequências, assim como a determinação de constantes físicas como T_C e T_B . Será apresentado a seguir um estudo do coeficiente não linear da permissividade em função do campo E_{AC} .

4.1.4 Resposta dielétrica não linear AC

Um dos métodos mais difundidos para investigar as propriedades dielétricas de materiais ferroelétricos é a dependência da permissividade em regime de altos campos E_{AC} (com amplitude variável) e E_{DC} (campo DC superposto ao pequeno sinal de campo E_{AC}) que será apresentado posteriormente. Deste modo, a investigação mais precisa da influência do campo E_{AC} , especificamente na transição ferroelétrica-paraelétrica de cerâmicas de PMN foi realizada para regime de baixos campos. Neste tópico é apresentado o coeficiente não linear $\Delta\epsilon'_{AC}$ é apresentado para amplitudes moderadas de campo E_{AC} . A figura 22 apresenta a dependência do coeficiente não linear da permissividade em função da frequência para 1, 10,

100 kHz e 1 MHz. Como pode ser observado o comportamento de $\Delta\epsilon'_{AC}$ é similar aos apresentados em outros trabalhos realizados em cerâmicas⁴⁴ e mono cristais²⁸. Assim, o aumento da amplitude do campo E_{AC} resulta na mudança da permissividade para baixas temperaturas como descrito anteriormente na figura 14. Desse modo também vale ressaltar que $\Delta\epsilon'_{AC}$ passa por um máximo que se desloca para baixas temperaturas e que não coincide com T_m (para 1 kHz $T_m \approx 230K$).

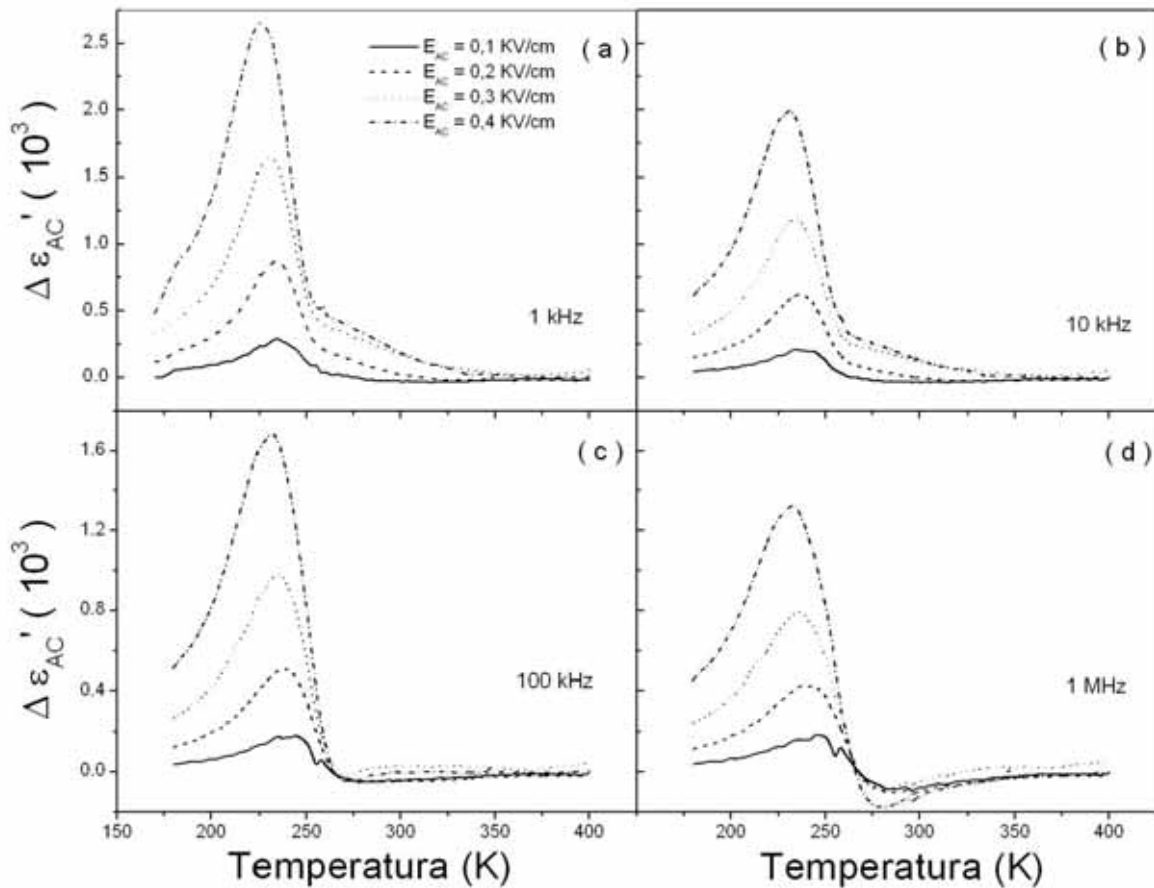


Figura 22: Dependência do coeficiente não linear em função da temperatura para as quatro frequências escolhidas. (a) 1 kHz (b) 10 kHz (c) 100 kHz e 1 MHz.

A figura 23 apresenta a dependência do campo E_{AC} com a permissividade dielétrica não linear para três temperaturas selecionadas á 1 kHz e 100 kHz. Observa-se claramente que a relação não é quadrática como observado em muitos trabalhos⁴⁴. Existe muita discussão a

respeito do coeficiente não linear na literatura e em alguns trabalhos a relação quadrática é obedecida para monocristais de PMN²⁹ em relação ao campo E_{AC} . Entretanto neste trabalho observa-se que para as frequências maiores como 100 kHz e á temperaturas menores que T_m a relação é praticamente linear como ilustra a figura 25b para uma temperatura de 232,1 K. O desvio da relação quadrática sugeriu então um ajuste com uma função do tipo $\Delta\epsilon'_{AC} = C \cdot E_{AC}^\gamma$.

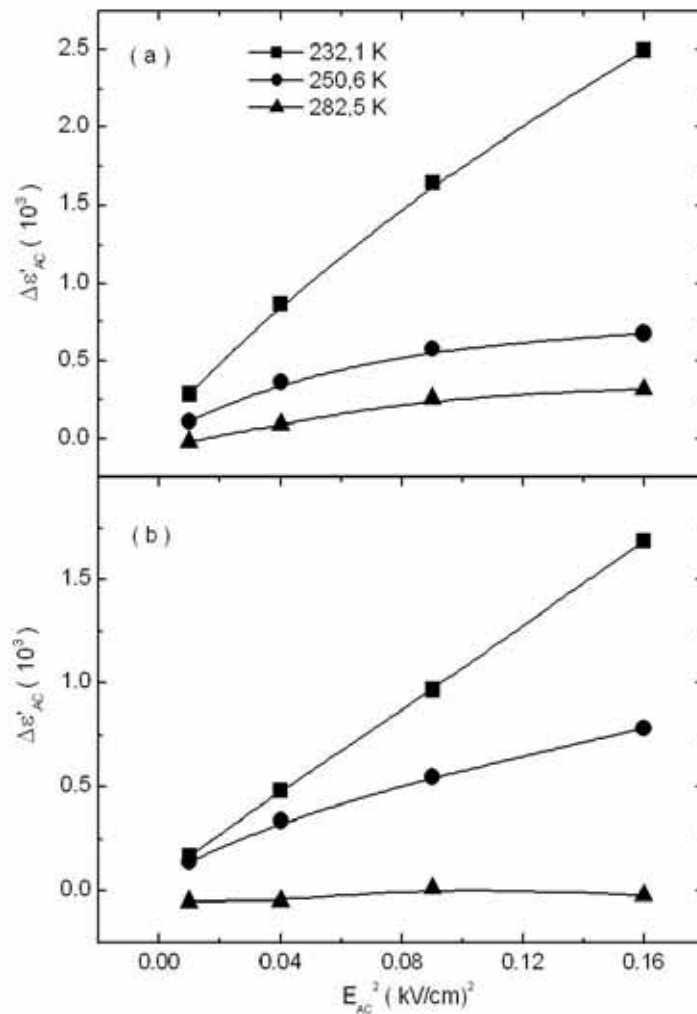


Figura 23: Parte não linear da permissividade, $\Delta\epsilon'_{AC}$, em função do quadrado do campo E_{AC} para três temperaturas específicas. (a) 1 kHz (b) 100 kHz.

O ajuste realizado com a relação $\Delta\epsilon'_{AC} \propto E_{AC}^\gamma$ é apresentado na figura 24 para duas temperaturas medidos á 1 kHz, visto que, a dependência quadrática não foi verificada como

demonstrada na figura 23. A diferença entre os parâmetros ξ pode ser observada na figura 24. Entretanto o ajuste $\Delta\epsilon'_{AC} \propto E_{AC}^{\gamma}$ foi realizado para uma ampla faixa de temperatura de 200K á 250 K em 1 kHz para representar a dependência do expoente com temperatura.

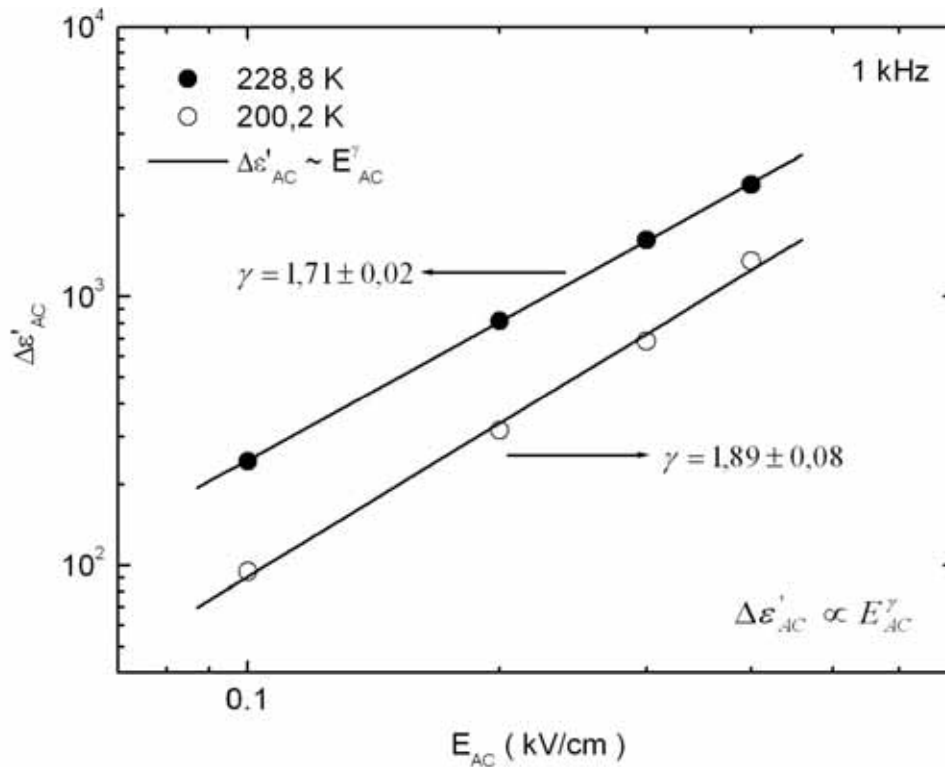


Figura 24: Ajuste da parte não linear da permissividade como função da amplitude do campo AC para 1 kHz em duas temperaturas.

Os resultados encontrados com os ajustes foram representados em função da temperatura como indicado na figura 25 para 1 kHz. Observa-se que o expoente a baixa temperatura (200K) vai de $\gamma = 1,89$ á $\gamma = 1,34$ próximo á T_m (250K). Muito se discute na literatura a respeito da influência do campo E_{AC} na permissividade sobre diversos materiais relaxores. O comportamento anômalo do expoente com campo foi muito discutido na literatura, resultados em cerâmicas de PMN, discutidos por Glazounov e colaboradores³⁸ propuseram um modelo para interpretar o resultado encontrado com o campo E_{AC} . O modelo conhecido como “respiração” de regiões polares é baseado na interação entre as diversas

regiões polares formadas no relaxor. As discussões realizadas pelos autores são realizadas na interface de regiões polares e como o campo elétrico AC induz um deslocamento destas regiões. As regiões polares são determinadas através da distribuição espacial de campos aleatórios que são induzidos no material por defeitos, ou melhor, pela desordem eletrostática e a não homogeneidade química que pode atuar como um ancoramento de cargas na interface de regiões polares. Assim, a baixa temperatura na fase ferroelétrica o expoente do campo pode ter valores clássicos (quadráticos) e na fase paraelétrica ao qual material é repleto de regiões não polares que através do campo E_{AC} , campos aleatórios são induzidos por vibrações das regiões polares refletindo na resposta dielétrica como um todo. Recentemente⁴⁵ um estudo comparativo em regime de altos campos AC realizado em filmes finos de $Sr_{0,75}Ba_{0,25}Nb_2O_6$ revelou uma dependência do expoente γ com o campo á baixas e altas temperaturas os resultados também concordam com o modelo de “respiração” de regiões polares.

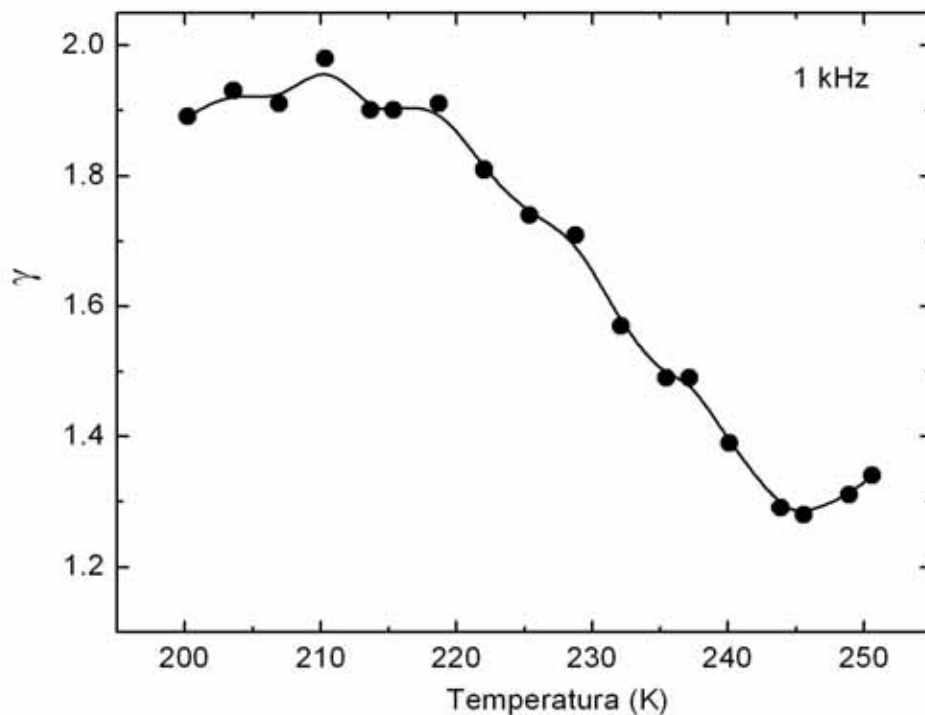


Figura 25: Dependência do expoente γ em função da temperatura á 1 kHz. A linha é somente uma guia para os olhos.

Até o momento foram realizadas breves discussões sobre o efeito do campo E_{AC} na permissividade dielétrica de cerâmicas de PMN. A resposta dielétrica sobreposta a um campo E_{DC} é uma ferramenta muito importante para as discussões deste sistema. É neste contexto que o próximo tópico será apresentado os resultados e as discussões da resposta dielétrica em função de um campo E_{DC} .

4.2 Medidas com campo elétrico DC

4.2.1 Influência do campo elétrico E_{DC} na resposta dielétrica e a relação de Vogel-Fulcher

A influência do campo DC (E_{DC}) aplicado, superposto a um pequeno sinal de campo elétrico AC ($E_{AC} = 0,004kV/cm$), sobre as propriedades dielétricas é mostrado na figura 26 para quatro diferentes frequências. Para uma frequência fixa, observa-se uma diminuição da parte real da permissividade dielétrica com o aumento do campo elétrico aplicado E_{DC} para todo o intervalo de temperatura avaliado.

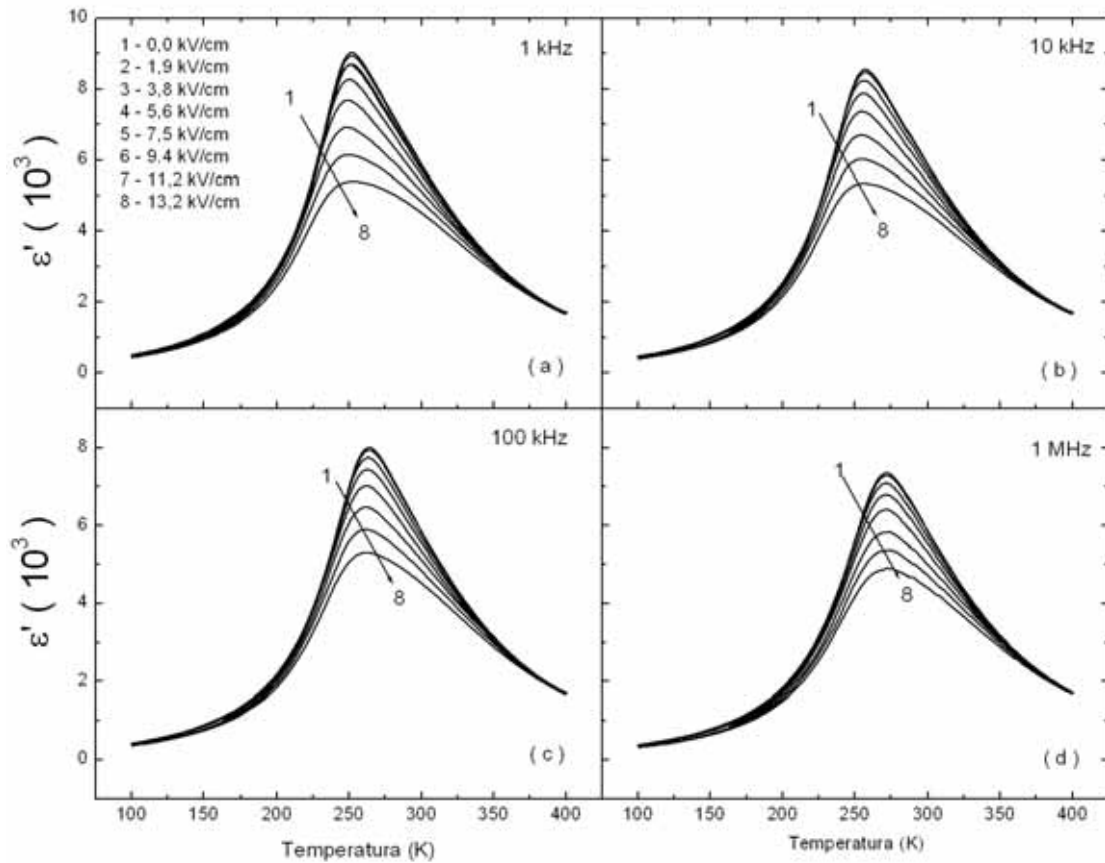


Figura 26: Dependência com temperatura da parte real da permissividade em função do campo E_{DC} . (a) 1 kHz, (b) 10 kHz, (c) 100 kHz e (d) 1 MHz.

A evolução do campo elétrico DC no máximo da permissividade dielétrica real (ϵ'_m) e a correspondente temperatura, obtida da figura 26, é apresentada na figura 27, para três diferentes frequências. Como pode se observar, ϵ'_m diminui continuamente com o aumento do campo aplicado E_{DC} , enquanto a T_m permanece quase constante até 6 kV/cm e decresce para altos campos E_{DC} , passando por um mínimo em 9 kV/cm, no qual a T_m aumenta continuamente com o aumento do campo E_{DC} , para toda a faixa de frequência analisada. De modo geral, foi encontrada a dispersão com frequência, para ambos os parâmetros ϵ'_m e T_m , que diminui com o aumento do campo elétrico DC. Estes resultados são consistentes com muitos trabalhos que mostram que materiais relaxores não polarizados exibem um comportamento relaxor, enquanto a altos níveis de campo estas propriedades são similares a

ferroelétricos ordinários ou normais⁴⁶. O comportamento anômalo observado na dependência com o campo elétrico DC e T_m próximo a 9 kV/cm pode ser uma evidência clara da existência de um ponto crítico abaixo do qual o comportamento é mais relaxor, enquanto acima deste ponto, é mais ou menos similar aos ferroelétricos usuais, como têm sido reportado⁴⁶.

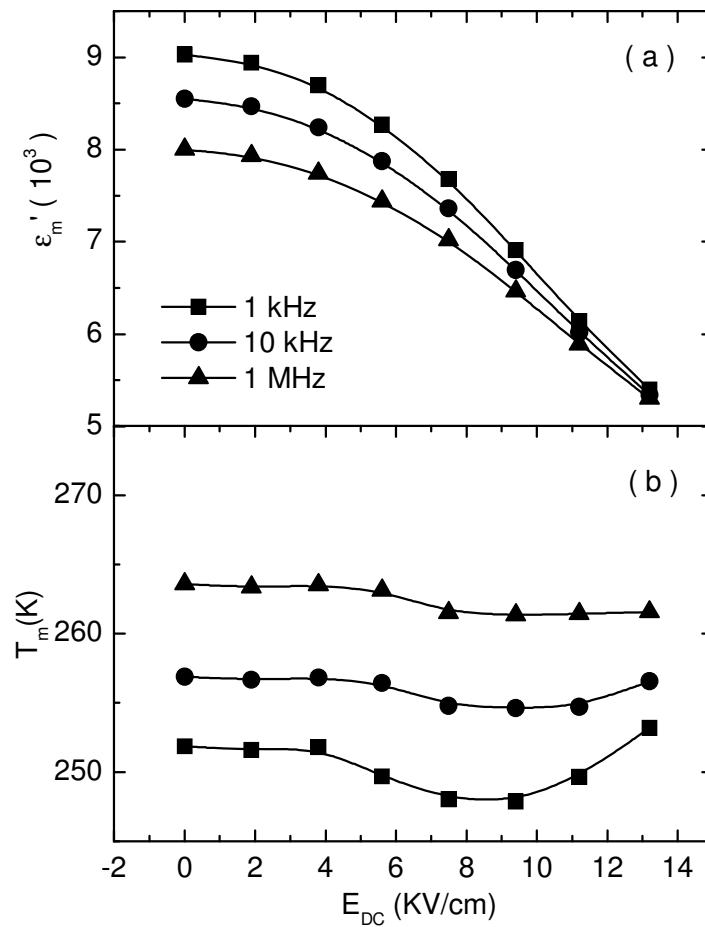


Figura 27: (a) Permissividade máxima e (b) correspondente temperatura em função do campo elétrico DC a diferentes frequências.

Existem muitas discussões na literatura a respeito do papel do campo E_{DC} na permissividade⁴⁷. A literatura aponta que características relaxoras são causadas por um gradual processo de congelamento das nano regiões polares. Se um campo elétrico DC é aplicado a um material relaxor, a barreira de potencial, no qual os dipolos que possuem direção de orientação paralela a direção do campo aplicado tem que superar a orientação imposta pelo

campo DC. Portanto, a lentidão dos dipolos não contribui para a resposta dielétrica, e a permissividade diminui. Com o aumento do campo elétrico DC a proporção de dipolos lentos aumenta até que todos os dipolos fiquem alinhados ao longo do campo, proporcionando elevado ordenamento dipolar. Assim, quando a maiorias de regiões polares dão origem a uma escala macroscópica, como em um ferroelétrico normal, e as características relaxoras vão desaparecendo gradualmente.

A temperatura T_f e a energia de ativação E_a para o a amostra estudada foi realizada em função do campo E_{DC} utilizando a relação de Vogel e Fulcher como está na figura 28. Os ajustes foram realizados com a frequência $\nu_0 = 1,5 \cdot 10^{12} \text{ Hz}$.

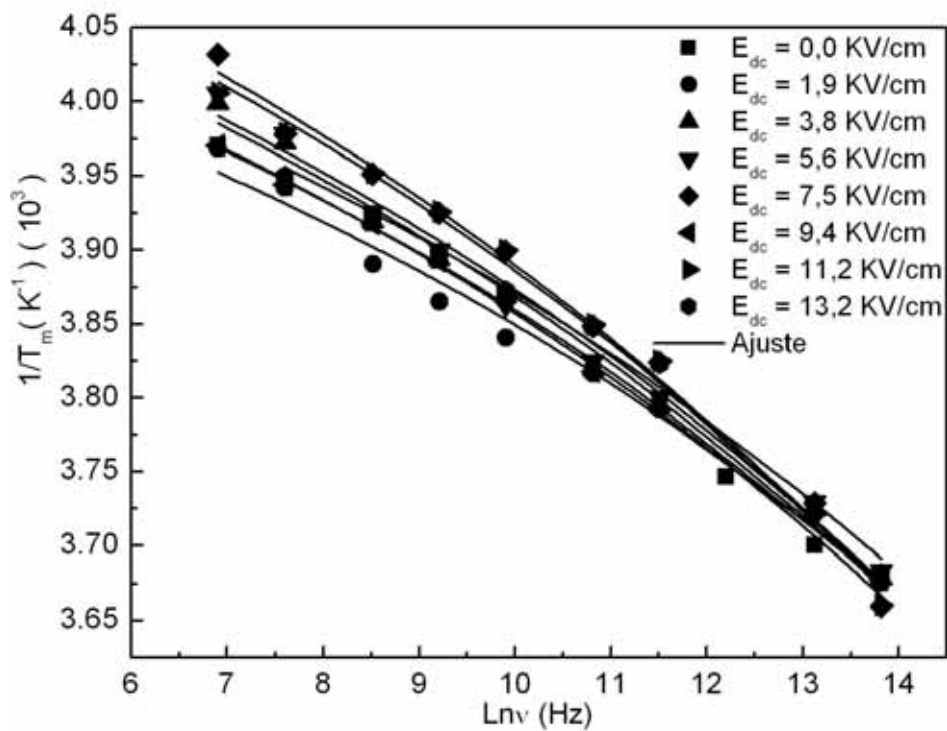


Figura 28: Ajustes Vogel-Fulcher em função do campo E_{DC} .

Os valores encontrados a partir do ajuste da figura 28 estão resumidos na tabela 5. Os dados encontrados para a T_f e E_a são aleatórios em função do campo E_{DC} . Entretanto os valores encontrados para T_f estão bem abaixo de T_m característica típica dos relaxores. Dados

reportados na literatura para T_f e E_a em cerâmicas com 10% de $PbTiO_3$ revelaram comportamento distinto ao observado neste trabalho. Viehland e seus colaboradores²⁴ reportaram a energia de ativação e a temperatura de congelamento numa faixa de 0 á 8 kV/cm que segundo os autores diminui gradualmente de 0,0407 eV para 0,0217 eV e, em contrapartida, a temperatura T_f aumentou de 291,50 K para 306, 20 K para campo mínimo e máximo respectivamente. Os valores reportados por este trabalho pode estar relacionado ao modo de preparação da cerâmica que diferencia dos métodos convencionais de obtenção.

Tabela 5: Resumo dos parâmetros realizados com a relação de Vogel e Fulcher em função do campo E_{DC} .

Campo DC (KV/cm)	T_f (K)	E_a (eV)
0	$208,9 \pm 1,1$	$0,0781 \pm 0,0017$
1,9	$213,7 \pm 2,1$	$0,0716 \pm 0,0031$
3,8	$206,9 \pm 1,9$	$0,0800 \pm 0,0028$
5,6	$206,6 \pm 2,1$	$0,0800 \pm 0,0032$
7,5	$200,5 \pm 1,9$	$0,0879 \pm 0,0029$
9,4	$210,4 \pm 0,8$	$0,0756 \pm 0,0012$
11,2	$201,9 \pm 2,0$	$0,0860 \pm 0,0031$
13,2	$211,4 \pm 1,8$	$0,0729 \pm 0,0026$

4.2.2 Descrição do comportamento dielétrico na fase paraelétrica em função do campo DC

A descrição da temperatura de Curie e da temperatura de Burns foi realizada em função do campo E_{DC} para 1 kHz. O comportamento de T_C e T_B estão resumidos na figura 29. Observa-se que os dois parâmetros não mudam com o campo E_{DC} . Também pode ser avaliado que a mudança não foi significativa com a sobreposição de um campo E_{DC} como se pode

observar a partir de uma rápida análise entre a tabela 1 e a figura 29 onde estão resumidos os dados encontrados para campo E_{AC} e E_{DC} para 1 kHz respectivamente.

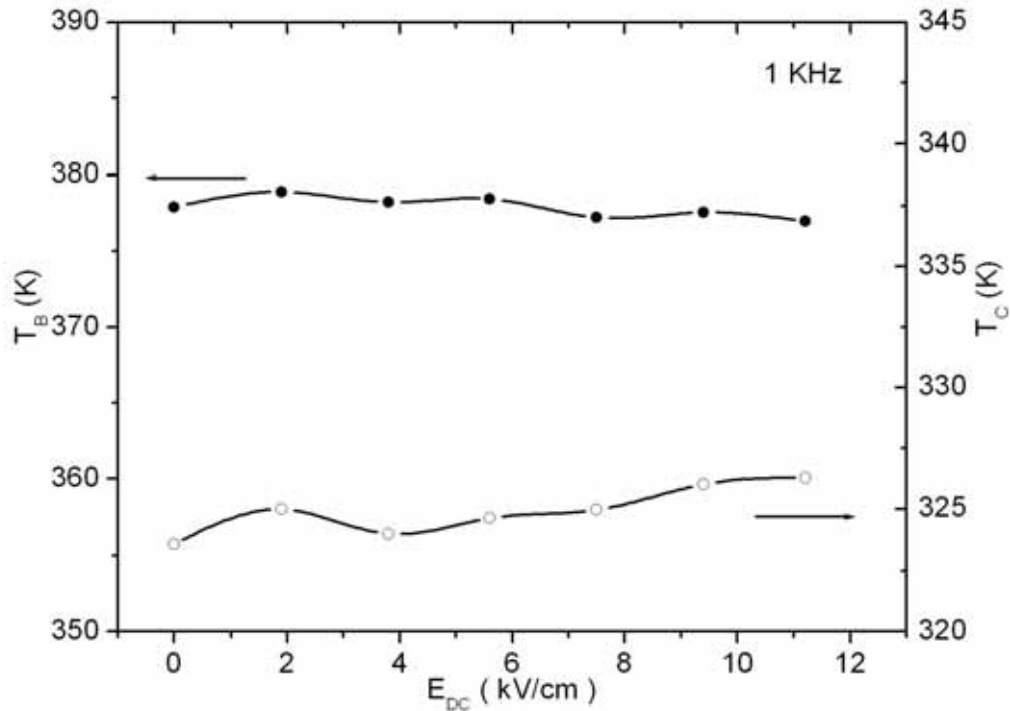


Figura 29: Temperatura de Burns e Temperatura de Curie encontrados a partir do ajuste de $1/\epsilon'$ versus $T - T_m$ em função do campo E_{DC} para 1kHz.

4.2.3 Estudo da difusividade com campo DC

O ajuste da dependência de $1/\epsilon' - 1/\epsilon'_m \propto (T - T_m)^2$ foi realizado em função do campo E_{DC} para 1 kHz segundo a relação de Kirillov. A figura 30 resume os valores obtidos para o parâmetro de difusividade com o campo E_{DC} . Observa-se que ao contrário do que acontece com o campo E_{AC} o parâmetro tem uma evolução significativa com o aumento do campo E_{DC} . O comportamento está diretamente ligado ao coeficiente angular da reta realizado no ajuste de $1/\epsilon' - 1/\epsilon'_m \propto (T - T_m)^2$. Fato consistente com os dados da figura 27a que resume

comportamento de ε'_m . O mesmo comportamento foi observado para outras frequências (10, 100 e 1000 kHz).

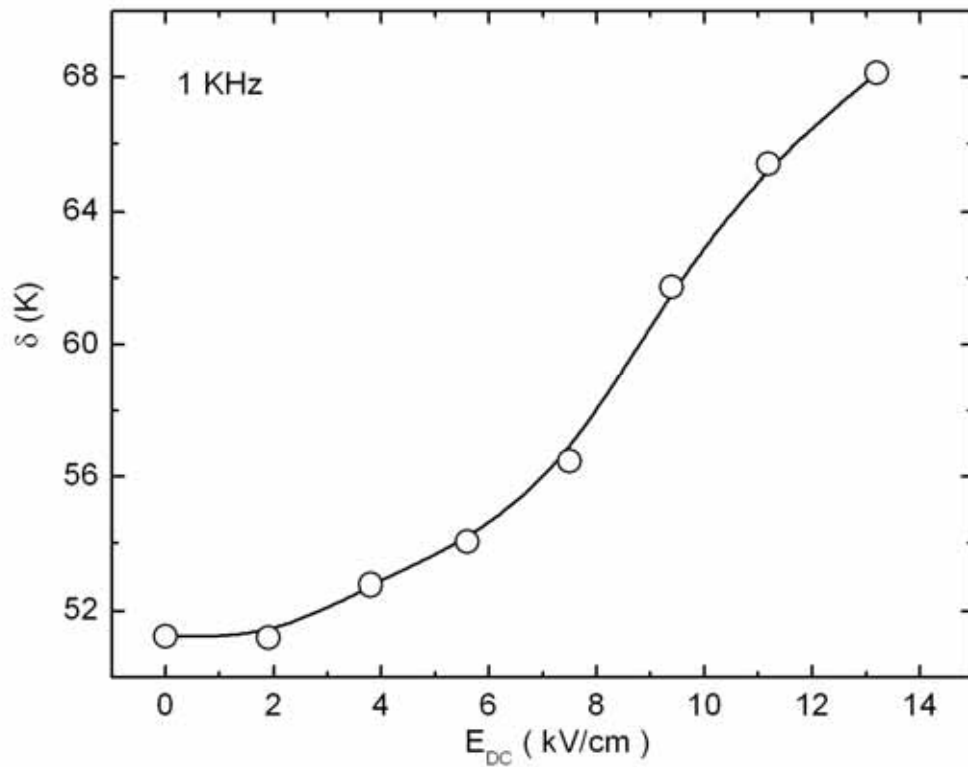


Figura 30: Parâmetro de difusividade obtido através do modelo de Kirillov em função do campo E_{DC} .

De modo comparativo foi realizado um estudo com a equação 16 para a transição de fase difusa com campo E_{DC} . A largura da transição pode ser avaliada com o valor do parâmetro Δ , observando os dados da tabela 6 observa-se que a largura da transição aumenta com o campo E_{DC} assim como observado na figura 30 com o modelo de Kirillov. O parâmetro γ varia de 1,78 para 2,04 do campo mínimo para o campo máximo respectivamente. A variação de γ indica que a transição passa de parcialmente difusa para totalmente difusa em 13,2 kV/cm.

Tabela 6: Parâmetros de difusividade em função do campo E_{DC} á 1 kHz.

E_{DC} (kV/cm)	Δ (K)	γ
0	69,17	1,78
1,9	69,79	1,78
3,8	71,77	1,79
5,6	74,31	1,80
7,5	80,77	1,89
9,4	89,35	1,94
11,2	96,06	2,04
13,2	102,63	2,14

4.2.4 Resposta dielétrica não linear DC

A figura 31 apresenta os resultados para a permissividade não linear, $\Delta\epsilon'_{DC} = \epsilon'(E_{DC}) - \epsilon'(0)$, para quatro frequências escolhidas. Como pode ser observado para um campo E_{DC} fixo o mínimo da permissividade não linear dielétrica diminui como o aumento da frequência, enquanto a correspondente temperatura de mínimo desloca para altas temperaturas caracterizando assim o comportamento relaxor descrito na figura 12.

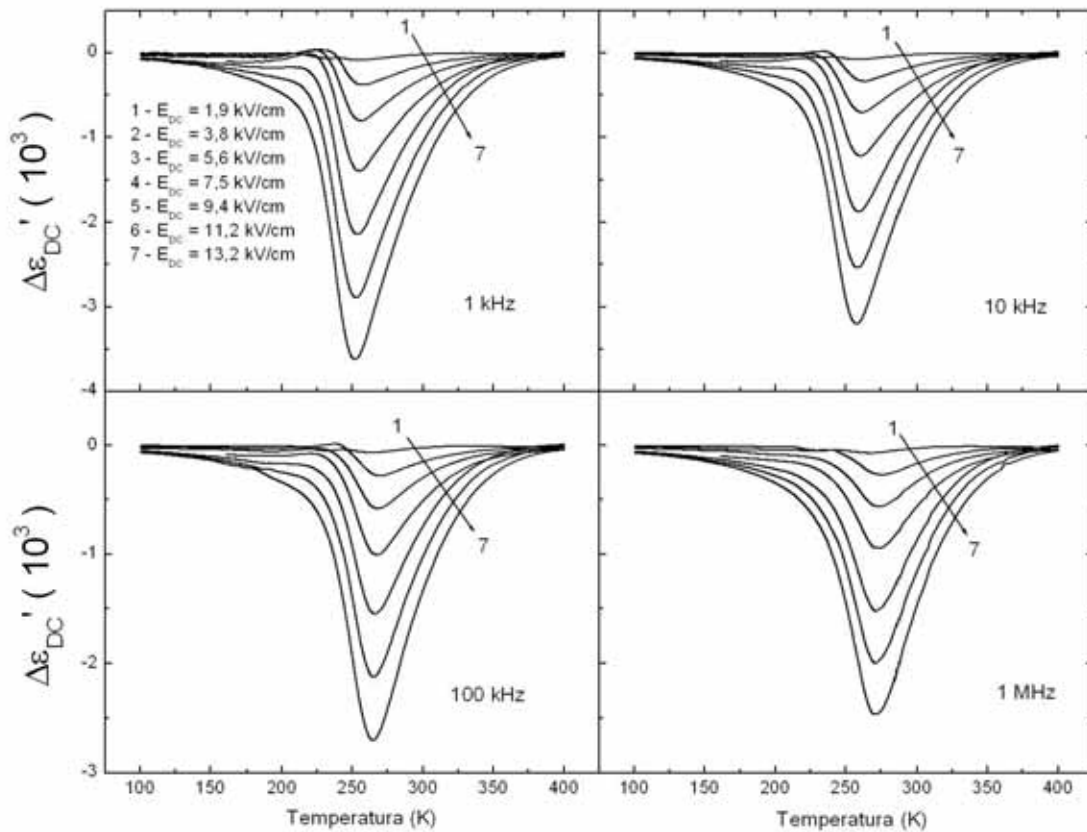


Figura 31: Dependência com temperatura da componente não linear da permissividade $\Delta\epsilon'_{DC}$.

Como observado para os resultados obtidos, uma descrição mais geral da resposta dielétrica não linear em ferroelétricos relaxores pode ser levada não somente pelo estudo da influência do campo AC de amplitude variável, mas também pela investigação da resposta dielétrica com aplicação de um campo E_{DC} superposto a um pequeno sinal de campo elétrico AC. Se somente um pequeno campo AC é aplicado, a resposta dielétrica esta poderá ser isotrópica porque as regiões polares são orientadas aleatoriamente no volume do grão. Considerando o efeito do campo elétrico DC que força as regiões polares a se reorientarem na direção paralela ao campo aplicado e promove uma “junção” de regiões vizinhas, resultando na diminuição da área total limitada. Então, se ambos os campos DC e pequenos campos elétricos AC são simultaneamente aplicados a permissividade será suprimida pelo campo

elétrico DC e informações mais detalhadas sobre a natureza do comportamento relaxor em ferroelétricos pode ser encontrada.

5 CONCLUSÃO

As propriedades dielétricas não lineares para cerâmica de PMN foram cuidadosamente estudadas em função da magnitude do campo elétrico AC e DC no intervalo de temperatura de 20-800K e frequência de 20 Hz-1 MHz. A permissividade não linear foi avaliada em conjunto com os ajustes realizados e comparados aos modelos decorrentes na literatura. O ajuste das curvas de $1/\epsilon' \propto (T - T_m)$ permitiram avaliar o estudo da temperatura de Curie e a temperatura de Burns em regimes de campos elétrico AC e DC para o PMN. O caráter da transição e fase difusa foi cuidadosamente analisado utilizando-se uma aproximação fenomenológica que permite ajustar as curvas de permissividade em função da temperatura independente da frequência analisada. Os ajustes realizados permitiram obter parâmetros que fornecem indicativos a respeito do caráter da transição de fase do material. A dependência da difusividade da transição foi avaliada em função do campo AC de amplitude variável assim como para o campo DC superposto a um pequeno campo de prova AC.

Os dados encontrados neste trabalho corroboram os resultados da literatura, visto a quantidade de trabalhos reportados em monocristais de PMN. Assim, este estudo vem a colaborar com a literatura á cerca das discussões realizadas quanto a diferença encontrada na resposta dielétrica em monocristais e cerâmicas.

REFERÊNCIAS

- ¹ VALASEK, J. Piezo-electric and allied phenomena in rochelle salt. *Physical review*, New york, v.17, p.475-481, 1921.
- ² LINES, M.E.; GLASS, A.M. *Principles and aplications of ferroelectrics and related materials*. Oxford: Clarendon Press, 1977.
- ³ JONA, F.; SHIRANE, G. *Ferroelectric crystals*. New York: Pergamon Press, 1962.
- ⁴ SAWYER, C.; TOWER, C. Rochelle Salt as a dielectric. *Physical Review*, New york, v.35, p.269-273, 1930.
- ⁵ KITTEL, C. *Introduction to solid state physics*. New York: Wiley, 1996.
- ⁶ RABE, K.M.; AHN, C.H.; TRISCONE, J.M. *Physics of ferroelectrics a modern perspective*. Berlim: Springer, 2007.
- ⁷ MERZ, W.J. The electric and optical behavior of BaTiO₃ single-domain crystals. *Physical Review*, New York, v.76, p.1221-1225, 1949.
- ⁸ BOKOV, A.A.; YE, Z.-G. Recent progress in relaxor ferroelectrics with perovskite structure. *Journal of Materials Science*, New York, v.41, p.31-52, 2006.
- ⁹ SMOLENSKII, G.; AGRANVSKAYA, A. Dielectric Polarization and losses of some complex compounds. *Soviet Physics-Technical Physics*, New York, v.3, p.1380-1382, 1958.
- ¹⁰ BOBNAR, V.; BERNARD J.; KOSEC M. Relaxorlike dielectric properties and history-dependent effects in the lead-free K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃-SrTiO₃ ceramic system. *Applied Physics Letters*, Melville, v.85, p.994-996, 2004.
- ¹¹ CROSS, L.E. Relaxor ferroelectrics. *Ferroelectrics*, Londres, v.76, p.241-267, 1987.
- ¹² BURNS, G.; DACOL, F. Cristalline ferroelectrics with glassy polarization behavior. *Physical Review B*, New York, v.28, p.2527-2530, 1983.
- ¹³ KIRILLOV, V.V.; ISUPOV, V.A. Relaxation polarization of PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃ (PMN) – A ferroelectric with a diffused phase transition. *Ferroelectrics*, Londres, v.5, p.3-9, 1973.
- ¹⁴ UCHINO, K.; NOMURA, S.; CROSS, L.E.; JANG, S.J. ; NEWNHAM, R.E. Electrostrictive effect in lead magnesium niobate single-crystals. *Journal Applied Physics*, Argonne, v.51, p.1142-1145, 1980.
- ¹⁵ SANTOS, I.A.; EIRAS, J.A. Phenomenogical description of the diffuse phase transition in ferroelectrics. *Journal Physics Condensed Matter*, Bristol, v.13, p.11733-11740, 2001.
- ¹⁶ SANTOS, I.A.; ARANTES V.L.; GARCIA, D.; EIRAS, J.A. Transição de fase difusa e propriedades dielétricas de cerâmicas ferroelétricas de (Pb,Ba)Nb₂O₆. *Materials Research*, São Carlos, v.5, p.13-19, 2002.
- ¹⁷ COURTENS E. Vogel-Fulcher scaling of the susceptibility in a mixed-crystal proton glass. *Physical Review Letters*, New York, v.52, p.69-72, 1984.

- ¹⁸ KUTNJAK, Z.; FILIPIC, C.; LEVSTIK, A.; PIRC, R. Glassy dynamics of $\text{Rb}_{0.40}(\text{ND}_4)_{0.60}\text{D}_2\text{PO}_4$. *Physical Review Letters*, New York, v.70, p.4015-4018, 1993.
- ¹⁹ COURTENS E. Scaling dielectric data on $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ structural glasses and their deuterated isomorphs. *Physical Review B*, New York, v.33, p.2975-2978, 1986.
- ²⁰ KUTNJAK, Z.; PIRC, R.; LEVSTIK, A.; LEVSTIK, I.; FILIPIC, C., BLINC, R.; KIND, R. Observation of the freezing line in a deuteron glass. *Physical Review B*, New York, v.50, p.12421-12428, 1994.
- ²¹ VOGEL, H. The temperature dependence law of the viscosity of fluids. *Physikalische Zeitschrift*, Berlim, v.22, p.645-646, 1921.
- ²² VIEHLAND, E.; JANG, S.J.; CROSS, L.E.; WUTTIG, M. Freezing of the polarization fluctuations in lead magnesium niobate relaxors. *Journal Applied Physics*, Argonne, v.68, p.2916-2921, 1990.
- ²³ BINDER, K.; YOUNG, A.P. Spin glasses: experimental facts, theoretical concepts, and open questions. *Reviews of Modern Physics*, New York, v.58, p.801-976, 1986.
- ²⁴ VIEHLAND, D., JANG, S.J., CROSS, L.E. ; WUTTIG, M. Local polar configurations in lead magnesium niobate relaxors. *Journal of Applied Physics*, Argonne, v.69, p.414-419, 1991.
- ²⁵ MAGLIONE, M.; HOCHLI, U.T.; JOFFRIN J. Dipolar glass state in $\text{K}_{1-x}\text{Na}_x\text{TaO}_3$. *Physical Review Letters*, New York, v.57, p.436-439, 1986.
- ²⁶ TAGANTSEV, A.K.; GLAZOUNOV, A.E.. Does freezing in $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ relaxor manifest itself in nonlinear dielectric susceptibility?. *Applied Physics Letters*, Melville, v.74, p.1910-1912, 1999.
- ²⁷ TAGANTSEV, A.K.; GLAZOUNOV, A.E. Dielectric non-linearity and the nature of polarization response of pmn relaxor ferroelectric. *Journal of the Korean Physical Society*, Seoul, v.32, p.S951-S954, 1998.
- ²⁸ TAGANTSEV, A.K.; GLAZOUNOV, A.E. Mechanism of polarization response and dielectric non-linearity of $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ relaxor ferroelectric. *Phase Transitions*, Londres, v.65, p.117-139, 1998.
- ²⁹ FILIP, C.; LEVSTIK, A.; KUTNJAK, Z. Analytical behavior of dielectric nonlinearity in $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ relaxor ferroelectric. *Ferroelectrics*, Londres, v.257, p.63-68, 2001.
- ³⁰ TAGANTSEV, A.K.; GLAZOUNOV, A.E. Mechanism of polarization response in the ergodic phase of a relaxor ferroelectric. *Physical Review B*, New York, v.57, p.18-21, 1998.
- ³¹ REIS, R.N. *Síntese de cerâmicas ferroelétricas de PMN e PMN-PT livres de fases pirocloro*. 2005, 81 f. Dissertação de mestrado(Mestrado em Ciência dos Materiais), Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2005.
- ³² YOUNG, R.A.; SAKTHIVEL, A.; MOSS, T.S.; PAIVA-SANTOS, C.O.J. DBWS-9411 - an upgrade of the DBWS*. programs for Rietveld refinement with PC and mainframe computers. *Journal of Applied Crystallography*, Düsseldorf, v.28, p.366-367, 1995.
- ³³ SWARTZ, S. L.; SHROUT, T. R. Fabrication of perovskite lead magnesium niobate. *Materials Research Bulletin*, New Jersey, v.17, p.1245-1250, 1982.

- ³⁴ GUARANY, C.A.; REIS, R.N.; ARAÚJO, E.B.; MENEZES, C.T.; SOUZA FILHO, A.G.; SASAKI, J.M.; MENDES FILHO, J. Preparation of pyrochlore-free PMN by an alternative chemical method. *Ferroelectrics*, Londres, v.334, 423-431, 2006.
- ³⁵ BIDAULT, O.; LICHERON, M.; HUSSON, E.; MORELL, A. The onset of an electric field-induced ferroelectric-like phase in the perovskite $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$. *Journal Physics Condensed Matter*, Bristol, v.8, p.8017-8026, 1996.
- ³⁶ GLAZOUNOV, A.E.; TAGANTSEV, A.K. Direct evidence for Vögel–Fulcher freezing in relaxor ferroelectrics. *Applied Physics Letters*, Melville, v.73, p.856-858, 1998.
- ³⁷ LEVSTIK, A.; KUTNJAK, Z.; FILIPIC, C.; PIRC, R. Glassy freezing in relaxor ferroelectric lead magnesium niobate. *Physical Review B*, New York, v.57, p.11204-11211, 1998.
- ³⁸ GLAZOUNOV, A.E.; TAGANTSEV, A.K.; BELL, A.J. Evidence for domain-type dynamics in the ergodic phase of the $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ relaxor ferroelectric. *Physical Review B*, New York, v.53, p.11281-11284, 1996.
- ³⁹ ZHANG, Y.; TIAN, J.; LI, L.; GUI, Z. Influences of d.c. and a.c. fields on the dielectric properties of relaxor ferroelectric ceramics. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, London, v.11, p.347-350, 2000.
- ⁴⁰ COLLA, E.V.; GUPTA, S.M.; VIEHLAND, D. Alternating current field effect on the freezing temperature of relaxor ferroelectrics. *Journal of Applied Physics*, Argonne, v.85, p.362-367, 1999.
- ⁴¹ VIEHLAND, D.; JANG, S.J.; CROSS, L.E.; WUTTIG, M. Deviation from Curie-Weiss behavior in relaxor ferroelectrics. *Physical Review B*, New York, v.46, p.8003-8006, 1992.
- ⁴² GLAZOUNOV, A.E.; BELL, A.J.; TAGANTSEV, A.K. Relaxors as superparaelectrics with distributions of the local transition temperature. *Journal Physics Condensed Matter*, Bristol, v.7, p.4145-4168, 1995.
- ⁴³ PIRC, R.; BLINC, R. Spherical random-bond–random-field model of relaxor ferroelectrics. *Physical Review B*, New York, v.60, p.13470-13478, 1999.
- ⁴⁴ GLAZOUNOV, A.E.; TAGANTSEV, A.K. Comparison of DC and AC field effects on dielectrics properties of lead magnesium niobate relaxor: study of single crystals and ceramics. *Ferroelectrics*, Londres, v.201, p.305-315, 1997.
- ⁴⁵ GUERRA, J.L.S.; MENDES, R.G.; EIRAS, J.A.; SANTOS, I.A.; ARAÚJO, E.B. Investigation of nonlinear dielectric properties in $\text{Sr}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{Nb}_2\text{O}_6$ relaxor ferroelectric thin films. *Journal Applied Physics*, Argonne, v.103, p.141021-141028, 2008.
- ⁴⁶ HAN, J.; CAO, W. Electric field effects on the phase transitions in [001]-oriented $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$ single crystals with compositions near the morphotropic phase boundary. *Physical Review B*, New York, v.68, p.134102, 2003.
- ⁴⁷ GUI, H.; GU, B.L.; ZHANG, X.W. Distribution of relaxation times in perovskite-type relaxor ferroelectrics. *Journal Applied Physics*, Argonne, v.78, p.1934-, 1995.

APÊNDICE A – Impedância do circuito RLC

Uma generalização da Lei de Kirchhoff permite observar que não apenas resistores mas também capacitores e indutores devem ser incluídos como elementos de um circuito. Cada elemento destes tem uma diferença de potencial entre os seus terminais, que deve ser incluída na lei das malhas de Kirchhoff. Assim para um circuito RLC têm-se:

$$V(t) = RI + L \frac{dI}{dt} + \frac{\int_{t_0}^t I dt}{C} \quad \text{A1}$$

Supondo um potencial que varia no tempo de forma que $V(t) = V_0 e^{i\omega t}$ seja aplicado a um circuito RLC o material responde com uma corrente na forma $I(t) = I_0 e^{(i\omega t + \phi)}$ onde ϕ é ângulo de fase entre a tensão aplicada e a corrente elétrica. Derivando a relação A1 com relação ao tempo e substituindo as respectivas derivadas nesta relação encontra-se que:

$$V_0 e^{i\omega t} = \left[R + i\omega L + \frac{1}{(i\omega C)} \right] I_0 e^{(i\omega t + \phi)} \quad \text{A2}$$

Ou simplesmente:

$$V_0 e^{i\omega t} = Z \cdot I_0 e^{(i\omega t + \phi)} \quad \text{A3}$$

A relação A3 ilustra a dependência da impedância (Z) de um circuito RLC que possui uma parte real ou resistiva (R) e a parte imaginária ou a reatância. Onde a reatância se divide em reatância indutiva $\chi_L = \nu \cdot L$, e uma reatância capacitiva $\chi_c = -(1/\nu \cdot C)$.

Tomando um circuito sem a presença de um indutor a impedância do circuito será dada apenas pela reatância capacitiva, então:

$$Z = \frac{1}{i\nu C} \quad \text{A4}$$

Portanto o calculo de parâmetros mensuráveis pode ser obtido através da equação A4 para um capacitor de placas planas e paralelas a capacitância pode ser expressa por:

$$C = \epsilon_0 \frac{A}{d} \quad \text{A5}$$

onde A é a área do eletrodo, ϵ_0 é a permissividade dielétrica no vácuo e d é a distância entre as placas em um capacitor. A introdução de um dielétrico entre as placas de um capacitor causa uma mudança na capacitância para $C = \epsilon C_0$, assim substituindo a relação A5 em A4 obtêm-se:

$$Z = \frac{d}{i\epsilon_0 \epsilon A \nu} \quad \text{A6}$$

A relação A6 resume a relação entre a impedância do circuito e a permissividade do material ($\epsilon = \epsilon' + i\epsilon''$) que pode ser rearranjada em termos da admitância ($y = 1/Z$) que possui componente real e imaginária ($y = G + iB$):

$$\varepsilon = \frac{-idy}{\varepsilon_0 A \nu} \quad \text{A7}$$

Separando a parte real e imaginária da equação A7 em termos da susceptância (G) e da condutância (B) obtêm-se:

$$\varepsilon' = \frac{d \cdot B}{\varepsilon_0 A \nu} \quad \text{A8}$$

$$\varepsilon'' = \frac{d \cdot G}{\varepsilon_0 A \nu}$$

Como era de se esperar a parte imaginária da permissividade é associada com a condutância do material e, portanto este ligado a processos dissipativos que ocorrem no material. Deste modo as equações resumidas em A8 fornecem as medidas de admitância fornecem informações a respeito da permissividade do material.