

## Características Estruturais, Microestruturais, Dielétricas e Piroelétricas de Cerâmicas de $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ Forjadas a Quente

*Michel Venet\**, *Aline Vendramini*, *Ivair Aparecido Santos*,  
*José Antonio Eiras*, *Ducinei Garcia*

*Departamento de Física, Universidade Federal de São Carlos,*  
*Grupo de Cerâmicas Ferroelétricas*  
*Rod. Washington Luiz, km 235, C.P. 676, 13565905 São Carlos - SP, Brasil*

Received: January 29, 2003; Revised: July 25, 2003

The texturing process and the characterization of textured  $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  ( $x = 0.5$ ;  $x = 0.6$ ) ferroelectric ceramics were investigated. The ceramic bodies were fabricated through two stage sintering. The first and second stage consisted in conventional firing and hot forging of the ceramic bodies, respectively, both at oxygen atmosphere. The forged ceramics achieved high densification level although showing abnormal grain growth. X-ray diffraction, dielectric and pyroelectric analysis showed that is possible to obtain preferential orientation of the [001] crystallographic planes due to grain arrangement during hot forging. Consequently, the investigated properties for this textured material were strongly dependent on the measurement direction. On the other hand, high room temperature pyroelectric coefficients, of the same order of that obtained for single crystals of same composition, were observed.

**Keywords:** *ferroelectric ceramics, texturing, hot pressed, forging*

### 1. Introdução

No ano 1960, Francombe<sup>1</sup> apresentou o sistema  $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  (SBNx/1-x) como sendo ferroelétrico. Este sistema representa uma solução sólida com  $0,25 < x < 0,75$  e estrutura tungstênio bronze tetragonal (TBT) à temperatura ambiente. A cela unitária desta estrutura apresenta fórmula  $[(A_1)_2(A_2)_4C_4][(B_1)_2(B_2)_8]O_{30}$  e consiste em 10 octaedros de oxigênio arranjados de tal maneira que formam três tipos de sítios intersticiais, A1, A2 e C<sup>2,3</sup>. No sistema SBN, os sítios B1 e B2 que encontram-se no interior dos octaedros, são ocupados exclusivamente por íons Nb. Os sítios A2 são ocupados indistintamente pelos cátions  $\text{Ba}^{2+}$  e  $\text{Sr}^{2+}$ , os sítios A1 pelos íons  $\text{Sr}^{2+}$  e os sítios C ficam desocupados<sup>3</sup>.

A origem da ferroeletricidade no SBN deve-se ao deslocamento dos cátions que ocupam os sítios A e B em relação ao centro de cargas negativas (íons oxigênio), formando desta maneira um momento de dipolo elétrico quando ocorre a transição da fase tetragonal centrossimétrica 4/mmm para a fase tetragonal 4 mm (ferroelétrica), durante o resfriamento. Como os cátions deslocam-se somente ao lon-

go do eixo c, o dipolo forma-se nesta direção<sup>2</sup>. Portanto, a polarização espontânea aparece ao longo da direção [001] e a resposta das propriedades dielétricas e piroelétricas, em monocristais de SBN, revela uma forte anisotropia entre as direções c e a (ou b)<sup>4</sup>. Devido a estas características ímpares, monocristais de SBN com corte [001] são aplicados em diversos dispositivos tais como detectores piroelétricos, dispositivos eletro-ópticos e fotorefrativos, guias de ondas, entre outras<sup>5-7</sup>. A aplicação tecnológica de cerâmicas de SBN, contudo é limitada.

Embora o método de obtenção de materiais cerâmicos apresente vantagens quando comparado com o processo de obtenção de monocristais (devido a seu menor custo de produção e facilidade no controle de formas e tamanhos), existem certas dificuldades para se obter cerâmicas de SBN com propriedades otimizadas. Em rotas de processamento cerâmico convencional, observa-se a ocorrência de crescimento anormal de grãos, macro- e micro-trincas, presença de fases espúrias e baixas taxas de densificação<sup>8-14</sup>.

Estudos sobre o mecanismo de formação da fase SBN

\*e-mail: venet74@df.ufscar.br

Trabalho apresentado no XV CBECIMAT, Natal - RN, Novembro de 2002.

em corpos cerâmicos<sup>8</sup> revelaram que a energia de formação deste sistema incrementa-se com o aumento da concentração de estrôncio. Ou seja, cerâmicas de SBN com razão Sr/Ba > 1 necessitam ser calcinadas em temperaturas superiores a 1200 °C para que a reação se complete e um material monofásico seja obtido. Pesquisas relacionadas à densificação de cerâmicas ferroelétricas de SBN têm demonstrado que a densidade relativa aumenta com a temperatura de sinterização, até chegar à saturação (com valores próximos a 98%) em temperaturas próximas a 1350 °C<sup>9</sup>. O tipo de atmosfera durante a sinterização também pode afetar fortemente o processo de densificação de cerâmicas de SBN<sup>10</sup>. É possível atingir-se densidades relativas de ~99% em menos de 30 min a 1300 °C, quando atmosfera de oxigênio é utilizada.

Quanto ao crescimento anormal de grãos, geralmente observa-se a formação de uma microestrutura bimodal que consiste em uma distribuição com pequenos grãos de tamanho compreendido entre 1 e 10 µm e outra com grãos longos que podem atingir comprimentos de até 1 mm<sup>11-14</sup>. Esta microestrutura irregular também é acompanhada pela formação de poros no interior dos grãos, afetando de forma considerável a densificação das amostras<sup>14</sup>. Como resultado das tensões mecânicas na fronteira entre grãos de tamanhos muito diferentes, macro e micro-trincas são geradas durante o processo de sinterização<sup>13,14</sup>.

Lee e colaboradores<sup>12</sup> observaram que, na sinterização convencional do sistema SBN, ocorre formação de fase líquida em torno de 1260 °C, associadas às fases não reagidas ricas em nióbio. Esses autores sugerem que, nas áreas molhadas pelo líquido, ocorre crescimento anormal de grãos e, por conseqüência, a formação da estrutura bimodal. Para contornar tal problema, propuseram a utilização de dois estágios de sinterização. Durante o primeiro estágio (sugerido a ser realizado a 1250 °C) ocorreria a homogeneização das fases presentes impedindo a formação da fase líquida em um segundo estágio. Este último, por sua vez, deve ser feito entre 1350 e 1400 °C, pois em temperaturas superiores a 1400 °C, fases líquidas de alta temperatura também favoreceriam crescimento anormal de grãos.

Embora o processamento por duplo estágio de sinterização pareça resolver as questões associadas à obtenção de uma microestrutura otimizada, a perda da forte anisotropia das propriedades dielétricas e ferroelétricas do sistema SBN, por causa do padrão de orientação aleatória de grãos, coloca às cerâmicas em desvantagem em relação aos monocristais.

Vários pesquisadores têm usado diferentes técnicas para a obtenção de cerâmicas texturizadas (com grãos orientados preferencialmente em alguma direção), em sistemas como: alumina<sup>15</sup>, mulita<sup>16</sup>, Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub><sup>17</sup>, Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub><sup>18</sup>, entre outros. Contudo, são poucos os trabalhos na literatura

que abordam a temática de texturização de cerâmicas de SBN. Nagata e colaboradores<sup>19</sup>, utilizando prensagem uniaxial a quente, conseguiram obter amostras de SBN50/50 parcialmente texturizadas, as quais apresentaram anisotropia na resposta dielétrica de 1,5 vez entre as direções paralela e perpendicular à direção de prensagem. Recentemente, Duran e colaboradores<sup>20</sup> conseguiram obter filmes espessos de Sr<sub>0,53</sub>Ba<sub>0,47</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (SBN53/47) com alto nível de texturização, mediante a técnica TGG (Template Grain Growth) utilizando sementes monocristalinas de KSr<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>15</sub> (KSN) em amostras obtidas por colagem de fita. Além disso, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foi adicionado ao sistema para favorecer a formação de grãos com forma alongada. A existência de uma fase não-ferroelétrica contendo vanádio no contorno de grãos e a presença de KSN, aparentemente, alteraram as propriedades macroscópicas do material. A constante dielétrica, embora com valores altos quando comparados aos de cerâmicas sinterizadas convencionalmente, poderia ser maior para cerâmicas de SBN puro com o mesmo grau de texturização.

Levando-se em consideração todos os aspectos anteriores, este trabalho objetivou a obtenção de cerâmicas ferroelétricas texturizadas de niobato de estrôncio e bário através de forjamento uniaxial a quente, sem o uso de sementes ou aditivos, com vistas a maximizar a resposta de suas propriedades dielétricas e piroelétricas, explorando assim a forte anisotropia intrínseca deste material. Para melhor controle microestrutural utilizou-se um método de sinterização por dois estágios, similar àquele proposto por Lee e colaboradores<sup>12</sup>.

## 2. Experimental

Os pós de Sr<sub>x</sub>Ba<sub>1-x</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, com x = 0,50 e 0,60 foram preparados pelo método convencional de mistura de óxidos. Os reagentes de partida, SrCO<sub>3</sub>, BaCO<sub>3</sub> e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (todos pureza analítica), foram misturados em um frasco de polietileno contendo álcool isopropílico e cilindros de zircônia estabilizada, durante 24 h. Após a secagem, os pós foram calcinados a 1200 °C. Os pós foram conformados a frio em forma de cilindros utilizando-se uma matriz de aço em uma prensa uniaxial com uma pressão de 250 MPa. Compactação isostática (120 MPa) também foi realizada para corrigir efeitos das paredes do molde<sup>21</sup>. A seguir, os compactados foram sinterizados usando-se dois estágios de sinterização. O primeiro estágio ou pré-sinterização, rotulado PS, foi efetuado em forno convencional, à temperatura de 1250 °C por 4 h. O segundo estágio foi efetuado através de forjamento a quente (FQ) a 1350 °C/3 h, utilizando uma prensa uniaxial a quente Thermal Inc. (modelo HP22-0614-SC). Ambas etapas foram realizadas em atmosfera de oxigênio. Sinterização convencional (SC), também foi realizada para fins de comparação. Das cerâmicas forjadas a quente foram extraídas amostras para serem medidas nas direções paralela (//) e perpendicular (⊥) à direção de forjamento,

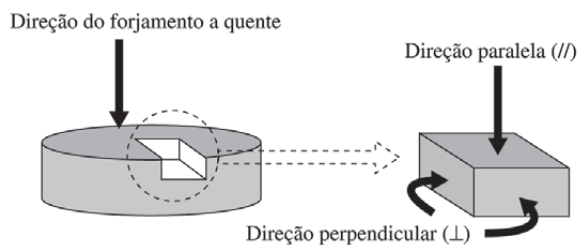
como exemplificado na Fig. 1. Nas amostras destinadas às medidas dielétricas e piroelétricas, eletrodos de ouro foram depositados utilizando-se a técnica de “sputtering”.

As amostras do pó calcinado e do material sinterizado foram submetidas a análise por difração de raios-X, a temperatura ambiente. Para isto foi utilizado um difratômetro Rigaku Rotaflex RU200B, com radiação  $CuK_{\alpha}$ . A partir dos difratogramas, identificou-se a fase presente nos materiais e realizou-se a respectiva indexação dos picos. Os parâmetros de rede foram calculados utilizando-se um programa computacional baseado no método dos mínimos quadrados. A partir do volume da cela unitária e do peso molecular foi possível calcular a densidade teórica do material. Também de informação extraída dos difratogramas, calculou-se o fator de Lotgering<sup>22</sup>, para quantificar o nível de texturização alcançado. A densidade aparente das cerâmicas foi obtida pelo método de Arquimedes utilizando água destilada como líquido de imersão.

Utilizamos a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para observar a microestrutura das cerâmicas e, assim, ter-se um resultado qualitativo tanto da densificação do material, quanto da texturização atingida. O equipamento utilizado foi do tipo Jeol 5400 LV. Também, foi realizada análise de espectroscopia por dispersão de energia de raios-X, utilizando-se um microscópio ZEISS BSM 960 com um link QX 2000, para determinar a composição final das cerâmicas. Esta caracterização mostrou que a composição final para todas as cerâmicas sinterizadas foi com Sr/Ba  $\approx$  63/37 e Sr/Ba  $\approx$  53/47, para as cerâmicas com fórmulas iniciais  $Sr_{0,60}Ba_{0,40}Nb_2O_6$  e  $Sr_{0,50}Ba_{0,50}Nb_2O_6$ , respectivamente, a partir deste resultado serão denominadas SBN63/37 e SBN53/47.

Utilizando-se um sistema criogênico APD (modelo Si410NN) e um analisador de impedância Hewlett Packard-4194A, interfaceado a um computador, foi possível obter a dependência da permissividade elétrica e as perdas dielétricas em função da temperatura (entre 15 e 440 K), durante o resfriamento com taxa de 2 K/min.

A corrente piroelétrica foi medida utilizando o método



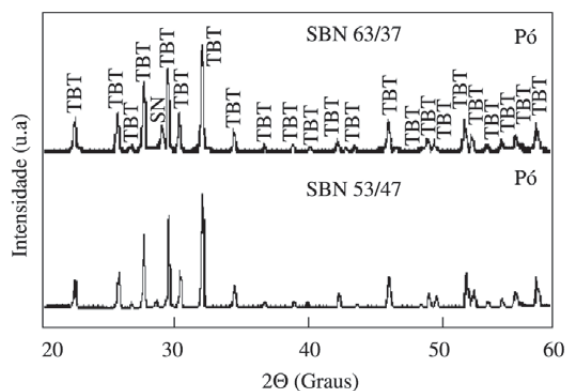
**Figura 1.** Cortes nas cerâmicas de SBN forjadas a quente.

de integração das cargas, com um eletrômetro programável KEITHLEY 617. As amostras foram submetidas a diferentes condições de polarização para se determinar a temperatura e o tempo ótimos, ou seja, que resultasse na máxima corrente de resposta. Tal otimização resultou na aplicação de um campo elétrico de 20 kV/cm durante o esfriamento da cerâmica, com patamares de 30 min nas temperaturas 50 K acima e 30 K abaixo da temperatura do máximo de permissividade, até chegar-se à temperatura de 15 K. Nesta temperatura, as cerâmicas foram curto-circuitadas por 5 min, para evitar-se correntes devido a cargas espaciais, e então, aquecidas em taxa constante (6 K/min), medindo-se a corrente até passar-se à temperatura de transição ferro-paraelétrica. A partir dos valores da taxa de temperatura, da corrente piroelétrica e da área da amostra, calculou-se o coeficiente piroelétrico em função da temperatura<sup>23</sup>.

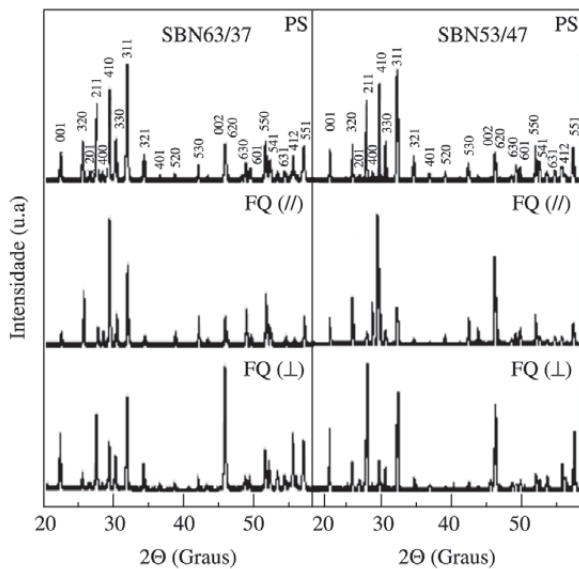
### 3. Resultados e Discussão

Na Fig. 2 são apresentados os padrões de difração de raios-X dos pós calcinados. Observa-se que, para o caso do material SBN63/37, o pó calcinado a 1200 °C durante 3 h apresenta mistura das fases SBN (com estrutura tungstênio bronze tetragonal) e  $SrNb_2O_6$  (SN). No caso do SBN53/47, calcinado sobre as mesmas condições, obteve-se pó monofásico.

Os padrões de difração de raios-X das cerâmicas de SBN após o primeiro (PS) e segundo estágio de sinterização (FQ) podem ser observados na Fig. 3. Observa-se que durante o processo de pré-sinterização ocorre a completa absorção da fase SN da composição SBN63/37, tornando a mesma monofásica. Em ambas composições, pode-se perceber uma mudança na intensidade relativa dos picos das amostras forjadas a quente (FQ) em relação à intensidade dos picos de



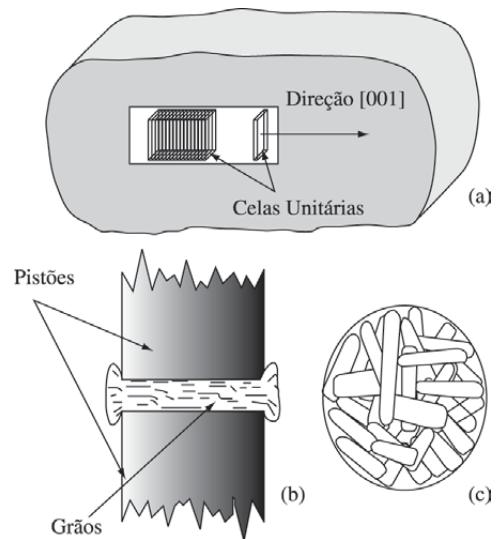
**Figura 2.** Padrões de difração de raios-X dos pós calcinados de SBN. TBT- fase SBN com estrutura tungstênio-bronze e simetria tetragonal; SN- fase de niobato de estrôncio.



**Figura 3.** Padrões de difração de raios-X de cerâmicas de SBN após o primeiro (PS) e segundo estágio de sinterização (FQ (//) ou FQ(⊥)).

amostras pré-sinterizadas (PS). Observa-se também, um aumento da intensidade das reflexões dos planos [001] nas amostras medidas na direção perpendicular (FQ ⊥), e diminuição destes planos nas medidas na direção paralela (FQ //) à direção de prensagem. Sabe-se que cerâmicas de SBN apresentam grãos alongados com hábito de crescimento na direção cristalográfica [001]<sup>24</sup>. Quando uma pressão é aplicada durante a sinterização, ocorrendo forjamento, os grãos são obrigados a se orientar e/ou crescer ao longo de direções perpendiculares à direção da pressão, como representado na Fig. 4. Desta maneira cerâmicas de SBN forjadas a quente apresentam maior quantidade de planos [001] em direções perpendiculares ao forjamento do que cerâmicas sinterizadas de forma convencional. O resultado obtido do cálculo do fator de Lotgering<sup>22</sup> mostrou, como esperado, que o maior grau de texturização foi atingido pelos planos [001] (aproximadamente 14% em ambas composições) na direção perpendicular à direção do forjamento.

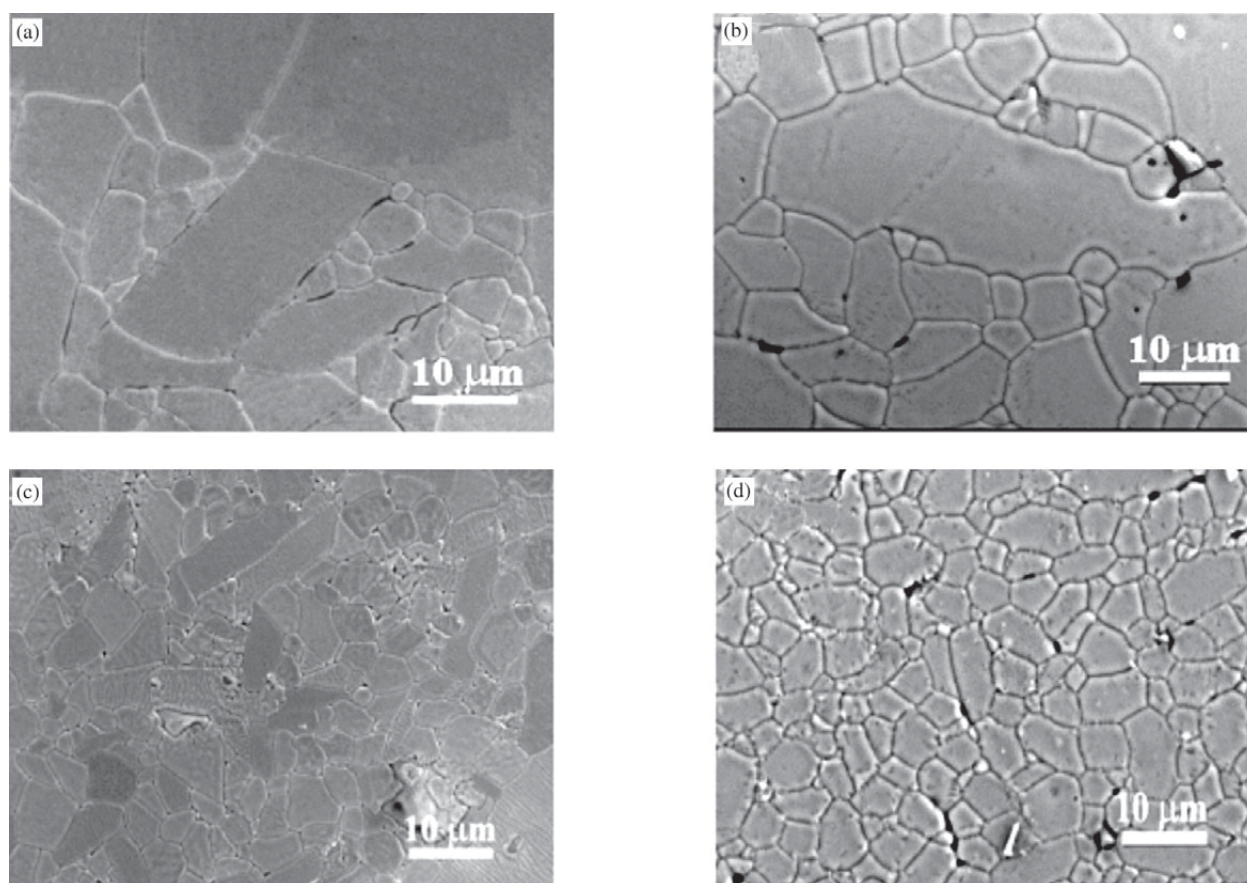
O cálculo da densidade relativa das cerâmicas de SBN relevou que cerâmicas forjadas a quente apresentam alto grau de densificação (~99%). A alta densidade é atribuída às microestruturas livres de poros que estas apresentam, como podem ser observadas nas Figs. 5a e 5b. De fato, a pressão aplicada durante a sinterização contribui à compactação do material. As cerâmicas pré-sinterizadas (PS) atingiram valores de densidade relativa de 94% independente da composição e não apresentam crescimento anormal de grãos. Por outro lado, uma microestrutura bimodal



**Figura 4.** a) Representação do grão de uma cerâmica de SBN, cujo hábito de crescimento se dá ao longo da direção cristalográfica [001]; b) processo de texturização de cerâmicas usando forjamento a quente; c) arranjo e/ou crescimento dos grãos alongados nos planos perpendiculares à direção de forjamento, porém em direções aleatórias nestes planos.

pode ser observada em cerâmicas forjadas a quente, encontrando-se uma distribuição de grãos com tamanhos de ~ 5 μm e outra que apresenta grãos que podem atingir 40 μm, no caso da composição SBN63/37, e até 100 μm na composição SBN53/47. Como discutido na introdução, em condições de sinterização sem pressão (sinterização convencional) em temperaturas superiores a 1400 °C<sup>12</sup>, fases líquidas podem ocorrer. Então, a energia subministrada ao material através da pressão aplicada durante o processo de sinterização pode estar favorecendo a formação destas fases líquidas no contorno de grãos, já em 1350 °C, promovendo o crescimento anormal de grãos. Ou seja, a pressão diminui a temperatura de formação das fases líquidas de alta temperatura do sistema cerâmico SBN. Isto pode ser confirmado através da observação das microestruturas de cerâmicas SBN53/47 e SBN63/37 sinterizadas convencionalmente no segundo estágio (denominadas SC) apresentadas nas Figs. 5c e 5d, respectivamente. Vê-se que com a ausência de pressão na temperatura de sinterização de 1350 °C não há a promoção do crescimento anormal de grãos.

A partir da micrografia de fratura de cerâmicas forjadas a quente na direção ⊥, mostrada na Fig. 6 para o caso de SBN63/37, pode-se confirmar o arranjo preferencial de grãos em planos perpendiculares à direção de forjamento, como observado na análise por difração de raios-X. Os grãos, con-



**Figura 5.** Microestrutura das superfícies polidas e atacadas termicamente das cerâmicas sinterizadas no segundo estágio em 1350 °C, de a) SBN53/47 HF ( $\perp$ ); b) SBN63/37 HF ( $\perp$ ); c) SBN53/47 (SC); d) SBN63/37 (SC) (SC- sinterização convencional).

**Tabela 1.** Fator de *Lotgering* F, das famílias de planos perpendiculares aos planos [001] entre  $20^\circ < 2\theta < 60^\circ$ , em cerâmicas de SBN FQ ( $\parallel$ ).

hkl	320	100	410	330	520	530	620	630	550	740	total
F ( $\parallel$ ) (SBN 63/37)	0,03	0,02	0,08	0,00	0,01	0,02	0,01	0,03	0,03	0,01	0,24
F ( $\parallel$ ) (SBN 53/47)	0,02	0,08	0,08	-0,03	0,00	0,01	0,08	0,00	-0,01	0,00	0,23

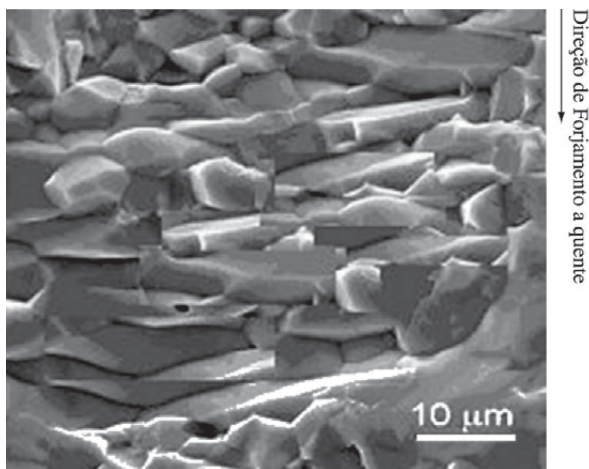
tudo, orientam-se aleatoriamente nestes planos como representado na Fig. 4c. Portanto, o fator de *Lotgering* calculado em uma direção perpendicular específica não representa efetivamente a texturização obtida nestas cerâmicas de SBN. Uma estimativa correta da texturização atingida, seria então, a soma dos fatores de *Lotgering* (F), das famílias de planos perpendiculares aos planos [001] na amostra com direção paralela ao forjamento (FQ ( $\parallel$ )). A Tabela 1 apresenta os valores de  $F_{hkl}$  para as cerâmicas de SBN FQ ( $\parallel$ ). Observa-se que, de acordo com esta estimativa, cerâmicas de SBN forjadas a quente tem uma quantidade de planos

[001] maior em direções perpendiculares ao forjamento (aproximadamente 24% a mais) do que naquelas sinterizadas de forma convencional.

A Fig. 7 ilustra a permissividade elétrica e as perdas dielétricas em função da temperatura para as cerâmicas de SBN forjadas a quente. Observa-se que similarmente aos monocristais deste material<sup>4</sup>, as cerâmicas de SBN forjadas a quente apresentam anisotropia nestas propriedades quando medidas nas direções paralela e perpendicular ao forjamento. A máxima permissividade ( $\epsilon'_m$ ) apresenta um fator de anisotropia  $\epsilon'_m(\perp)/\epsilon'_m(\parallel) \approx 3$ . Este é o maior valor

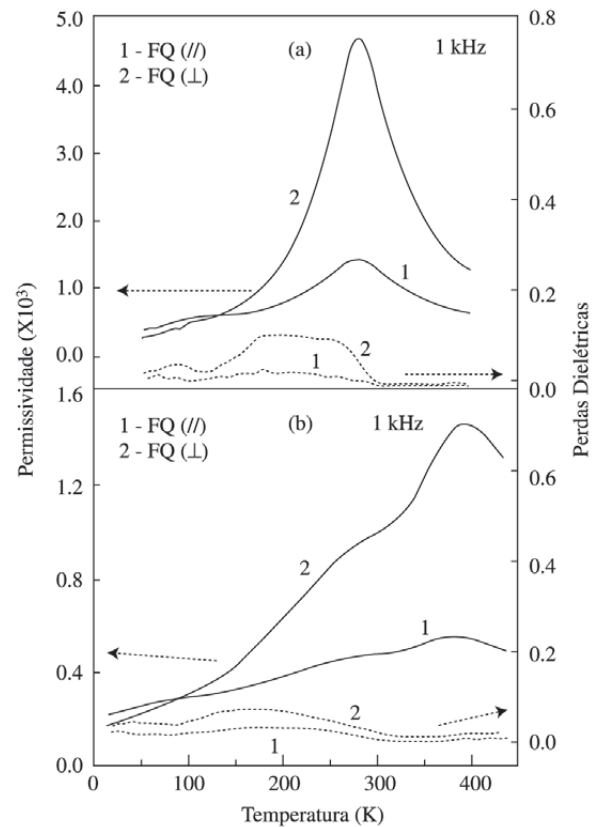
até então publicado para corpos cerâmicos de SBN, sendo aproximadamente o dobro do valor obtido por Nagata e colaboradores<sup>19</sup> em cerâmicas de SBN50/50 prensadas uniaxialmente a quente. A anomalia observada na composição SBN53/47, próximo à temperatura de 280 K, pode ter sua origem em contribuições individuais e independentes das distribuições de tamanhos de grãos à permissividade do material. Kanata e colaboradores<sup>25</sup>, em cerâmicas de BaTiO<sub>3</sub>, encontraram que a temperatura de Curie decresce quando o tamanho de grãos diminui abaixo de 20 μm. Park e colaboradores<sup>26</sup>, por sua vez, verificaram que em cerâmicas de BaTiO<sub>3</sub> prensadas a quente, tanto a temperatura de transição quanto o valor de permissividade máxima diminuem com a diminuição do tamanho de grãos.

O coeficiente piroelétrico em função da temperatura em cerâmicas de SBN forjadas a quente também apresenta um comportamento anisotrópico como ilustrado na Fig. 8. A Ta-



**Figura 6.** Superfície de fratura do plano paralelo ao eixo de forjamento em cerâmicas ferroelétricas de SBN63/37.

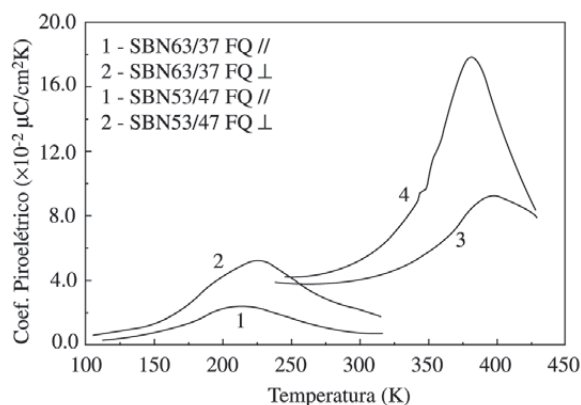
bela 2 resume, para as cerâmicas de SBN forjadas a quente, os principais valores de permissividade elétrica, perdas dielétricas, coeficiente piroelétrico e detetividade (D). Esta última, que representa a figura de mérito para detetores de radiação infravermelho onde o elemento piroelétrico é a prin-



**Figura 7.** Permissividade elétrica e perdas dielétricas como função da temperatura para cerâmicas ferroelétricas de: a) SBN63/37; b) SBN53/47.

**Tabela 2.** Valores representativos de permissividade elétrica ( $\epsilon'$ ) e perdas dielétricas ( $\tan \delta$ ) no valor de máximo (subíndice m) e em 300 K, temperatura do máximo de permissividade ( $T_{(\epsilon'_m)}$ ), coeficiente piroelétrico a 300 K ( $p_{(300\text{ K})}$ ) em unidades de ( $\times 10^{-4} \text{ C/m}^2\text{K}$ ) e detetividade em unidades de ( $\times 10^{-5} \text{ C/m}^2\text{J}^{1/2}$ ).

Cerâmicas de SBN	$\epsilon'_m$	$\epsilon'_{(300\text{ K})}$	$\tan \delta_m$	$\tan \delta_{(300\text{ K})}$	$T_{(\epsilon'_m)}$ (K)	$p_{(300\text{ K})}$	D
SBN63/37 HF (⊥)	4640	4580	0,049	0,035	293	4,2	0,5
SBN63/37 HF (//)	1420	1410	0,027	0,022	293	2,3	0,6
SBN53/47 HF (⊥)	1450	978	0,018	0,018	394	4,8	1,6
SBN53/47 HF (//)	541	468	0,005	0,006	392	3,4	3,0
Monocristais de SBN							
SBN60/40 Direção [001]	$\sim 65000^{23}$	$610^{23}$	—	$\sim 0,08^4$	$353^{23}$	$8,5^{23}$	1,7
SBN50/50 Direção [001]	$\sim 80000^{23}$	$380^{23}$	—	$0,003^5$	$389^{23}$	$6,5^{23}$	8,9



**Figura 8.** Coeficiente piroelétrico como função da temperatura em cerâmicas ferroelétricas de SBN, forjadas a quente.

principal fonte de ruído, foi calculado a partir da expressão (A)<sup>27</sup>.

$$D = \frac{P}{C \sqrt{\epsilon_0 \epsilon' \tan \delta}}, \quad (A)$$

considerando-se o calor específico tabelado para monocristais  $C = 2,3 \times 10^6 \text{ J/m}^3\text{K}^{27}$ .

Observa-se que os valores de coeficiente piroelétrico a temperatura ambiente, apresentados por estas cerâmicas, quando medidos na direção perpendicular à direção do forjamento, encontram-se na ordem dos publicados na literatura para monocristais dessas composições<sup>5,23</sup>. Este fato junto aos “pequenos” valores de permissividade a temperatura ambiente apresentado pelas cerâmicas da composição SBN53/47 fazem com que estas cerâmicas possam ser utilizadas na fabricação de detectores piroelétricos<sup>6</sup>. O valor da figura de mérito mostra que cerâmicas de SBN53/47, na direção paralela à direção de prensagem, são excelentes candidatas para fabricação deste tipo de sensores. Por outro lado a composição SBN60/40, por apresentar um valor de permissividade relativamente alto e baixas perdas dielétricas à temperatura ambiente quando medida na direção perpendicular ao forjamento, mostra-se interessante para aplicação na indústria de capacitores<sup>7</sup>.

#### 4. Conclusões

Utilizando duplo estágio de sinterização e atmosfera de oxigênio é possível obter cerâmicas ferroelétricas de SBN monofásicas e de alta densidade. Cerâmicas de SBN sinterizadas convencionalmente durante o segundo estágio (1350 °C), não apresentam crescimento anormal de grãos, diferentemente das cerâmicas forjadas a quente (segundo

estágio em 1350 °C), onde podem ser observados grãos longos de até 100 μm indicando a possível presença transitória de fases líquidas no contorno de grãos. A energia subministrada ao sistema através da pressão aparentemente faz com que fases de alta temperatura de fusão (> 1400 °C), passem ao estado líquido a partir de uma temperatura inferior (≤ 1350 °C).

Cerâmicas de SBN forjadas a quente apresentam texturização microestrutural pelo rearranjo/crescimento dos grãos alongados nos planos perpendiculares à direção de prensagem. Devido ao hábito de crescimento na direção [001] ao longo do grão, texturização cristalográfica também é observada. Tal texturização resulta em um comportamento anisotrópico das propriedades macroscópicas, como permissividade elétrica e coeficiente piroelétrico, quando medidas nas direções paralelas e perpendiculares à direção do forjamento. Este fato permite que uma mesma cerâmica possa ser utilizada como dois materiais diferentes dependendo da direção de medida. Os valores encontrados mostraram que cerâmicas de SBN forjadas a quente têm grande potencial de aplicação na indústria de sensores piroelétricos e de capacitores.

#### Agradecimentos

Os autores agradecem à CNPq e FAPESP, pelo apoio financeiro e ao Sr. Francisco J. Picon (DF-UFSCar) pela assistência técnica dada para a realização deste trabalho.

#### Referências

1. Francombe, M.H. *Acta Cryst.*, v. 13, p. 131-140, 1960.
2. Jamieson, P.B.; Abrahams, S.C.; Bernstein, J.L. *J. Chem. Phys.*, v. 48, n. 11, p. 5048, 1968.
3. Trubeja, M.P.; Ryba, E.; Smith, D.K. *J. Mat. Sci.*, v. 31, p. 1435-1438, 1996.
4. Huang, W.H.; Viehland, D.; Neurgaonkar, R.R. *J. Appl. Phys.*, v. 76, n. 1, p. 490-496, 1994.
5. Xu, Y. *Ferroelectric Materials and their Applications*, Elsevier Science Publishers, New York, p. 254, 1991.
6. Hebert, J.M. *Ferroelectric Transducers and Sensors*, Gordon & Breach, New York, p. 266, 1982.
7. Uchino, K. *Ferroelectrics Devices*, Marcel Dekker, New York, p. 105, 2000.
8. Fang, T.; Wu, N.; Shiao, F. *J. Mat. Sci. Lett.*, v. 13, p. 1746-1749, 1994.
9. Lee, W.J.; Fan, T.T. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 81, n. 4, p. 1019-1024, 1998.
10. Lee, W.J.; Fan, T.T. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 81 (2), p. 300-308, 1997.
11. Lee, H.Y.; Freer, R. *J. Appl. Cryst.*, v. 31, p. 683-691, 1998.
12. Lee, H.Y.; Freer, R. *J. Mat. Sci.*, v. 33, p. 1703-1708, 1998.

13. VanDamme, N.S.; Sutherland, A.E.; Jones, L.; Bridger, K.; Winzer, S.R. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 74, n. 8, p. 1785-1792, 1991.
14. Lee, H.Y.; Freer, R. *J. Appl. Phys.*, v. 81, n. 1, p. 376-382, 1997.
15. Seabaugh, M.M.; Kerscht, J.H.; Messing, G.L. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 80, n. 5, p. 1181-1190, 1997.
16. Hong, S.H.; Messing, G.L. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 82, n. 4, p. 867-872, 1999.
17. Horn, J.A.; Zhang, S.C.; Selvaraj, U.; Messing, G.L.; McKinstry, T. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 82, n. 4, p. 921-926, 1999.
18. Sabolsky, E.M.; James, A.R.; Kwon, S.; McKinstry, T.; Messing, G.L. *Appl. Phys. Lett.*, v. 78, n. 17, p. 2551-2553, 2001.
19. Nagata, K.; Okazaki, K. *Ferroelectrics*, v. 38, n. 1-4, p. 853-860, 1981.
20. Duran, C.; McKinstry, T.; Messing, G.L. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 83, n. 9, p. 2203-2213, 2000.
21. German, R.M. *Sintering Theory and Practice*, John Wiley & Sons, Inc, N. York, p. 181, 1996.
22. Lotgering, F.K. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, v. 9, p. 113-124, 1959.
23. Glass, A.M. *J. Appl. Phys.*, v. 40, n. 12, p. 4699-4713, 1969.
24. Nishiwaki, S.; Takahashi, J.; Kodaira, K.; Kishi, M. *Jpn. J. Appl. Phys.*, v. 35, p. 5137-5140, 1996.
25. Kanata, T.; Yoshikawa, T.; Kubota, K. *Solid State Commun.*, v. 62, p. 765-767, 1987.
26. Park, Y.; Lee, W.J.; Kim, H.G. *J. Phys.: Condens. Matter*, v. 9, p. 9445-9449, 1997.
27. Amorín, H.; Portelles, J.; Guerrero, F.; Pérez, J.; Siqueiros, J.M. *Solid State Común*, v. 113, p. 581-585, 2000.