

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

RAMON GUILHERME FLÁVIO DORNELAS

Cerâmicas ferroelétricas livres de chumbo baseadas em BaTiO_3 para armazenamento de
energia

Uberlândia

2025

RAMON GUILHERME FLÁVIO DORNELAS

Cerâmicas ferroelétricas livres de chumbo baseadas em BaTiO_3 para armazenamento de energia

Tese apresentado à Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia como requisito parcial para obtenção do título de doutor em física.

Área de concentração: Física da Matéria Condensada

Orientador: Dr. José de los Santos Guerra

Coorientador: Dr. Jose Eduardo Garcia

Uberlândia

2025

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

D713 Dornelas, Ramon Guilherme Flávio, 1989-
2025 Cerâmicas ferroelétricas livres de chumbo baseadas em
BaTiO₃ para armazenamento de energia [recurso
eletrônico] / Ramon Guilherme Flávio Dornelas. - 2025.

Orientador: José de los Santos Guerra.

Coorientador: Jose Eduardo Garcia.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia,
Pós-graduação em Física.

Modo de acesso: Internet.

Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.te.2025.182>

Inclui bibliografia.

1. Física. I. Guerra, José de los Santos, 1972-,
(Orient.). II. Garcia, Jose Eduardo, 1974-, (Coorient.).
III. Universidade Federal de Uberlândia. Pós-graduação
em Física. IV. Título.

CDU: 53

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:

Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091
Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA**

Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Física

Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 1A, Sala 213 - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP 38400-902

Telefone: (34) 3239-4309 - www.infis.ufu.br - cpgfisica@ufu.br**ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO**

Programa de Pós-Graduação em:	Física				
Defesa de:	Defesa de Tese Doutorado				
Data:	Sete de março de 2025	Hora de início:	08:30	Hora de encerramento:	11:30
Matrícula do Discente:	12113FIS002				
Nome do Discente:	Ramon Guilherme Flávio Dornelas				
Título do Trabalho:	<i>Cerâmicas ferroelétricas livres de chumbo baseadas em BaTiO3 para armazenamento de energia</i>				
Área de concentração:	Física				
Linha de pesquisa:	Síntese e desenvolvimento de materiais avançados				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	N.A				

Reuniu-se na sala 1x44 do Bloco 1X, UFU, Campus Santa Mônica, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Física, assim composta: Professores Doutores: Adamo Ferreira Gomes do Monte - INFIS/UFU, Fabrício Macedo de Souza - INFIS/UFU, Marco Aurélio de Oliveira - UFVJM, Roney Junio Portigal - IFTM e José de los Santos Guerra - INFIS/UFU - Orientador do discente

Iniciando os trabalhos o presidente da mesa, Dr. José de los Santos Guerra, apresentou a Comissão Examinadora e o candidato, agradeceu a presença do público, e concedeu ao Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovado.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.



Documento assinado eletronicamente por **Marco Aurélio de Oliveira, Usuário Externo**, em 07/03/2025, às 15:05, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Roney Junio de Portugal, Usuário Externo**, em 07/03/2025, às 15:17, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **José de los Santos Guerra, Professor(a) do Magistério Superior**, em 07/03/2025, às 16:45, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Adamo Ferreira Gomes do Monte, Professor(a) do Magistério Superior**, em 07/03/2025, às 20:36, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Fabício Macedo de Souza, Professor(a) do Magistério Superior**, em 10/03/2025, às 09:53, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **6153197** e o código CRC **CD0DC329**.

RAMON GUILHERME FLÁVIO DORNELAS

Cerâmicas ferroelétricas livres de chumbo baseadas em BaTiO_3 para armazenamento de energia

Tese apresentado à Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia como requisito parcial para obtenção do título de doutor em física.

Área de concentração: Física da Matéria Condensada

Uberlândia, 07 de março de 2025

Banca Examinadora:

Prof. Dr. José de los Santos Guerra
Universidade Federal de Uberlândia (UFU)

Prof. Dr. Adamo Ferreira Gomes do Monte
Universidade Federal de Uberlândia (UFU)

Prof. Dr. Fabrício Macedo de Souza
Universidade Federal de Uberlândia (UFU)

Prof. Dr. Marco Aurélio de Oliveira
Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri (UFVJM)

Prof. Dr. Roney Júnio de Portugal
Instituto Federal do Triângulo Mineiro (IFTM)

Dedico este trabalho a minha família, pelo
estímulo, carinho e compreensão.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao professor e amigo Dr. José de los Santos Guerra o incentivo, motivação e orientação nesta caminhada acadêmica. Agradeço também por não ter desistido nos meus momentos mais difíceis ter me chamado de volta a realidade a me ajudado a seguir em frente e terminar o trabalho. Agradeço também ao meu coorientador professor Dr. José Eduardo Garcia, que mesmo de longe apoiou e auxiliou bastante a caminhada.

Aos colegas do grupo GFeMM, por cada reunião, cada discussão que enriqueceu o trabalho e pelo apoio de sempre, não poderei de citar os que já encerram o ciclo no grupo, mas que foram de grande ajuda, Dr Atair Carvalho da Silva por sempre ser prestativo e sempre enriquecer qualquer debate, a M. Sc. Mykaelle, pelos momentos de descontração no laboratório, e todos os outros que sempre estiveram dispostos para ajudar a qualquer momento, Marcos Mariano, Tawan, Phelippe, Karine.

Agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), agradeço à Fundação Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pela bolsa concedida durante os anos do curso e a todas as instituições de fomento que ajudaram a desenvolver o laboratório GFeMM que tornou possível esse trabalho, também agradeço a Universidade Federal de Uberlândia, que sempre foi um local de aprendizados acadêmicos e de vida, principalmente o Instituto de Física, onde ao longo de vários anos da minha vida convivi com professores, alunos e funcionários que me ensinaram lições para além dos livros.

Agradeço também a minha família que ao longo dessa caminhada teve paciência para relevar os momentos de stress, teve sabedoria para auxiliar ao longo dos momentos de profunda tristeza e com muito amor sempre apoiou o meu avanço, meus filhos que ainda são novos para entender a força que me davam só pelo sorriso ao me ver chegar em casa e pela força dada pelo simples fato de saber que o que eu fazia era para um futuro melhor para eles, agradeço dentro da minha família meus amigos de infância, João Paulo, Samuel e Walisson, que mesmo não nos vendo a todo instante sempre foram força de motivação para continuar a luta, e uma válvula de escape quando os dias se tornavam insuportáveis.

Aos meus alunos, principalmente os do último ciclo, 2024, que acompanharam todo o meu cansaço nos últimos 3 anos e sempre me ajudavam proporcionando momentos incríveis que jamais serão esquecidos nesses últimos 3 anos e que espero um dia poder ver todos traçando esse caminho difícil, mas prazeroso no final.

“A educação é o grande motor do desenvolvimento pessoal. É através dela que a filha de um camponês se torna médica, que o filho de um minerador pode se tornar chefe da mina, ou que a criança de pais analfabetos pode se tornar presidente.”

(NELSON MANDELA)

RESUMO

No presente trabalho, cerâmicas ferroelétricas livres de chumbo baseadas em titanato de bário (BaTiO_3) foram sintetizadas e investigadas, visando sua aplicabilidade em dispositivos de armazenamento de energia. Para tanto, foi considerada a inclusão do íon de estanho (Sn) na estrutura perovskita de BaTiO_3 (BT), no intuito de estudar a influência do dopante nas propriedades físicas do sistema $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ (BTS), sendo $x = 0,03; 0,06; 0,09; 0,12; 0,15$ e $0,20$). As amostras foram sinterizadas pelo método de reação do estado sólido, usando reagentes (óxidos e carbonatos com alta pureza). As propriedades estruturais, investigadas pelas técnicas de difração de raios-X e espectroscopia Raman, confirmaram a formação da estrutura perovskita para todos os casos, revelando uma coexistência de fases dependendo da composição analisada. De fato, composições com concentrações de estanho no intervalo de $0,03 \leq x \leq 0,09$ revelaram coexistência das fases ferroelétricas com simetrias ortorrômbica e tetragonal. Por outro lado, as composições $0,12$ e $0,15$ mostraram coexistência das fases ferroelétrica e paraelétrica, com simetrias romboédrica e cúbica, respectivamente, enquanto a composição $0,20$ evidenciou ser monofásica com característica paraelétrica cúbica. Os resultados revelam, portanto, uma forte influência do cátion Sn^{4+} nas características estruturais e vibracionais do sistema BT. As propriedades dielétricas, por outro lado, mostraram uma diminuição da temperatura de transição de fases ferroelétrica-paraelétrica (de altas temperaturas) com o aumento do conteúdo de estanho, enquanto as temperaturas de transição de fases ferroelétrica-paraelétrica (de baixas temperaturas) mostraram um aumento ao aumentar a concentração de Sn. Esta mudança pode estar associada com a influência da mudança e coexistência de fases, com o aumento do conteúdo do dopante. O aumento do teor de estanho induziu também um alargamento do pico de máxima permissividade, indicando um aumento na difusividade da transição de fases promovido pela desordem catiônica no sítio B da estrutura perovskita. Além do mais, as propriedades ferroelétricas permitiram estimar os valores de energia recuperável, bem como a eficiência de energia armazenada, revelando uma otimização dos valores para a composição com $x = 0,15$ ($\sim 44,98 \text{ mJ/cm}^2$ e 77% , respectivamente), sendo estes superiores aos reportados na literatura para outros sistemas livres de chumbo.

Palavras-chave: Materiais livres de chumbo; Titanato de bário; Ferroelétricos; Relaxores Armazenamento de energia

ABSTRACT

In this work, barium titanate (BaTiO_3) based lead-free ferroelectric ceramics were synthesized and investigated, viewing their applicability in energy-storage devices. The inclusion of the tin (Sn) ion in the perovskite structure of the BaTiO_3 (BT) system has been then considered, in order to study the influence of the doping content on the physical properties of the $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ (BTS) system, where $x = 0.03, 0.06, 0.09, 0.12, 0.15$ and 0.20). The samples were sintered from the solid-state reaction method from high-purity chemical grades. The structural Properties, investigated from X-ray diffraction and Raman spectroscopy techniques, confirmed the formation of the perovskite structure for all the cases, revealing a phases' coexistence depending on the analyzed composition. In fact, samples in the $0.03 \leq x \leq 0.09$ compositional range evidenced the coexistence between ferroelectric phases with orthorhombic and tetragonal symmetries. On the other hand, the 0.12 and 0.15 compositions revealed the coexistence of the ferroelectric and paraelectric phases, with rhombohedral and cubic symmetries, respectively, whereas the samples with $x = 0.20$ has shown to be a single-phase composition with the cubic paraelectric characteristic. Therefore, results reveal a strong influence of the Sn^{4+} cation on the structural and vibrational characteristics of the BT system. On the other hand, the dielectric properties have shown a decrease in the ferroelectric-paraelectric (high temperature) phases' transition temperature with the increase in the tin content, whereas the low temperature ferroelectric-ferroelectric phases' transition temperatures increased as the Sn concentration increases. Such a variation could be associated to the influence of both change and coexistence of the involved phases, with the increase of the doping cation. The increase in the Sn concentration also promoted an enlargement in the maximum permittivity peak, indicating a diffuse-type phases' transition promoted by cationic disorder at the B-site of the perovskite structure. Furthermore, the ferroelectric properties allowed to estimate the recovered energy as well as the storage-energy efficiency for the $x = 0.15$ composition ($\sim 44.98 \text{ mJ/cm}^2$ and 77% , respectively), being both higher than the reported for other lead-free systems in the literature.

Keywords: Lead-free materials; Barium titanate; Ferroelectrics; Relaxors; Energy storage

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Diagrama de correlação entre os materiais dielétricos, piezoelétricos, piroelétricos e ferroelétricos.	16
Figura 1.2: Representação dos dipolos do material: sem aplicação de um campo elétrico (a), após aplicação de um campo externo (c) e após a retirada do campo elétrico (c).....	17
Figura 1.3: Ciclo de histerese ferroelétrica mostrando todos os pontos de polarização e configuração dos domínios.....	18
Figura 1.4: Representação da célula unitária da estrutura perovskita (ABO_3), onde o círculo vermelho representa o íon do sítio B, a bola verde no centro das faces representa os átomos de oxigênio, e as bolas amarelas nos vértices do tetraedro representam os íons do sítio A.....	19
Figura 1.5: Comportamento da polarização (P) com a temperatura (T) para transições de fases de primeira e segunda ordem (a e b, respectivamente).....	22
Figura 1.6: Dependência da permissividade dielétrica com a temperatura para o sistema BT puro, para diferentes frequências do campo aplicado.....	23
Figura 1.7: Dependência da permissividade dielétrica com a temperatura para um ferroelétrico relaxor.....	24
Figura 1.8: Dependência da permissividade dielétrica com a temperatura para um material ferroelétrico com transição difusa.	25
Figura 1.9: Ciclo de histerese de um ferroelétrico normal (a) e um ferroelétrico relaxor (b). .	26
Figura 1.10: Representação esquemática de um capacitor de faces planas e paralelas, onde D, E, P e ϵ_0 são o deslocamento elétrico, campo elétrico, polarização e permissividade dielétrica do vácuo, respectivamente.....	33
Figura 1.11: Ilustração da curva de histerese para diferentes materiais dielétricos: dielétrico linear (a), ferroelétrico normal (b), ferroelétrico relaxor (c) e antiferroelétrico (d).	36
Figura 1.12: Transições de fases características do sistema BT puro, mostrando o comportamento da polarização espontânea para cada simetria cristalina.	40
Figura 1.13 Esquema de síntese do BT por diferentes métodos de obtenção.	41
Figura 1.14: Diagrama de fases de vários sistemas binários a base de BT	46
Figura 1.15: Diagrama de fases do sistema BTS, obtido por espectroscopia dielétrica, sendo as temperaturas das transições referidas às anomalias da permissividade para uma frequência de 100 kHz	51
Figura 2.1: Fator de tolerância de Goldschmidt (t) calculado para o sistema BTS.....	55
Figura 2.2: Representação do fenômeno da difração de raios-X em um cristal.....	56

Figura 2.3: Espalhamentos tipo Rayleigh e Raman (Stokes e anti-Stokes).....	58
Figura 2.4: Direção dos modos vibracionais A(TO) e E(TO) para o BaTiO ₃	59
Figura 2.5: Dependência da polarização com a frequência do campo aplicado, representado as diferentes contribuições de polarização.....	61
Figura 2.6: Circuito tipo Sawyer-Tower utilizado para medidas de histerese ferroelétrica.	62
Figura 3.1: Padrões de difração de raios-X das composições de BTSx analisadas, coletados à temperatura ambiente.	64
Figura 3.2: Padrões de DRX teóricos do BaTiO ₃ (BT) puro, para as fases com diferentes simetrias: a) P4mm (ICSD-19801), b) Amm2 (ICSD-19799), c) R3m (ICSD-19803) e d) Pm3m (ICSD-27970).	65
Figura 3.3: Picos de difração das fases com simetrias romboédrica (R3m), ortorrômbica (Amm2) e tetragonal (P4mm) do composto BT puro, para ângulos em torno de 31,5°.	66
Figura 3.4: Picos de difração no intervalo de 2θ em torno de 31,5–32,5° das amostras de BTS estudadas, onde os índices T, O, R e C se referem às simetrias tetragonal (P4mm), ortorrômbica (Amm2), romboédrica (R3m) e cúbica (Pm3m), respectivamente.	67
Figura 3.5: Ajustes de deconvolução dos picos de difração, mostrando as reflexões das fases presentes nas amostras de BTS estudadas, no intervalo de 2θ de 31,6–32,4°. Os índices T, O, R e C se referem às simetrias tetragonal (P4mm), ortorrômbica (Amm2), romboédrica (R3m) e cúbica (Pm3m), respectivamente.	68
Figura 3.6: Picos de difração das fases com simetrias romboédrica (R3m), ortorrômbica (Amm2) e tetragonal (P4mm) do composto BT puro, para ângulos em torno de 45°.	69
Figura 3.7: Picos de difração no intervalo de 2θ de 45–46° das amostras de BTS estudadas, onde os índices T, O, R e C se referem às simetrias tetragonal (P4mm), ortorrômbica (Amm2), romboédrica (R3m) e cúbica (Pm3m), respectivamente.	70
Figura 3.8: Ajustes de deconvolução dos picos de difração, mostrando as reflexões das fases presentes nas amostras de BTS estudadas, no intervalo de 2θ de 45–46°. Os índices T, O, R e C se referem às simetrias tetragonal (P4mm), ortorrômbica (Amm2), romboédrica (R3m) e cúbica (Pm3m), respectivamente.	71
Figura 3.9: Volume da célula unitária para cada fase com as diferentes simetrias.	73
Figura 3.10: Modos ópticos de vibração de todas as fases do sistema BaTiO ₃ puro.	75
Figura 3.11: Espectros Raman das composições estudadas obtidos à temperatura ambiente (a), indexação dos picos das fases com simetria tetragonal (P4mm) e ortorrômbica (Amm2) (b),	

indexação da fase com simetria romboédrica (R3m) (c) e indexação da fase com simetria cúbica (Pm3m) (d).	76
Figura 3.12: Deconvolução dos picos Raman para todas as composições analisadas.	77
Figura 3.13: Modos vibracionais Raman ativos em função da concentração do estanho	78
Figura 3.14: Imagens de MEV obtidas para todas as composições analisadas.	80
Figura 3.15: Tamanhos médios do grão (ϕ) obtidos para as composições analisadas.	80
Figura 3.16: Dependência da permissividade dielétrica real (ϵ') e imaginária (ϵ'') com a temperatura, para várias frequências do campo aplicado.	81
Figura 3.17: Dependência das temperaturas T_1 , T_2 e T_m em função da concentração de estanho.	83
Figura 3.18: Comportamento das permissividades máximas de cada temperatura transição com a concentração de estanho.	83
Figura 3.19: Parâmetros de difusividade obtidos das equações de Uchino e Bokov.	85
Figura 3.20: Largura a 2/3 da altura da permissividade máxima (a) e valores de δ em função das larguras pela direita e esquerda do pico (b).....	86
Figura 3.21: Ciclos de histerese ferroelétrica, obtidos à temperatura ambiente, para todas as amostras de BTS analisadas	88
Figura 3.22: Valores das polarizações máxima (P_m) e remanescente (P_r) e do campo coercitivo (E_c) em função da concentração de estanho.....	89
Figura 3.23: Valores de ΔP e ΔE em função da concentração de estanho.	90
Figura 3.24: Densidade de energia recuperável (J_{rec}) e eficiência de armazenamento de energia (η) para as diferentes concentrações de estanho.....	91
Figura 3.25: Perdas dielétrica em função do conteúdo de estanho.....	92

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Classificação dos materiais ferroelétricos, em relação ao mecanismo que dá origem ao fenômeno.	21
Tabela 2: Aplicações mais importantes dos materiais baseados em BaTiO ₃	44
Tabela 3: Informações referentes aos reagentes utilizados na síntese dos pós-precursores para as cerâmicas do sistema BTS.....	53
Tabela 4: Percentual de estanho usado em cada amostra, nomenclatura e fórmula química. ..	53
Tabela 5: Valores dos parâmetros de rede e volume da célula unitária para as simetrias P4mm e Amm2.	72
Tabela 6: Valores dos parâmetros de rede e volume da célula unitária para as simetrias R3m e Pm3m.....	72
Tabela 7: Valores dos parâmetros dielétricos obtidos a partir das curvas da Figura 3.16.....	82
Tabela 8: Valores obtidos para a constante de Curie-Weiss (C) nas diferentes composições analisadas.....	87
Tabela 9: Valores de densidade de energia recuperável (J_{rec}), total (J_{total}) e eficiência de armazenamento de energia (η).....	91

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	12
1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
1.1 Fenomenologia da ferroeletricidade	14
1.1.1 Conceitos de ferroeletricidade	14
1.1.2 Propriedades físicas	20
1.1.3 Aplicações.....	28
1.2 O titanato de bário.....	37
1.2.1 História, propriedades e aplicações	37
1.2.2 Titanato de bário modificado (dopagens)	44
2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	53
2.1 Síntese das amostras	53
2.2 Técnicas de caracterização.....	55
2.2.1 Difração de raios-X.....	55
2.2.2 Espectroscopia Raman.....	57
2.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	59
2.2.4 Resposta elétrica: caracterização dielétrica e ferroelétrica	60
3 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	64
3.1 Propriedades estruturais e microestruturais	64
3.1.1 Difração de raios-X (DRX)	64
3.1.2 Espectroscopia Raman.....	73
3.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	79
3.2 Propriedades elétricas	81
3.2.1 Resposta dielétrica	81
3.2.2 Histerese ferroelétrica.....	88
3.2.3 Armazenamento de energia	90
4 CONCLUSÕES.....	93
5 PERSPECTIVAS FUTURAS	94
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	95

INTRODUÇÃO

A crescente demanda energética mundial tem forçado cada vez mais a necessidade de equipamentos com bom armazenamento de energia, visto principalmente as usinas de energia limpa como solar e eólica que não possuem uma produção contínua de energia. Essa necessidade, juntamente com o desenvolvimento de novas tecnologias, e a exigência pela redução de utilização de veículos a combustíveis fósseis tem exigido o desenvolvimento de mecanismo com melhores respostas para o armazenamento de energia. Nesse sentido, os capacitores baseados em materiais ferroelétricos têm-se destacado pela sua relativa alta densidade de energia armazenada junto com uma alta densidade de potência, se comparada a outros capacitores dielétricos. No entanto, os valores reportados ainda se encontram abaixo dos alcançados por algumas baterias convencionais, de maneira que uma intensa pesquisa em novos materiais que possam apresentar um melhor resultado de densidade (e eficiência) de energia armazenada tem sido de grande interesse na comunidade acadêmica e científica nos últimos anos. No cenário atual, por exemplo, os melhores resultados apresentados até então são de capacitores ferroelétricos a base de chumbo. Porém existe um apelo mundial voltado à restrição e futuramente a retirada total de dispositivos eletrônicos que sejam a base de chumbo.

Por tanto, a busca por matrizes ferroelétricas alternativas que possam substituir o chumbo nas composições está sendo uma das principais prioridades no mundo, e uma das matrizes que tem se mostrado altamente promissora é o titanato de bário (BaTiO_3). Com uma estrutura cristalina relativamente simples, do tipo perovskita (ABO_3), o BaTiO_3 (BT) tornou-se o primeiro sistema ferroelétrico a ser descoberto na década dos anos 40, mostrando altos valores de permitividade dielétrica em temperatura ambiente e revelando uma anomalia caracterizada por um pico de máximo em uma dada temperatura crítica. Na busca de intensificar as propriedades físicas apresentadas pelo BT, tornou-se como alternativa principal a substituição em sua estrutura com outros elementos dopantes, promovendo mudanças estruturais interessantes. Nesse contexto, algumas características foram observadas que incluem desde a redução da temperatura de transição de fases paraelétrica-ferroelétrica até alteração nas características da transição de fases mostrando uma mudança do caráter normal para tipo relaxor, com um comportamento difuso. Destacam-se dentre eles, por exemplo, o sistema BaTiO_3 modificado com estanho (Sn^{4+}), cuja substituição promove algumas propriedades interessantes em uma ampla faixa composicional e cujas origens ainda não estão bem esclarecidas na literatura. Se faz necessário, portanto, realizar um estudo mais aprofundado da influência do Sn na estrutura cristalina do BT, no intuito de elucidar a verdadeira natureza dos mecanismos físicos envolvidos por trás dos efeitos anômalos observados, e visando otimizar

suas propriedades para uso em componentes de armazenamento de energia. Para tanto, neste trabalho pretende-se investigar as propriedades físicas do BT considerando a substituição do íon de Ti^{4+} por Sn^{4+} no sítio B da estrutura perovskita, com fórmula química $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ (BTS), na tentativa de explorar a influência da concentração do dopante ($x = 0,03, 0,06, 0,09, 0,12, 0,15$ e $0,20$) nas características estruturais, dielétricas e ferroelétricas. No contexto de aplicabilidade, espera-se que essa substituição de Ti por Sn promova uma redução da polarização remanescente do material, o que irá acarretar uma maior densidade de energia recuperável. O presente trabalho busca, portanto, procurar a composição ideal para aplicação em dispositivos de armazenamento de energia.

Para estruturar o presente trabalho, o mesmo será dividido em cinco capítulos que serão distribuídos da seguinte forma: O primeiro capítulo apresenta uma breve revisão bibliográfica onde será feita uma contextualização sobre o fenômeno da ferroeletricidade, indo desde sua história até o entendimento da fenomenologia, abordando as principais propriedades físicas dos sistemas ferroelétricos e suas aplicações. Ainda, em uma segunda parte, o primeiro capítulo apresenta uma abordagem do sistema titanato de bário, suas propriedades físicas e efeitos de dopagens, finalizando com uma revisão sobre o sistema BTS. O segundo capítulo apresenta o procedimento experimental utilizado, abordando a metodologia empregada na síntese dos materiais estudados, bem como as técnicas de caracterização utilizadas. Os resultados e discussão são apresentados no capítulo 3, onde será dado ênfase nas propriedades físicas (estruturais, dielétricas e ferroelétricas) investigadas. As conclusões do trabalho são abordadas no capítulo 4, enquanto o capítulo 5 apresenta as perspectivas futuras. Por fim, são listadas as referências bibliográficas utilizadas no desenvolvimento do trabalho.

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será feita uma revisão bibliográfica sobre os materiais ferroelétricos e suas aplicações e toda a fenomenologia a seu respeito, dividindo em duas frentes: fenomenologia ferroelétrica e aplicações em armazenamento de energia.

1.1 Fenomenologia da ferroeletricidade

1.1.1 Conceitos de ferroeletricidade

Em meados do século 19, havia sido observado que alguns materiais apresentavam uma dependência da polarização espontânea com a temperatura (LINES (1977), cujo fenômeno foi denominado de piroeletricidade. Posteriormente, em 1880, os irmãos J. Curie e P. Curie ao observar a geração de carga elétrica em materiais como turmalina e quartzo notaram que estes materiais apresentavam uma polarização espontânea ao serem submetidos a uma tensão mecânica, denominando, portanto, de efeito piezoelétrico. Com o avanço das pesquisas sobre os materiais piezoelétricos, os irmãos Curie observaram que eles também manifestavam o fenômeno de piroeletricidade (XU, 1991).

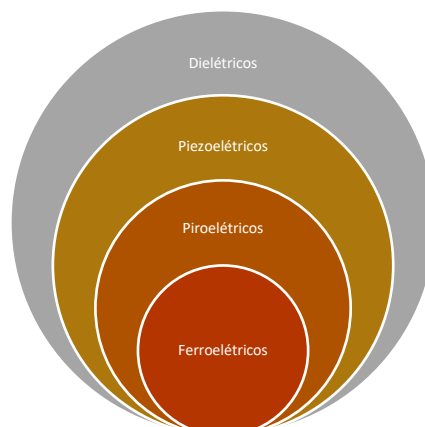
Algumas décadas depois, Joseph Valasek, ao estudar cristais de tartarato de sódio e potássio tetra hidratado ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) encontrado na natureza, na cidade de La Rochelle, na França, dando origem assim ao nome “sal de Rochelle”, observou que este material ao ser aplicado um campo elétrico externo, poderia inverter a polarização espontânea de acordo com a direção do campo. Ao estudarem posteriormente o fenômeno observado por Valasek, os pesquisadores notaram uma semelhança com o fenômeno de ferromagnetismo, dando com isso o nome de ferroeletricidade (LINES, 1977), diferenciando-os obviamente pelos mecanismos fundamentais (ferroeletricidade e magnetismo).

Entretanto, o sal do Rochelle apresentava-se com características ferroelétricas em uma faixa de temperatura muito pequena, o que o tornava inviável para aplicações. Neste contexto, várias pesquisas foram se desenvolvendo na busca de novos materiais ferroelétricos. Com o início da Segunda Guerra Mundial, por exemplo, a necessidade por capacitores com maiores valores de permissividade dielétrica, bem como a escassez de Mica, minério empregado como capacitor na época, devido ao conflito geopolítico vivenciado (ACOSTA, 2017), fez com que vários países conseguissem sintetizar simultaneamente a primeira cerâmica com características ferroelétricas, conhecida como titanato de bário (BaTiO_3). Países como Estados Unidos, Reino Unido, Rússia e Japão ao misturarem o TiO_2 com BaO conseguiram desenvolver o BaTiO_3 (BT) que apresentou um alto valor de permissividade dielétrica (acima de 1000), bem superiores aos valores obtidos na época para outros materiais dielétricos convencionais (~ 100). Sendo o

BT o primeiro material ferroelétrico policristalino, com uma estrutura do tipo perovstita (ABO_3) mais simples do que o sal do Rochelle, e apresentando ótimas propriedades físicas, isso incentivou a pesquisa por mais materiais com características estruturais semelhantes, trazendo o surgimento do niobato de lítio (LiNbO_3) e o tantalato de lítio (LiTaO_3), ambos descobertos em 1949. Posteriormente, outro sistema importante pela sua excelente resposta ferroelétrica foi o titanato de chumbo (PbTiO_3 - PT), descoberto em 1950 (HAERTLING, 1999), que ao ser combinado (dois anos depois) com zirconato de chumbo (PbZrO_3), deu origem ao zirconato titânato de chumbo (PbZrTiO_3 - PZT), se tornou um dos materiais mais empregados e estudados até os dias atuais, dado os excelentes resultados apresentados.

A polarização espontânea que surge nos materiais ferroelétricos descritos acima, surge da estrutura destes materiais. Deve-se entender que os materiais sólidos são divididos em dois tipos: *i*- sólidos cristalinos, que possuem uma estrutura que se repete ao longo do material, e *ii*- os ditos sólidos não cristalinos, também por vezes denominados amorfos, que por conseguinte não irão ter uma estrutura se repetindo periodicamente. Em cristalografia, os materiais são divididos de acordo com as simetrias possíveis que, devido às translações, terão 14 redes de Bravais, e devido às rotações, reflexões e inversões terão 32 grupos pontuais. Juntando as redes de Bravais com os grupos pontuais teremos 230 grupos espaciais. Dentre os 32 grupos pontuais se simetria possíveis, 21 serão ditos não centrossimétricos, e 11 serão centrossimétricos. Entre os 21 não centrossimétricos 20 apresentam a característica de polarização com tensão mecânica (piezoelectricidade) e dentro deles outros 10 apresentam também uma polarização espontânea que é fortemente dependente da temperatura (piroelétricos). Dentro dos piroelétricos, no entanto, um pequeno grupo possui a polarização reversível com campo elétrico aplicado, apresentando o fenômeno da ferroelectricidade. Logo, observa-se uma estreita relação entre os materiais piezoelétricos, piroelétricos e ferroelétricos (conforme ilustrado na Figura 1.1), onde vê-se que os piezoelétricos são um subgrupo dos dielétricos, os piroelétricos por sua vez um subgrupo dos piezoelétricos e os ferroelétricos um subgrupo dos piroelétricos. Desta forma, todo material ferroelétrico é piroelétrico e piezoelétrico simultaneamente, oferecendo-lhe características multifuncionais.

Figura 1.1: Diagrama de correlação entre os materiais dielétricos, piezoelétricos, piroelétricos e ferroelétricos.



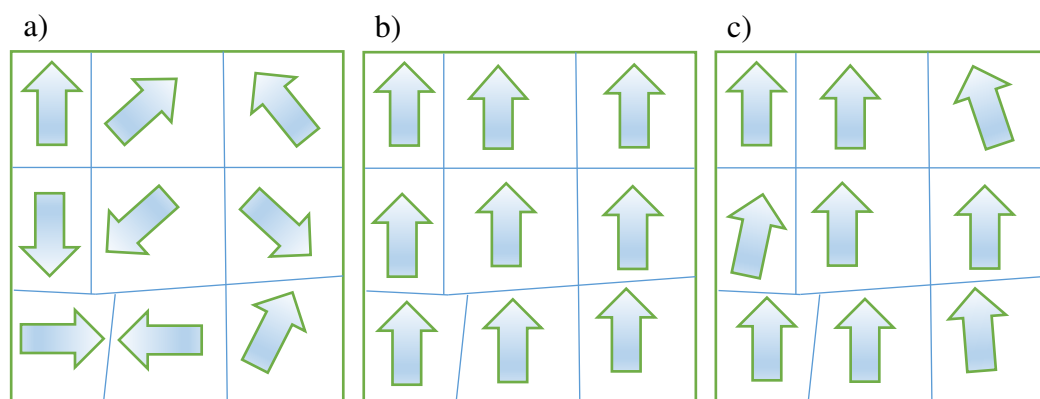
Fonte: Autor.

Do ponto de vista fenomenológico, os materiais ferroelétricos são caracterizados por apresentarem uma polarização espontânea, ou seja, uma polarização que se mantém mesmo em ausência de um campo elétrico externo. Essa polarização surge do deslocamento do íon da posição centrossimétrica na célula unitária da estrutura (denominado de íon ferroativo), criando um dipolo elétrico no material. A comunicação entre as células unitárias próximas faz com que uma orientação prioritária para esses dipolos crie uma polarização no material como um todo. Essa polarização por sua vez, pode ser revertida com a aplicação de um campo elétrico externo na direção contrária. O estado ferroelétrico do material permanece em uma ampla faixa de temperaturas, perdendo-se a polarização em uma temperatura crítica conhecida como temperatura de Curie (T_c), acima da qual a estrutura sai de um estado não-centrossimétrico para um estado centrossimétrico (paraelétrico), perdendo-se, portanto, o dipolo elétrico da célula unitária originado pelo deslocamento do íon ferroativo.

Ao se encontrar na fase ferroelétrica (abaixo da T_c), um material ferroelétrico no estado virgem possui os seus dipolos orientados aleatoriamente. Ao aplicar um campo elétrico externo, no entanto, todos dipolos se orientam na mesma direção, o que gera uma alta interação dipolar, promovendo assim um sistema instável. Com o intuito de minimizar a energia, reduzindo, portanto, a instabilidade, são formadas regiões onde os dipolos apresentam a mesma orientação denominadas de domínios ferroelétricos. Os contornos que delimitam os domínios com direções diferentes são denominados paredes de domínios. Cada dipolo criado no interior do domínio interfere nos dipolos adjacente, fazendo com que muitas células unitárias interajam mutuamente (KAO, 2004). Sistemas cerâmicos policristalinos são formados por vários domínios, visto que os eixos do cristal dos grãos (cristalito) no material são dispostos aleatoriamente na estrutura e não pode ser alterado pelo campo. Por tanto, só é possível ter um

único domínio em sistemas monocristalinos. Para um material ferroelétrico não polarizado os domínios estão orientados aleatoriamente, de tal forma que a polarização total do material é nula, como pode ser observado na Figura 1.2a, situação em que o material é dito um ferroelétrico virgem (XU, 1991). Após a aplicação de um campo elétrico externo, os dipolos dos domínios tendem todos a se orientarem na direção do campo, fazendo com que o material apresente então uma polarização total não nula, atingindo o seu máximo de polarização quando todos os dipolos estão orientados na mesma direção (Figura 1.2b). Ao se retirar o campo elétrico, no entanto, o material apresenta uma “memória” da polarização com uma tendência de manutenção da polarização na maior parte dos domínios, tendo uma pequena redução na polarização total se comparada com o caso do campo aplicado. Isso ocorre na busca de uma minimização da energia total aplicada, conforme representado na Figura 1.2c.

Figura 1.2: Representação dos dipolos do material: sem aplicação de um campo elétrico (a), após aplicação de um campo externo (b) e após a retirada do campo elétrico (c).

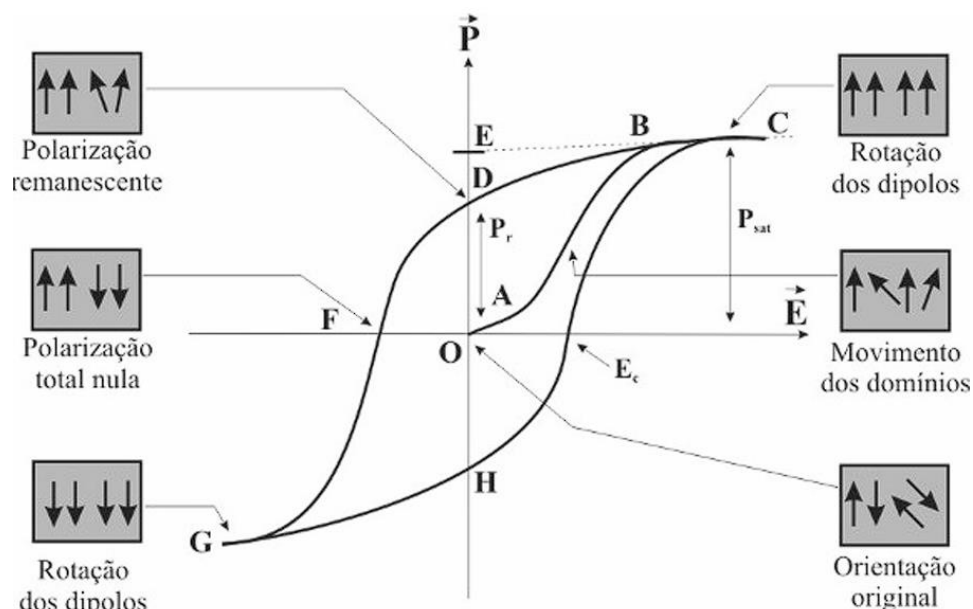


Fonte: Autor.

Esta configuração da dinâmica dos domínios ferroelétricos pode ser melhor visualizada pela curva de dependência da polarização com o campo elétrico externo aplicado, denominada histerese ferroelétrica, e mostra a dependência não linear da polarização com o campo elétrico, conforme representado na Figura 1.3. No ponto O, antes de aplicação do campo elétrico, a polarização total é nula visto que a orientação dos domínios é aleatória. Ao aumentar o campo elétrico ($\vec{E}$) de O até A, observa-se uma linear a polarização para baixas intensidades de $\vec{E}$, dada pela orientação gradativa dos domínios na direção do campo elétrico. Na medida em que o campo vai aumentando (de A até B) a resposta deixa de ser linear aumentando a quantidade de domínios orientados na direção do campo. Ao atingir um alto valor de $\vec{E}$ os domínios já se orientaram na direção do campo, atingindo, portanto, uma condição de saturação da polarização

(P_{sat}), cujo valor será determinado extrapolando a reta B-C até o eixo da polarização, representado no gráfico pelo ponto E. Após atingir a polarização máxima (P_{max}) no ponto C, o valor do campo elétrico começa a ser reduzido, até chegarmos no ponto D, onde todo o campo elétrico foi retirado sobrando ainda uma polarização remanescente (P_r) no material, cujo valor é menor do que a polarização de saturação por uma minimização da tensão do sistema que força alguns domínios a voltarem de orientação. Depois de zerado o campo elétrico, invertendo sua direção e aumentando o valor do campo na direção oposta observa-se uma diminuição na polarização, indo do ponto D ao ponto F, sendo em F a polarização nula. Aumentando ainda o valor do campo de F a G, atinge-se novamente o ponto de saturação onde a maioria dos domínios já se orientaram na direção do campo, porém agora no sentido contrário à polarização de saturação inicial. Reduzindo agora o valor do campo (de G até H), atinge-se agora a polarização remanescente no sentido oposto, sendo essa alcançada novamente quando o campo é nulo. Agora aplicando novamente um campo elétrico na direção inicial, à medida que aumenta esse campo, a polarização diminui até atingir o ponto E_c, denominado como campo coercitivo, sendo este o valor do campo necessário para zerar a polarização do material. Aumentando novamente o campo chega-se no ponto C novamente fechando assim o ciclo de histerese.

Figura 1.3: Ciclo de histerese ferroelétrica mostrando todos os pontos de polarização e configuração dos domínios.

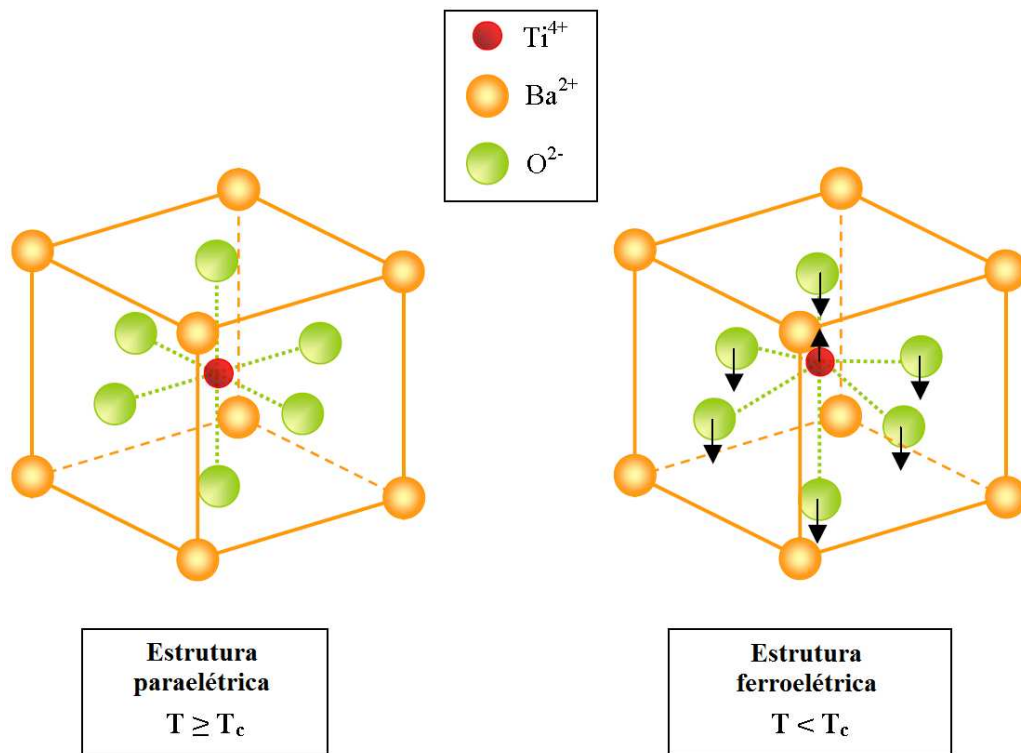


Fonte: GUARANY, 2004.

Os materiais ferroelétricos mais estudados são talvez os sistemas a base de BT (titânato de bário) e PT (titânato de chumbo), que possuem como principal característica a formação de uma

estrutura do tipo perovskita (ABO_3) onde os átomos A tendem a serem de maior raio iônico ocupando os vértices do tetraedro, enquanto os átomos B tendem a possuir menor raio iônico, quando comparados aos átomos A, e se localizam no centro do tetraedro. Já os átomos de oxigênio irão formar um octaedro do tipo BO_6 com os íons do sítio B, ocupando, portanto, o centro das faces do tetraedro, como pode ser visto na Figura 1.4. Para o titanato de bário a estrutura perovskita adquire a fórmula $BaTiO_3$, onde os átomos A e B são representados pelo bário (Ba^{2+}) e titânio (Ti^{4+}), respectivamente.

Figura 1.4: Representação da célula unitária da estrutura perovskita (ABO_3), onde o círculo vermelho representa o íon do sítio B, a bola verde no centro das faces representa os átomos de oxigênio, e as bolas amarelas nos vértices do tetraedro representam os íons do sítio A.



Fonte: JULLIAN, 2003.

Para a estrutura perovskita, quando a célula é centrossimétrica, com o átomo B ocupando o centro do octaedro, o material se encontra na fase paraelétrica, sem polarização. Para que ocorra, portanto, a fase ferroelétrica dentro da célula perovskita, é necessário ocorrer um deslocamento do íon ferroativo que, no caso do titanato de bário, será um deslocamento do átomo de titânio em relação ao octaedro de oxigênio. A depender do tipo de distorção na célula perovskita na fase ferroelétrica pode assumir a estrutura tetragonal ($a = b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$), ortorrômbica ($a \neq b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) ou romboédrica ($a = b \neq c$; $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma \neq 90^\circ$), onde os parâmetros a , b e c são os parâmetros de rede.

Na estrutura perovskita os íons que podem ocupar os sítios A e/ou B possuem raios iônicos diversos. As valências dos cátions do sítio A podem variar de A^{+1} até A^{+3} , enquanto para o sítio B variam de B^{+3} a B^{+5} , sendo no caso do BT o Ba^{+2} e Ti^{+4} os cátions que ocupam os sítios A e B, respectivamente. Devido à quantidade de átomos que podem ocupar os sítios A e B na estrutura perovskita, Goldschmidt definiu um parâmetro conhecido como fator de tolerância (t) que define a estabilidade da estrutura perovskita de acordo com o raio atômico de cada elemento, dado pela equação 1.1, onde R_A indica o valor do raio iônico do elemento que ocupa o sítio A da célula perovskita, R_B o raio do elemento que ocupa o sítio B e R_O o raio do átomo de oxigênio.

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} \quad (1.1)$$

Para que a estrutura seja estável, o fator de tolerância t deverá assumir valores variando de 0,9 até 1,1. Quando o valor de t for 1, o empacotamento é dito ideal (simetria cúbica), enquanto os íons têm a possibilidade de apresentar mobilidade dentro do octaedro para valores de t fora dessa faixa, dando origem a diferentes outras simetrias: tetragonal (para $t > 1,1$) e romboédrica e ortorrômbica ($t < 0,9$).

1.1.2 Propriedades físicas

O surgimento da ferroeletricidade no material dielétrico depende de fatores microestruturais, como tamanho do grão, contorno do grão, porosidade, defeitos cristalinos e até mesmo fases secundárias que podem definir como o dipolo elétrico irá surgir. Os ferroelétricos, como $BaTiO_3$, $Pb(ZrTi)O_3$, $PbTiO_3$, entre outros, que possuem a ferroeletricidade devido ao deslocamento do átomo do centro da célula unitária, são denominados de ferroelétricos próprios. No entanto, os ferroelétricos que formam dipolos por outro parâmetro de ordem, contendo outras propriedades de transição de fases e ocorrendo mecanismos de distorção na célula unitária, são denominados de impróprios. Nestes casos, o material apresenta baixo valor de polarização espontânea, podendo também apresentar propriedades ferroelétricas e magnéticas simultaneamente, sendo conhecidos como ferroelétricos geométricos, eletrônicos e magnéticos. Na Tabela 1 pode-se verificar os tipos de ferroelétricos e alguns exemplos.

Tabela 1: Classificação dos materiais ferroelétricos, em relação ao mecanismo que dá origem ao fenômeno.

	Mecanismo de ferroeletricidade	Material
Próprios	Ligação covalente entre o íon de Ti^{4+} e O^{2-}	BaTiO_3
	“ <i>lone-pair</i> ” $6s^2$ dos íons Bi ou Pb	BiMnO_3 , BiFeO_3 , $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$
	Transições estruturais	K_2SeO_4 , Cs_2CdI_4 ,
Impróprios	Ferroelétricos Geométricos	RMnO_3 hexagonal
	Ordenamento de carga	LuFe_2O_4
	Ferroelétricos eletrônicos	
	Ordenamento magnético	RMnO_3 ortorrômbico,
	Ferroelétricos magnéticos	RMn_2O_5

Fonte: MOYA, 2022.

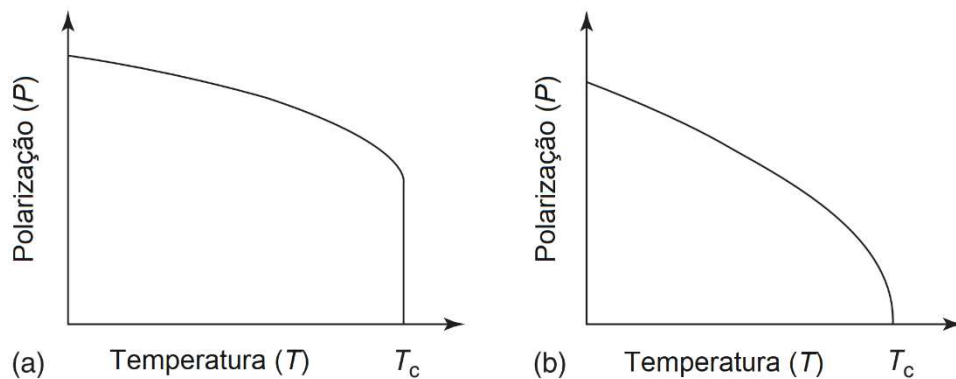
Outro exemplo de ferroelétrico próprio que tem sua polarização do tipo “*lone-pair*” (ou par de elétrons solitários), conforme mostrado na Tabela 1, seria a ferrita de bismuto (BiFeO_3 , BFO), que apresenta uma estrutura perovskita de fase ferroelétrica com simetria romboédrica a temperatura ambiente. O BFO tem sua polarização devido a um par de elétron solitário (s^2) do íon Bi^{3+} , cujo efeito promove um deslocamento do íon da sua posição de equilíbrio no sítio A, dando origem à polarização espontânea (CATALAN, 2009; MOREAU, 1971). Para os compostos hexagonais a base de MnO_5 a polarização surge devido a fatores geométricos, onde distorções e inclinações das bipirâmides de MnO_5 dão origem à polarização (SPALDIN, 2017). Nos sistemas chamados de ferroelétricos eletrônicos, como no caso do LiFe_2O_4 , o responsável pela polarização é um ordenamento de cargas que surge devido a uma distribuição igualitária na célula unitária entre os íons de Fe^{2+} e Fe^{3+} sendo essa diferença de valência das cadeias próximas responsável pela aparição da polarização espontânea. Já os ferroelétricos com características magnéticas, como é o caso do TbMnO_3 , a polarização surge por meio de um ordenamento magnético, onde a polarização pode ser induzida por um campo magnético aplicado em uma determinada direção cristalográfica (KIMURA, 2003).

Como já mencionado, os sistemas ferroelétricos apresentam uma transição entre a fase ferroelétrica (não centrossimétrica) e uma fase centrossimétrica, denominada de paraelétrica. Neste contexto, a transição de fases consiste em uma mudança termodinâmica do sistema, que depende de condições externas tais como temperatura, tensão mecânica, campo elétrico, entre outros fatores. Do ponto de vista termodinâmico, a transição de fases pode ser classificada em

dois tipos, sendo estas de primeira e segunda ordem (BAIN, 2017), cujas características estão relacionadas com uma descontinuidade da energia livre. Desta forma, uma transição de fases de primeira ordem apresenta uma descontinuidade na primeira derivada da energia livre, enquanto em uma de segunda ordem a primeira derivada é contínua, mas a segunda derivada será descontinua. Em sistemas ferroelétricos, por exemplo, a transição de fases estará relacionada com a temperatura onde o material passa da fase paraelétrica (de altas temperaturas) para a fase ferroelétrica (de mais baixa temperatura), conhecida com temperatura de Curie (T_C). Neste caso, a grandeza física representante da descontinuidade (ou continuidade) em relação à energia livre será a polarização (P), sendo P , portanto, o parâmetro de ordem.

Como pode-se observar na Figura 1.5, a dependência da polarização com a temperatura possui características distintas para uma transição de primeira ordem (a) de uma transição de segunda ordem (b). No primeiro caso (a) a polarização tem uma queda abrupta na temperatura de transição de fases ferroelétrica-paraelétrica (T_C), enquanto no caso (b) a polarização tem uma queda suavizada em torno de T_C .

Figura 1.5: Comportamento da polarização (P) com a temperatura (T) para transições de fases de primeira e segunda ordem (a e b, respectivamente).



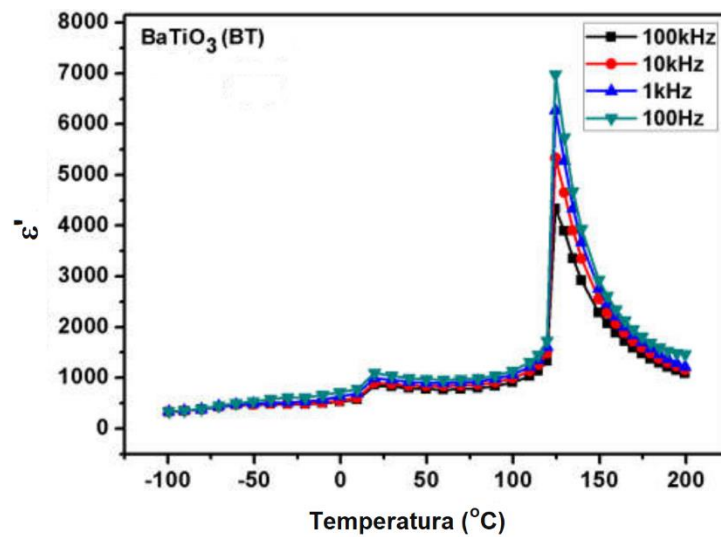
Fonte: BAIN, 2017.

As transições de fases podem ser também classificadas, atendendo à desordem estrutural, como displacivas ou ordem-desordem. Na transição de fases do tipo displaciva ocorre um deslocamento do íon oscilante, que se encontra fora do centro de simetria na fase ferroelétrica é deslocado para o centro da célula unitária na fase paraelétrica, perdendo a polarização espontânea (KITTEL, 1954). Já a transição do tipo ordem-desordem ainda apresenta pequenas regiões polares para temperaturas acima de T_C , que originam uma desordem estrutural que está associada ao fato dos íons oscilarem em dupla (ou multi) barreira de energia potencial. Portanto, além do efeito térmico, para que ocorra a transição de fases do tipo ordem-

desordem, os íons devem romper essa barreira de energia para que o material passe à fase paraelétrica, podendo, conseqüentemente, existir ainda regiões com fase ferroelétrica acima da T_C .

Outra forma de classificar a transição de fases nos materiais ferroelétricos está associada ao comportamento do pico de permissividade dielétrica com a temperatura, em torno da T_C , em função da frequência do campo aplicado. Para transições de fases do tipo normal, um pico muito bem definido da permissividade dielétrica é observado, ao mesmo tempo que T_C não depende da frequência. Este efeito pode ser observado na Figura 1.6, para o sistema BT puro. Neste tipo de transição de fases, tanto a parte real quanto a parte imaginária da permissividade dielétrica (ϵ' e ϵ'' , respectivamente) apresentam um pico bem definido em T_C , de forma que a temperatura de máxima permissividade dielétrica (T_m) irá coincidir com T_C , tanto em ϵ' como em ϵ'' .

Figura 1.6: Dependência da permissividade dielétrica com a temperatura para o sistema BT puro, para diferentes frequências do campo aplicado.



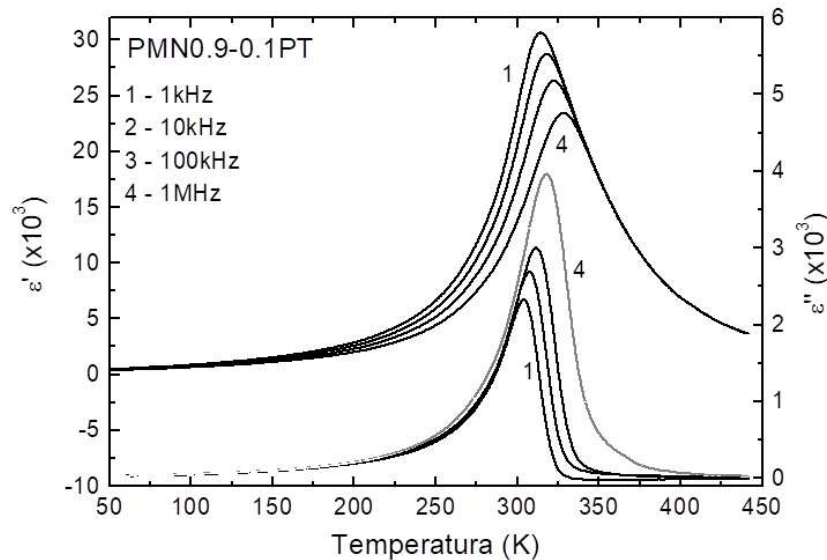
Fonte: ANSARI, 2018.

Além do mais, nos ferroelétricos ditos normais a permissividade dielétrica irá obedecer à lei de Curie-Weiss, dada pela equação 1.2, para temperaturas acima de T_C , onde a permissividade dielétrica apresenta um comportamento linear com a temperatura. Na equação 1.2 C e T_0 representam a constante de Curie-Weiss e a temperatura de Curie-Weiss, respectivamente, enquanto ϵ e ϵ_0 são a permissividade dielétrica do material e do vácuo, respectivamente. Para transições de fases de primeira ordem teremos que $T_0 < T_C$ e para transições de segunda ordem têm-se que $T_0 = T_C$.

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{C}{T - T_0} \quad (1.2)$$

Por outro lado, as transições de fases ferroelétrica-paraelétrica em que a temperatura de máxima permissividade dielétrica (T_m) apresenta um deslocamento para maiores valores de temperatura, com o aumento da frequência do campo aplicado, são classificadas como do tipo relaxoras, conforme observado na Figura 1.7. Observa-se, neste caso, que o valor máximo da permissividade dielétrica imaginária (ε''_m) não se comporta de maneira similar à permissividade dielétrica real máxima (ε'_m), como no caso dos ferroelétricos normais, manifestando um aumento de ε''_m com o aumento da frequência do campo aplicado, enquanto ε'_m diminui. Outra das principais características dos ferroelétricos relaxores é o fato de não possuírem uma única temperatura de transição de fases, possuindo uma faixa de temperatura entorno da T_m onde ocorre a transição de fase, o que causa um alargamento do pico de máxima permissividade dielétrica. Esse efeito é denominado de transição de fase difusa (TFD) e sua origem está associada à desordem composicional, onde existe uma concorrência de ocupação de diferentes íons no mesmo sítio cristalográfico.

Figura 1.7: Dependência da permissividade dielétrica com a temperatura para um ferroelétrico relaxor.

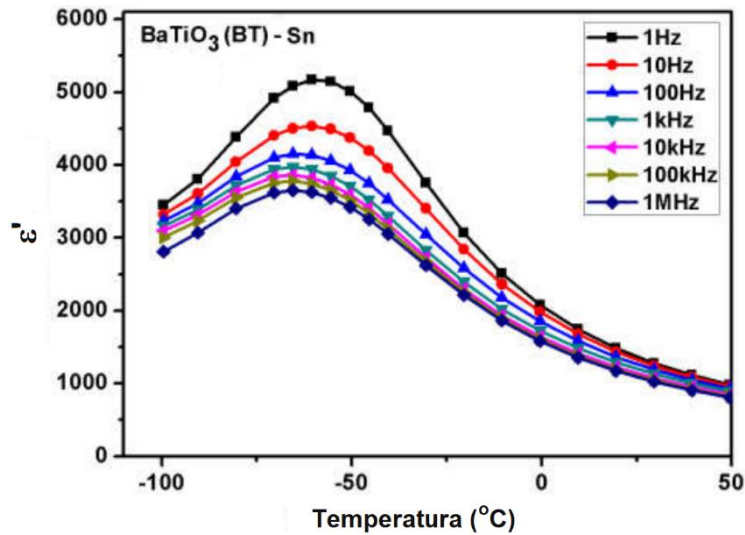


Fonte: GUERRA, 2004.

É importante ressaltar que esta característica de TFD não é somente observada nos ferroelétricos relaxores, mas também em soluções sólidas ferroelétricas com alta desordem composicional. Um exemplo dessa resposta é mostrado na Figura 1.8 para o BaTiO_3 .

modificado, onde a transição de fases apresenta um caráter difuso, porém resposta dielétrica não possui características relaxoras.

Figura 1.8: Dependência da permissividade dielétrica com a temperatura para um material ferroelétrico com transição difusa.



Fonte: ANSARI, 2018.

De forma geral, materiais ferroelétricos com transição de fases difusa não obedecem à lei de Curie-Weiss para temperaturas acima de T_m , necessitando, portanto, de modificações na equação fenomenológica que fazem com que a resposta dielétrica se ajuste de maneira satisfatória. Nesse contexto, algumas propostas foram reportadas na literatura, como modelos fenomenológicos alternativos, para analisar a resposta dielétrica com temperatura em materiais com TFD, dentre os quais se encontram os modelos de Kirillov, Uchino e Bovov, representados pelas equações 1.3, 1.4 e 1.5, respectivamente (KIRILLOV, 1973; UCHINO, 1982; BOKOV, 2000).

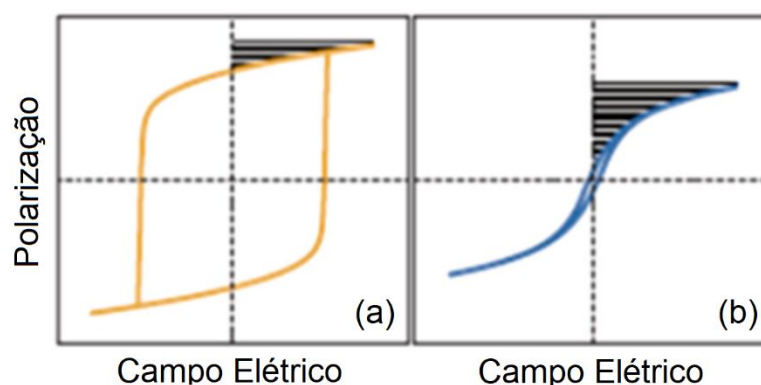
$$\varepsilon = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_m}{1 + \frac{(T - T_m)^2}{2\delta^2}} \quad (1.3)$$

$$\frac{1}{\varepsilon} - \frac{1}{\varepsilon_m} = \frac{(T - T_m)^{\gamma}}{C} \quad (1.4)$$

$$\frac{\varepsilon_m}{\varepsilon} - 1 = \frac{(T - T_m)^{\gamma}}{2\delta^2} \quad (1.5)$$

Os parâmetros δ e C são coeficientes que possuem unidades de temperatura e estão associados com a largura do pico de máxima permissividade dielétrica, entorno de T_m ; ou seja, quanto maior os valores desses parâmetros mais larga se torna a curva de transição de fases ferroelétrica-paraelétrica induzindo, portanto, que o material se tornou mais difuso. O parâmetro γ está associado ao caráter da transição, de forma que quando $\gamma = 2$ a transição é totalmente difusa (conduzindo à equação de Kirillov), para valores no intervalo $1 < \gamma < 2$, a transição é parcialmente difusa e quando $\gamma = 1$ a transição é do tipo normal (reduzindo-se à lei de Curie-Weiss). O parâmetro δ da equação de Bokov (1.5) é chamado de parâmetro de difusividade, onde valores altos representa uma transição de fase mais difusa, representando um alargamento do pico de permissividade próximo a T_m , para BOKOV, 2000, a invariância desse parâmetro com a frequência do campo aplicado indica que a dinâmica das nanoregiões polares está ligada à difusividade da transição. A equação de Uchino correlaciona a transição de fase com as movimentações da parede de domínio e reorientação de dipolo, onde um maior valor do expoente crítico pode indicar uma mobilidade das paredes de domínio mais pronunciada. Além da resposta dielétrica com a temperatura, outro padrão que se altera para os ferroelétricos relaxores, em relação aos normais, é a dependência da polarização com o campo elétrico aplicado, conhecido como ciclo de histerese ferroelétrica (curva P-E). Para os ferroelétricos normais, a histerese adota a forma mostrada na Figura 1.9a, onde a polarização remanescente não se reduz muito quando comparada com a polarização de saturação, e essa redução ocorre para minimizar a energia do sistema, como mencionado anteriormente. Já nos ferroelétricos relaxores, devido às flutuações composicionais, pequenas regiões polares se formam no resfriamento do material, da fase paraelétrica à fase ferroelétrica, fazendo com que a polarização dessas regiões não acompanhe a polarização do material, reduzindo bastante a P_r . Este comportamento reflete um ciclo do tipo *slim-loop*, como mostrado na Figura 1.9b.

Figura 1.9: Ciclo de histerese de um ferroelétrico normal (a) e um ferroelétrico relaxor (b).



Fonte: WANG, 2021.

Outro tipo de materiais, com características muito similares (do ponto de vista dielétrico) às observadas nos ferroelétricos normais, são os sistemas conhecidos como antiferroelétricos, onde a polarização dos dipolos adjacentes do mesmo domínio possui direção oposta (antiparalela), fazendo com que a polarização total dentro do mesmo domínio seja nula. Consequentemente, para um material antiferroelétrico a polarização remanescente será nula e ele terá dois ciclos de histerese ferroelétrica, um em cada direção de polarização do campo externo aplicado. No entanto, a polarização do sistema pode ser alterada (ou induzida) com aplicação de um campo elétrico externo suficientemente alto para poder alterar as direções dos dipolos antiparalelos (LIU, 2020). Em alguns materiais, ao aumentar a temperatura, a fase antiferroelétrica tem uma tendência de desaparecer surgindo uma fase ferroelétrica intermediária, antes do material passar à fase paraelétrica (HAO, 2013).

Do ponto de vista estrutural, os ferroelétricos podem ser agrupados em várias categorias (BAIN, 2017): octaedro de oxigênio com compartilhamento de vértices (I), Compostos que contêm radicais ligados por hidrogênio (II), Polímeros orgânicos (III) e Compósitos de polímeros cerâmicos (IV).

Octaedro de oxigênio com compartilhamento de vértices

Estes compostos são basicamente formados por óxidos mistos, onde o espaço entre os octaedros de íons de O^{2-} com íons do tipo B (BO_6) é preenchido por íons do tipo A. Na fase não polar, os centros geométricos dos íons irão coincidir, enquanto para a fase polar um deslocamento em relação ao centro do octaedro deverá ocorrer para o íon A ou B, induzindo, portanto, a polarização espontânea. Este tipo de materiais incluem as estruturas do tipo perovskita, onde podem se encontrar os sistemas $BaTiO_3$, $SrTiO_3$, $PbTiO_3$, $PbZr_xTi_{1-x}O_3$, $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$, $KNbO_3$ e $NaNbO_3$, tungstênio-bronze, formada por trióxidos de tungstênio (WO_3) ligadas a um metal alcalino, onde se encontram os sistemas $PbNb_2O_6$, $PbTa_2O_6$ e Na_xWO_3 (BAIN, 2017), e compostos estruturados em camadas de óxidos de bismuto (Aurivillius). A família de compostos Aurivillius, representada pela fórmula química $(Bi_2O_2)(A_{n-1}B_nO_{3n+1})^{2-}$, consiste em unidades de perovskitas $(A_{n-1}B_nO_{3n+1})^{2-}$ inseridas entre as camadas de bismuto do tipo $(Bi_2O_2)^{2+}$ (BAIN, 2017).

Compostos contendo radicais ligados a hidrogênio

Estes materiais são compostos ferroelétricos da família triglicina, que inclui a triglicina de sulfato, triglicina selenato, triglicina fluoroberilato, e as misturas desses cristais. A polarização nesses ferroelétricos surge devido à movimentação do átomo de hidrogênio em

relação à triglicina que promove um deslocamento do átomo de nitrogênio, e para temperaturas acima da T_C o hidrogênio é deslocado em relação ao eixo das triglicinas tornando os planos delas um espelho, anulando, portanto, a polarização espontânea (BAIN, 2017).

Polímeros orgânicos

São formados por cadeias poliméricas que exibem um comportamento ferroelétrico, ou seja, cadeias poliméricas polarizadas que podem ser reorientadas por um campo elétrico externo (BAIN, 2017). Além disso, para serem considerados ferroelétricos, estes materiais devem apresentar características piezoelétricas e piroelétricas, juntamente com a ferroeletricidade, visto que todo ferroelétrico é um piroelétrico e todo piroelétrico é um piezoelétrico. Com a aplicação do campo elétrico externo, os dipolos se reorientam na direção do campo, gerando assim a propriedade ferroelétrica no material essa polarização irá induzir um campo elétrico interno no polímero que pode alterar a sua forma, seja por encolhimento ou conformação do polímero, mostrando assim o efeito piezoelétrico. O efeito piroelétrico pode ser observado nestes materiais ao variar a temperatura, que altera a polarização. Como exemplo destes sistemas, se encontram o fluoreto de polivinilideno (PVDF) e outras variantes de politrifuoretileno (PMMA e P(VDF-TrFE)), que foram descobertas posteriormente.

Polímeros cerâmicos

Os compostos poliméricos cerâmicos são a junção de uma matriz polimérica com um material cerâmico com características ferroelétricas. Estes materiais têm características interessantes para aplicação prática, visto que possuem uma alta estabilidade térmica, baixo encolhimento e alta estabilidade térmica, e suas características podem ser moldadas de acordo com as escolhas das cargas funcionais, sistemas aglutinantes e aditivos plastificantes. Aliado ao fato de serem materiais de baixo custo de produção, bem como conciliar a maleabilidade dos polímeros com altas respostas eletroativas, os polímeros cerâmicos têm se mostrado uma boa alternativa para aplicação como sensores piroelétricos e transdutores piezoelétricos (BAIN, 2017).

1.1.3 Aplicações

Devido à grande gama de características físicas dos materiais ferroelétricos, incluindo até os efeitos correlacionados à mudança da polarização por meio de emissão de luz (RUBIO-MARCOS, 2015), provendo-lhes propriedades multifuncionais variadas, os mesmos tornam-se materiais promissores para uma grade diversidade de aplicações tecnológicas, uma vez que são

altamente sensíveis a diferentes estímulos, tais como tensão mecânica, temperatura, campo elétrico e campo magnético. Nesse contexto, no presente tópico será apresentada uma breve revisão das principais aplicações dos materiais ferroelétricos, destacando seu uso em diversos dispositivos eletrônicos, tais como memórias não voláteis (FeRAM), sensores e atuadores piezoelétricos, dispositivos eletro-ópticos, capacitores, sistemas fotovoltaicos e dispositivos para armazenamento de energia.

1.1.3.1 Dispositivos de memórias não voláteis (FeRAM)

Com o desenvolvimento tecnológico, a alta demanda de processamento de dados em alta velocidade usados em dispositivos de memória não volátil, também denominadas memórias de acesso aleatório, em inglês “random access memory” (RAM), tem elevado a necessidade de desenvolver dispositivos eletrônicos com maior desempenho. Os computadores, por exemplo, armazenam as informações por meio de códigos binários, onde se necessitam de meios físicos para fazerem a leitura e atribuírem um caráter binário (0 ou 1) para a existência (ou não) desse caráter físico. A título de exemplo, os primeiros computadores utilizavam válvulas, semelhantes a lâmpadas, que ao acenderem representavam o código 1 e quando apagadas representavam o código 0. No entanto, com a evolução tecnológica, se passou a utilizar transistores com passagem (código 1) ou não (código 0) de carga elétrica neles (DE MAGALHÃES CHAVES, 2019). A descoberta de novos materiais, promoveu o uso dos sistemas ferroelétricos para tais dispositivos, devido ao maior potencial de resposta, quando comparado aos convencionalmente utilizados (RUBIO-MARCOS, 2015). Nas chamadas memórias ferroelétricas de acesso aleatório (FeRAM), o armazenamento da informação se dá por meio da polarização em microrregiões, ao aplicar um campo elétrico externo. Uma das vantagens destes dispositivos é a versatilidade de uso quanto ao tamanho dos componentes (em forma de filmes finos), que tendem a ser menores, rápido processamento de leitura e gravação de dados, baixo consumo energético, assim como o baixo custo de fabricação, se comparadas com as memórias habilitadas comercialmente. Sistemas ferroelétricos tais como $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$, $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ e $\text{SrBi}_2(\text{Nb,Ta})_2\text{O}_9$, se destacam dentre os mais utilizados para tais aplicações (BAIN, 2017).

1.1.3.2 Sensores e atuadores

Como já citado anteriormente, os materiais ferroelétricos possuem também características piezoelétricas e piroelétricas, o que lhes confere a capacidade de serem aplicados como atuadores eletromecânicos e sensores piroelétricos, respectivamente. Essas propriedades se devem a que são materiais sensíveis à tensão mecânica e campo elétrico aplicado

(conseguindo converter em sinais elétricos e deformação do material, respectivamente), bem como a variações de temperatura, cuja mudança da polarização promove a aparição de cargas elétricas na superfície do material (BAIN, 2017). Os sistemas piezoelétricos podem ser empregados em diversos dispositivos, principalmente em transdutores, que convertem as vibrações mecânicas em sinais elétricos, podendo, portanto, serem usados em dispositivos de captação e emissão de som (HUANG, 2018). Pelo efeito piezoelétrico inverso, também é possível usar esses materiais para captação de sons, funcionando como sensores. Algumas das áreas onde eles têm sido amplamente utilizados são, por exemplo, no campo da medicina, na indústria automotiva e aeroespacial, entre outras.

Já os materiais piroelétricos possuem uma alta dependência da polarização elétrica com a temperatura, característica que os torna sensíveis às radiações, podendo, portanto, ser aplicados como sensores de temperatura na área sensorial de radiação infravermelha. Os sensores piroelétricos de radiação infravermelha possuem uma grande faixa de comprimento de onda de captação, e podem em sistemas de incêndio, detecção infravermelha de satélite, e sensores de movimento (BAIN, 217).

1.1.3.3 Dispositivos eletro-ópticos

Apesar dos materiais ferroelétricos não estarem diretamente ligados à relação com a luz, alguns fenômenos interessantes surgem quando a luz interage com eles. De acordo com a literatura recente (RUBIO-MARCOS, 2015), ao interagir com o material ferroelétrico, a luz pode produzir uma polarização elétrica, revelando possíveis correlações físicas e aumentando a faixa de aplicabilidade. Essa interação, que recebe o nome de fenômeno eletro-óptico, devido ao fato de que o campo elétrico interno do material afeta a velocidade de propagação da luz, despertando grande interesse em estudo e aplicações em diversas áreas, onde pode-se destacar moduladores, interruptores, lentes sintonizáveis, osciladores paramétricos e suas possíveis aplicações em telecomunicação e sistemas laser (TEOWEE, 1995; BUCHANAN, 2018).

1.1.3.4 Capacitores

Os capacitores são conhecidos por possuírem a capacidade de armazenar energia elétrica, cujo mecanismo será abordado mais adiante (no item 1.1.3.6) com mais detalhe. Constituídos por duas placas condutoras, entre as quais se encontra um material dielétrico, os capacitores possuem uma alta capacidade de liberar uma grande quantidade de energia armazenada em um pequeno intervalo de tempo (HALLIDAY, 1996). O material dielétrico dentro do capacitor determina a quantidade de carga elétrica que o dispositivo irá conseguir

armazenar, pois quanto maior a permissividade dielétrica maior será a capacitância do capacitor. Materiais ferroelétricos são dielétricos que possuem um alto valor de permissividade dielétrica, o que faz deles serem bons materiais na construção de capacitores, destacando-se, por exemplo, cerâmicas a base de BaTiO_3 que possuem permissividade dielétrica com valores extremamente altos em temperatura ambiente (~ 1.000), se comparados dielétricos convencionais e outros materiais poliméricos cuja permissividade está em torno de 5 ou 10 (RANDALL, 2004). Outro fator que interfere na capacitância é a espessura do material, pois quanto menor o volume do capacitor maior será a energia que ele consegue armazenar. Nesse cenário, os ferroelétricos tipos cerâmicas multicamadas, que consistem em disposição de várias camadas de uma matriz ferroelétrica ligadas entre eletrodos, fornecem aos capacitores ótimos resultados de armazenamento de energia reduzindo a espessura do capacitor e aumentando a permissividade dielétrica entre os eletrodos.

1.1.3.5 Sistemas fotovoltaicos

Os materiais usados em sistemas fotovoltaicos clássicos são compostos por semicondutores com junções tipo $p-n$ que criam no sistema um campo elétrico devido à diferença de energia dos semicondutores tipo p com os semicondutores tipo n , fazendo surgir uma corrente elétrica nas placas fotovoltaicas. Nos materiais ferroelétricos usados para dispositivos fotovoltaicos, a matriz para a geração da fotocorrente está no campo elétrico de polarização do material (YUAN, 2014). A fotocorrente gerada em ferroelétricos revela-se muito superior aos materiais convencionais, o que despertou um interesse crescente nestes materiais, com valores de fotovoltagem acima do *bandgap* do material (YUAN, 2014). Nesse sentido, os ferroelétricos cerâmicos do tipo polímeros orgânicos, tais como PVDF e P(VDF-TrFE) têm sido grandes destaques nestas aplicações pelo baixo custo de fabricação e pela grande densidade de carga polarizada gerada (RUBIO-MARCOS, 2015).

1.1.3.6 Armazenamento de energia

A situação crítica atual do planeta, com o aumento constante na média da temperatura global (cerca de $1,5^\circ\text{C}$ ao ano), atrelado ao crescente aumento na emissão de CO_2 na atmosfera, tem forçado uma mudança na matriz energética global, promovendo uma maior demanda na utilização de matrizes de energia limpa e renovável. Neste contexto, as exigências impostas pelo acordo de Paris para redução da emissão de CO_2 na natureza até 2030 e sua extinção total até 2050, têm forçado às indústrias para melhorar os seus níveis de produção, e à comunidade científica na busca de novos materiais alternativos (WANG, 2021). As principais matrizes

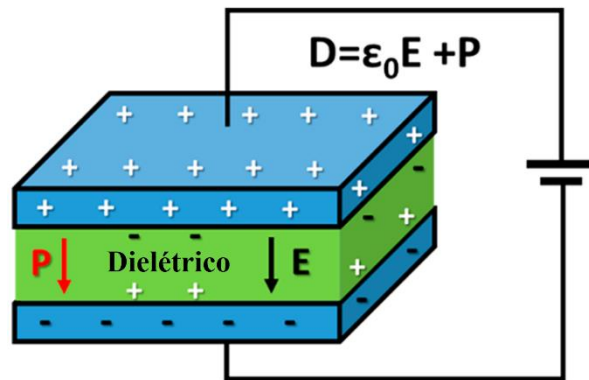
enérgicas limpas e renováveis são as eólicas e solares, cuja produção está diretamente vinculada a fenômenos naturais não controláveis pelo homem, tais como vento e incidência solar. Para contornar esses problemas, surge a necessidade por armazenamento da energia nos picos de maior produção, sendo este um fator ponderante para o desenvolvimento e melhoria de novas tecnologias. Na atualidade já existem tecnologias de armazenamento de energia que incluem baterias tradicionais de lítio, supercondutores eletroquímicos e capacitores eletrostáticos, sendo estes últimos amplamente construídos no mundo (com cerca de 3 bilhões de capacitores cerâmicos multicamadas, ou “multilayer ceramic capacitors” - MLCC), conhecidos como componentes passivos (WANG, 2021). Se comparados com as baterias tradicionais, os capacitores eletrostáticos (ou dielétricos) possuem melhor densidade de potência, porém possuem baixa densidade de energia.

Do ponto de vista fundamental, os capacitores eletrostáticos serão ditos carregados quando suas placas paralelas possuem cargas $+q$ e $-q$, de forma que a carga líquida de um capacitor é zero. Desta forma, a carga armazenada adota-se como sendo q , que seria o módulo da carga das placas (HALLIDAY, 1996). Experimentalmente, observou-se que a carga q armazenada em um capacitor é sempre proporcional à diferença de potencial (V) aplicada nos terminais do capacitor e, portanto, a capacitância pode se expressar conforme a equação 1.6.

$$C = \frac{q}{V}. \quad (1.6)$$

Para determinar a capacitância de um material real, adota-se o modelo de um capacitor de placas planas e paralelas, conforme mostrado na Figura 1.10, onde o campo elétrico (E), é a soma do campo elétrico gerado pela placa positiva com o campo elétrico gerado pela placa negativa, isto é: $E = E_+ + E_-$. Tomando como referência um ponto exatamente no centro entre as duas placas, este campo será dado por $E = \sigma/\epsilon_0$, sendo σ a densidade superficial de carga ($\sigma = q/A$), onde A representa a área de cada placa, e ϵ_0 a permissividade dielétrica do vácuo.

Figura 1.10: Representação esquemática de um capacitor de faces planas e paralelas, onde D , E , P e ϵ_0 são o deslocamento elétrico, campo elétrico, polarização e permissividade dielétrica do vácuo, respectivamente



Fonte: WANG, 2021.

Desta forma, a diferença de potencial adota a forma dada pela equação 1.7, onde d representa a distância entre as placas.

$$V = \frac{Qd}{\epsilon_0 A} \quad (1.7)$$

Agrupando as duas equações 1.7 e 1.6, chega-se na seguinte relação para capacitância:

$$C = \frac{\epsilon_0 A}{d} \quad (1.8)$$

A equação 1.8 representa a capacitância para um capacitor sem material dielétrico entre as placas (ar). Ao inserir um material dielétrico, no entanto, a equação se altera surgindo um termo ϵ_r que representa a permissividade dielétrica relativa do material ($\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0}$), sendo ϵ a permissividade dielétrica do material, a dotando então a capacitância a forma descrita pelas equações 1.9 e 1.10.

$$C = \epsilon_r C_0 = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 A}{d} \quad (1.9)$$

$$C = \frac{\epsilon A}{d} \quad (1.10)$$

A capacitância dada pela equação 1.10 representa a quantidade de carga que o dispositivo consegue armazenar em suas placas, não a energia armazenada pelo capacitor. Neste

contexto, a energia armazenada será dada pela razão entre a diferença de potencial a que foi submetido o capacitor e a carga elétrica que ele acumulou nesse intervalo de tempo, de forma que $dU = Vdq$. Integrando esta expressão de 0 até a carga q máxima atingida, e usando a equação 1.6, obtém-se que:

$$U = \int_0^q \frac{q}{C} dq = \frac{q^2}{2C} \quad (1.11)$$

Expressando a equação 1.11 em termos da diferença de potencial, usando novamente a equação 1.6, a equação 1.11 pode ser reescrita como:

$$U = \frac{1}{2} CV^2 \quad (1.12)$$

A equação 1.12 expressa a energia potencial eletrostática armazenada por um capacitor. Considerando que o volume para um capacitor de placas planas paralelas é dado por Ad , a densidade de energia armazenada (μ) por esse capacitor será dada pela equação 1.13.

$$\mu = \frac{U}{Ad} = \frac{\frac{1}{2} CV^2}{Ad} \quad (1.13)$$

Substituindo a equação 1.10 na equação 1.13, tem-se:

$$\mu = \frac{\varepsilon}{2} \left(\frac{V}{d} \right)^2 \quad (1.14)$$

Sendo $E = \frac{V}{d}$, para um campo uniforme, a equação 1.14 adota a forma:

$$\mu = \frac{1}{2} \varepsilon E^2 \quad (1.15)$$

Para um material ferroelétrico, essa densidade de carga armazenada será levemente diferente dos capacitores convencionais, pois a energia armazenada, bem como a densidade de energia armazenada, agora será expressa em função da polarização do material, não sendo

expressa em função do campo. Desta forma, tomando a energia potencial eletrostática como sendo $dU = Vdq$, e renomeando a densidade de energia armazenada de J_s , obtém-se:

$$J_s = \frac{U}{Ad} = \frac{\int_0^q Vdq}{Ad} \quad (1.16)$$

Sendo o deslocamento elétrico dado por $D = \frac{q}{A}$, e considerando que $E = \frac{V}{d}$, a equação 1.16 pode-se reescrever como sendo:

$$J_s = \int_0^D EdD \quad (1.17)$$

Na Figura 1.10 pode ser visto que $D = \varepsilon_0 E + P$, porém considerando que para materiais possuem alta permissividade dielétrica, comparando com dielétrico convencionais, pode-se aproximar o deslocamento elétrico da polarização; logo a equação 1.17 pode ser escrita como:

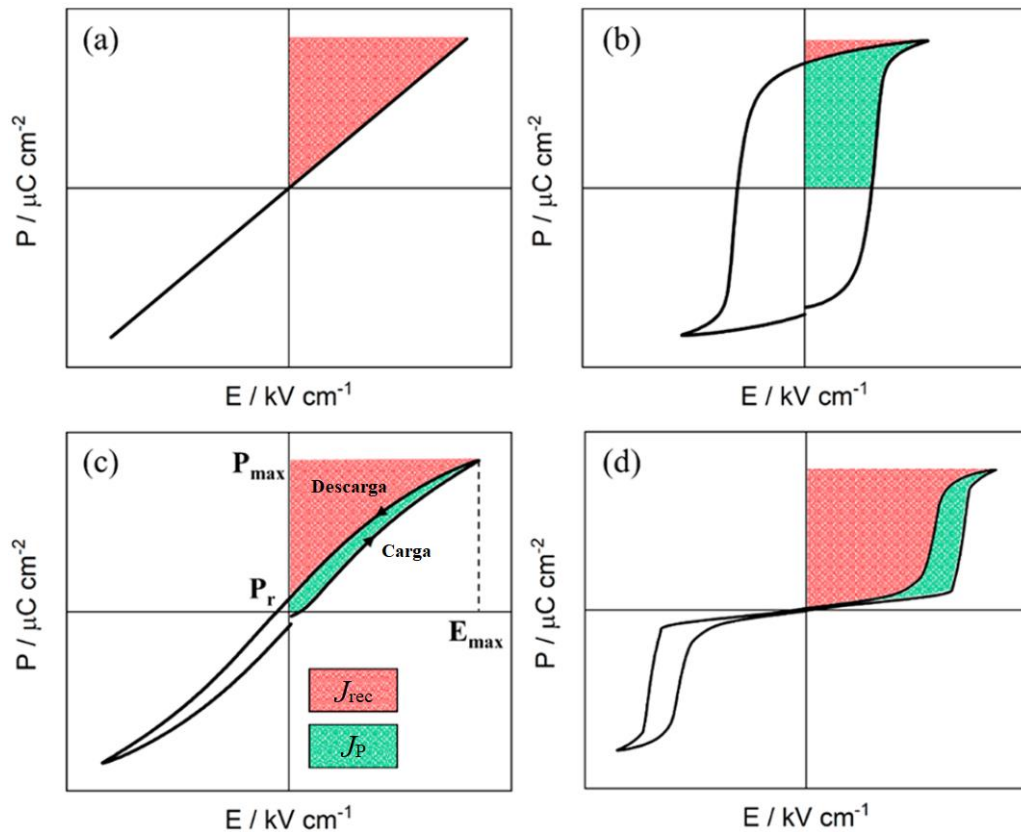
$$J_s = \int_0^{P_{max}} EdP \quad (1.18)$$

Da equação 1.18 pode ser observado que a densidade de energia armazenada se torna a área delimitada pelo gráfico da polarização com o campo elétrico (curva de histerese ferroelétrica). Portanto, a densidade de energia armazenada em um material ferroelétrico pode ser calculada diretamente a partir do ciclo de histerese ferroelétrica, e corresponde a toda a energia que foi armazenada em um capacitor, não levando em consideração as perdas de energia no processo de carga e descarga do capacitor. Define-se, portanto, J_s como sendo a soma da energia perdida mais a energia utilizada, sendo esta última denominada como a energia de descarga (ou energia recuperável) (JAFFE, 1958), que para os materiais ferroelétricos é identificada como a área correspondente à região entre a polarização remanescente e a polarização máxima que o material ferroelétrico pode alcançar. Portanto, quando maior a área nessa região mais energia durante a descarga o capacitor será capaz de liberar (WANG, 2021). Desta forma, a energia recuperável (J_{rec}) pode ser representada de acordo com a equação 1.19.

$$J_{rec} = \int_{P_r}^{P_m} EdP \quad (1.19)$$

Na Figura 1.11 são apresentadas as curvas da polarização em função do campo elétrico para diferentes tipos de materiais dielétricos, a saber: dielétrico linear (a), ferroelétrico normal (b), ferroelétrico relaxor (c) e antiferroelétrico (d). Em todos os casos é mostrada a região que representa a densidade de energia recuperável (em cor vermelha), bem como a densidade de energia perdida, ou dissipada (em cor verde). A partir da figura, podem ser verificados quais fatores irão contribuir para uma melhor densidade de energia recuperável, que incluem altos valores de polarização máxima e baixos valores de polarização remanescente. Essa grande diferença só é alcançada em ferroelétricos relaxores e antiferroelétricos, sendo muito pequena para os ferroelétricos normais, que possuem baixos valores de energia recuperável se comparados com os ferroelétricos relaxores e antiferroelétricos. É importante ressaltar que valores muito pequenos de energia recuperável são alcançados nos dielétricos lineares, devido ao baixo campo de ruptura, o que faz que apresentem valores muito baixos de polarização máxima, resultando em valores muito inferiores de J_{rec} quando comparados com os reportados para os ferroelétricos normais, relaxores e antiferroelétricos.

Figura 1.11: Ilustração da curva de histerese para diferentes materiais dielétricos: dielétrico linear (a), ferroelétrico normal (b), ferroelétrico relaxor (c) e antiferroelétrico (d).



Fonte: WANG, 2021.

Outro fator que interfere na densidade de energia recuperável vem da observação da equação 1.19, quanto maior for o valor do campo de ruptura, maior será o valor do campo máximo aplicado, promovendo assim uma maior densidade de energia recuperável. Além da quantidade de energia armazenada outro fator importante é a eficiência de armazenamento de energia do material, que condiciona sua qualidade e uso em circuitos elétricos. A eficiência (η) da energia armazenada é dada pela razão entre a densidade de energia total armazenada e a densidade de energia recuperável no sistema, conforme representado na equação 1.20, onde J_P representa a energia perdida (ou dissipada) no processo de carga e descarga do capacitor.

$$\eta = \frac{J_{\text{rec}}}{J_s} = \frac{J_{\text{rec}}}{J_P + J_{\text{rec}}} \quad (1.20)$$

Voltando à Figura 1.11 é possível observar que os dielétricos lineares possuem um alto valor de eficiência de energia armazenada, devido às suas baixas perdas, que são praticamente nulas. No entanto, devido ao seu baixo valor de permissividade dielétrica e baixos valores de campo de ruptura a densidade de energia armazenada por esses sistemas ainda será baixa para sua aplicação. Já os ferroelétricos relaxores, por apresentarem baixos valores de polarização remanescente e altos valores de campos de ruptura, concomitantemente com elevados valores de permissividade dielétrica e altos valores de polarização máxima, bem como baixas perdas dielétricas, se tornam candidatos promissores para aplicação em dispositivos de armazenamento de energia.

1.2 O titanato de bário

1.2.1 História, propriedades e aplicações

Durante a segunda guerra mundial, o fluxo naval que garantia o comércio ficou comprometido, de forma que a exportação de minerais oriundos da América do Sul se tornou insustentável, trazendo uma grande dificuldade para a obtenção e comercialização de Mica (RANDALL, 2004), um minério extremamente importante na utilização em circuitos elétricos para uso em capacitores. Nesse contexto, com a necessidade de capacitores para melhorar a comunicação durante o período da guerra, vários países buscaram materiais alternativos como substitutos da Mica. Foi então que surgiu o sistema titanato de bário, um sistema obtido a partir da mistura de dióxido de titânio (TiO_2) com óxido de bário (BaO), que a julgar pela história fora descoberto simultaneamente por Estados Unidos, Reino Unido, Rússia e Japão. O titanato de bário (BaTiO_3) tornou-se então um material muito promissor devido à alta permissividade

dielétrica que apresentava em temperatura ambiente, quando comparado com dielétricos convencionais (ACOSTA, 2017; RANDALL, 2004).

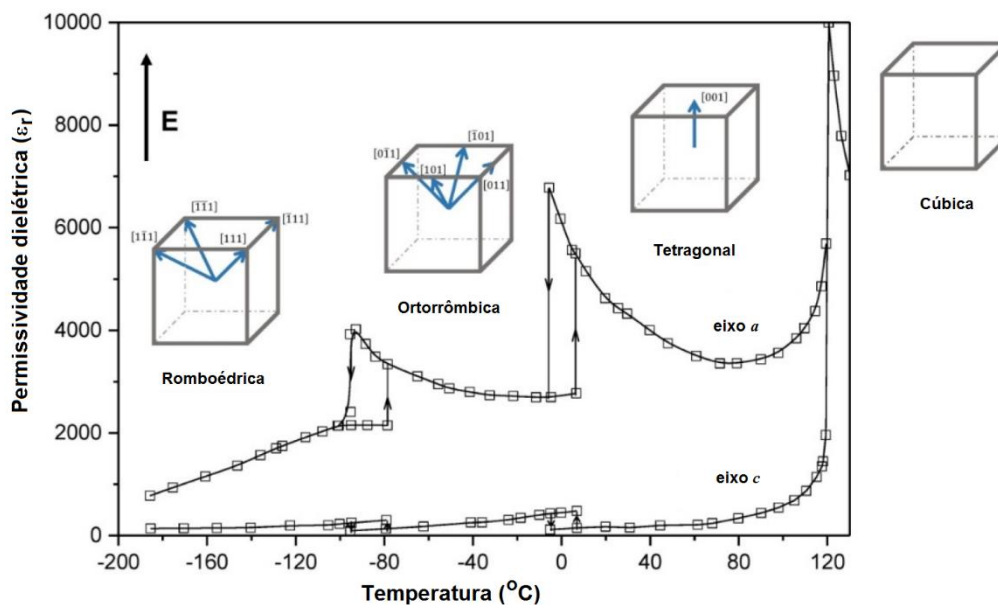
Inicialmente, a descoberta do BaTiO_3 (BT) não estava relacionada com a ferroeletricidade do material. O interesse nas pesquisas estava apenas voltado para o aumento da permissividade dielétrica (> 1000), que fora dez vezes maior que a permissividade dielétrica reportada para o TiO_2 (~ 110). No entanto, na tentativa de entender e explicar a anomalia apresentada na permissividade dielétrica em função da temperatura, Von Hippel (VON HIPPEL, 1946) nos Estados Unidos e Wul (WUL, 1946) na Rússia, demonstraram em 1945 e 1946, respectivamente, a comutação ferroelétrica nas cerâmicas de BT analisadas, o que foi extremamente importante pois foi a primeira vez que fora reportado o comportamento ferroelétrico em uma cerâmica obtida de óxidos simples, sem correlação com o hidrogênio. Até então acreditava-se que a ferroeletricidade só era possível a partir da ligação de di-hidrogenofosfato de potássio e cristais de ligação de hidrogênio com transições de fases do tipo ordem-desordem (ACOSTA, 2017). Após o fim da segunda guerra mundial, ainda continuaram os avanços experimentais e teóricos para explicar a estrutura cristalina e o fenômeno da ferroeletricidade observada no sistema BT, bem como outras propriedades física apresentadas. Na mesma década de 1940, outros estudos realizados em paralelo, principalmente por Megaw (MEGAW, 1945), Kay e Voudsen no Reino Unido (KAY, VOUDSEN, 1949), e os trabalhos realizados por Miyake e Ueda no Japão (SHIZUO, RYUZO, 1946), foram úteis para explicar estrutura cristalina do sistema BT e sua transições no processo de resfriamento (ACOSTA, 2017).

O sistema BT também foi fundamental para explicar o surgimento da polarização remanescente, podendo esta ser reorientada com a aplicação de um campo elétrico externo alternado. Gray (GRAY, 1946) ao estudar a piezeletricidade para produção de transdutores, observou que a polarização do material poderia ser reversível, de fato, com a aplicação de um campo elétrico externo, efeito que era desconhecido até então. Com a contribuição dos trabalhos de Forsbergh (FORSBERGH, 1949), ao analisar os domínios sobre a aplicação de tensões mecânicas e campo elétricos no BT, os primeiros produtos comerciais já começaram a ser desenvolvidos entre 1947 e 1950, voltados principalmente para aplicações em fono-captadores gráficos, transdutores para geração ultrassônica, acelerômetros e capacitores by-pass (ACOSTA, 2017). Além dos trabalhos experimentais reportados para o sistema BT, trabalhos teóricos foram também desenvolvidos, destacando-se a teoria fenomenológica de Devonshire, que buscava trazer uma relação entre as propriedades estruturais, dielétricas, eletromecânicas e térmicas do BT. Devonshire parte das teorias termodinâmicas de transição de fases de Landau,

e faz uma correlação com os sistemas ferroelétricos. Assim, com o desenvolvimento, tanto da parte teórica quanto experimental para o sistema BT, começou-se uma corrida no desenvolvimento de estruturas a base de BT, combinando-o com outros óxidos em busca de melhorias nas propriedades físicas apresentadas pelo sistema BT puro. Outros estudos foram também voltados para estudar e detalhar o diagrama de fases do BT, bem como na procura de novos métodos de sínteses para obter o BT policristalino com melhores propriedades (ACOSTA, 2017).

Como todo ferroelétrico, o BT é caracterizado por uma transição de fases ferroelétrica-paraelétrica de altas temperaturas, originada pelo deslocamento dos íons Ti^{4+} e O^{2-} em relação a ao íon Ba^{2+} na estrutura perovskita, para temperaturas abaixo de T_C . A fase centrossimétrica de altas temperaturas pertence à classe cristalina cúbica, com grupo espacial $m\bar{3}m$, e não possui propriedades piezoelétricas. A fase cúbica (paraelétrica) se mantém até temperaturas altas em torno de $1400\text{ }^\circ\text{C}$ onde assume uma fase hexagonal. Por outro lado, foi reportado para o sistema BT a presença de outras transições de fases, observadas em baixas temperaturas (SHUVALOV, 1970), de forma que o material passa de uma fase cúbica ($Pm\bar{3}m$) para a fase ferroelétrica com simetria tetragonal ($P4mm$) em torno de $120\text{ }^\circ\text{C}$, permanecendo em esta fase até aproximadamente a temperatura de $0\text{ }^\circ\text{C}$, abaixo da qual o material assume a fase ferroelétrica com simetria ortorrômbica ($Amm2$), e passa de ortorrômbica para a fase ferroelétrica com simetria romboédrica ($R3m$) a temperaturas próximas de $-90\text{ }^\circ\text{C}$. A Figura 1.12 mostra as diferentes transições de fases apresentadas pelo sistema BT, sendo o material ferroelétrico em uma ampla faixa de temperaturas, até atingir a fase paraelétrica acima de $120\text{ }^\circ\text{C}$ onde o material perde a polarização. As diferentes simetrias observadas (romboédrica, ortorrômbica e tetragonal) na fase ferroelétrica surgem das mudanças nas direções da polarização no material, de acordo com cada orientação cristalográfica (OLIVEIRA, 2017). Essas transições passam por mudanças nas características térmicas, mecânica e piezoelétricas do material, e trazem possíveis aplicações práticas, dependendo da faixa de temperatura analisada.

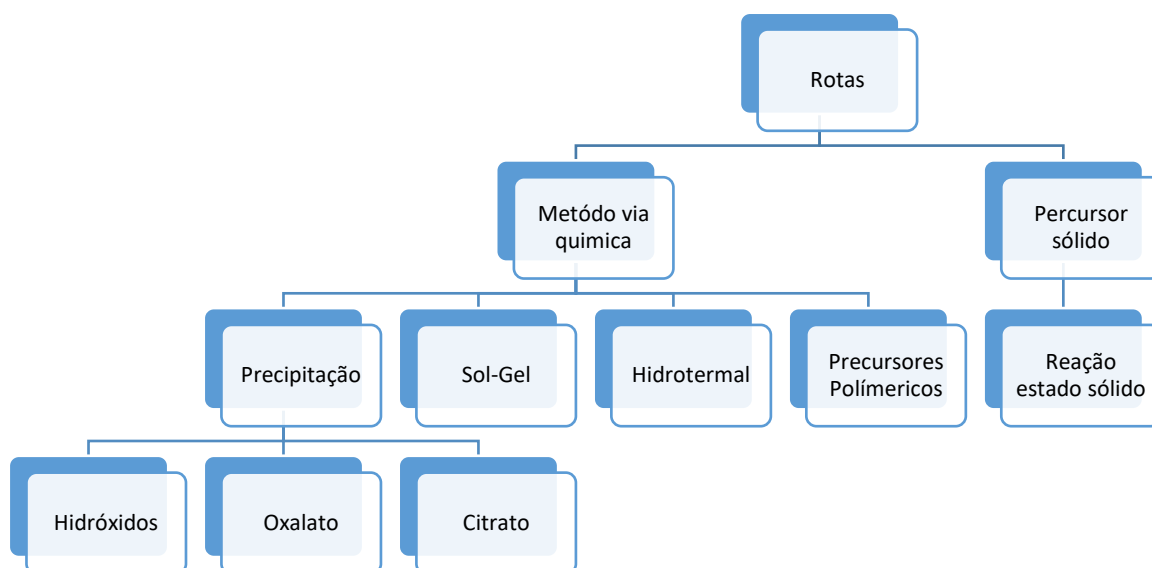
Figura 1.12: Transições de fases características do sistema BT puro, mostrando o comportamento da polarização espontânea para cada simetria cristalina.



Fonte: OLIVEIRA, 2017.

Outro fator determinante na melhoria das propriedades físicas finais, bem como na obtenção de amostras de qualidade é o método de preparação, visto que é no processo de síntese das amostras que se controlam, dentro do possível, as condições microestruturais que irão intervir nas respostas dielétricas, piezoelétrica, piroelétricas e ferroelétricas. Um dos métodos de síntese que tem sido usado de forma satisfatória na obtenção do BT consiste na mistura dos óxidos e carbonatos por reação de estado sólido (CABALLERO, 1994). No entanto, para algumas aplicações específicas, é necessário que o material apresente uma pureza e homogeneidade que não sempre são possíveis de se obter *via* método de reação do estado sólido (RES), de forma que outros métodos alternativos de síntese têm sido propostos, conforme resumido na Figura 1.13.

Figura 1.13 Esquema de síntese do BT por diferentes métodos de obtenção.



Fonte: Autor.

De acordo com a rota de síntese do sistema BT por **reação de estado sólido**, onde os pós de carbonato de bário (BaCO_3) e óxido de titânio (TiO_2) são misturados, a reação completa ocorre em várias etapas. Inicialmente, ocorre a decomposição do carbonato de bário e a junção de Ba^{2+} com as partículas de TiO_2 . Nessa etapa se tem o início da formação do BaTiO_3 e ocorre a liberação de CO_2 . O processo de formação do BT dificulta a difusão dos íons de Ba^{2+} , fazendo com que o carbonato reaja com as partículas de BaTiO_3 formando assim uma segunda fase (Ba_2TiO_4) e liberando gás carbônico dessa reação. Ao reagir esta segunda fase com o óxido de titânio é finalmente formado o BT, o que pode ser representado pela reação $\text{Ba}_2\text{TiO}_4 + \text{TiO}_2 \rightarrow 2\text{BaTiO}_3$. Esta reação requer altas temperaturas para ocorrer, visto que a estabilidade do carbonato de bário requer uma temperatura alta para iniciar a decomposição, bem como a difusão do Ba^{2+} ocorre em temperaturas próximas de 1000°C por um longo período. Essas altas temperaturas e longos períodos de tempo favorecem à formação de segundas fases, que podem ser suprimidas controlando a atmosfera com CO_2 .

Outro método muito utilizado é a síntese por via química, por **precipitação** de hidróxidos (MAZDIYASNI, 1969), onde se utiliza simultaneamente a decomposição de etóxido de titânio ($\text{Ti}(\text{OC}_5\text{H}_{11})_4$) e isopropóxido de bário ($\text{Ba}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$), e após um tratamento térmico entre 500 e 700°C elimina-se o carbono residual. O BT formado por este método é de alta pureza e muito bem cristalizado, sendo a inclusão de dopantes uma das facilidades da

técnica é. A desvantagem, no entanto, está nos altos custos dos alcóxidos e a hidrólise precoce do precursor de bário (MAZDIYASNI, 1969). O método de precipitação também pode ser utilizado com oxalatos e citratos, onde pó cerâmico obtido apresenta simétrica cúbica sendo necessário um tratamento térmico para estabilizar a fase tetragonal. Este processo é utilizado industrialmente em grande escala para fabricação de condensadores e termistores, apresentando o material tamanho de grãos menores e mais homogêneos.

Já o processo de síntese por **sol-gel** consiste na produção, inicialmente, de um sol por meio de mistura de produtos orgânicos adequados. Posteriormente, uma polimerização inorgânica com hidrólise e reação de condensação é feita para se obter um gel, que será secado e passara por pirolise para obtenção do produto sintetizado. O sol coloidal pode ser produzido por meio de alcóxidos, acetados ou hidróxidos. Na formação do gel, se eliminam os íons estabilizantes (ou água), e durante a secagem do gel se determina a morfologia e o tamanho do grão. O método de sol-gel apresenta como vantagem um elevado grau de pureza, controle preciso da estequiometria, homogeneidade molecular e baixas temperaturas de síntese. No entanto, devido ao forte estado de agregação do pó obtido, bem como a difícil reprodutibilidade do método pelos vários parâmetros a serem controlados durante o processo, este método tem uma baixa aplicação de uso comercial (CABALLERO, 1994).

Por outro lado, o método **hidrotermal** pode ser feito por meio de uma suspensão de hidróxido de titânio com sais de bário a uma temperatura de 100 a 300 °C e uma pressão de 5-10 bars. O pó cerâmico obtido tem partículas uniformes e com tamanhos abaixo dos 10^{-6} m, cristalizadas e com alto grau de homogeneidade. Este método tem se tornado interessante devido à baixa temperatura de síntese e o uso de precursores simples. No entanto, possui como principal desvantagem o fato de não possuir um fácil controle estequiométrico e, por muitas vezes, a reação tende a não ser completa (CABALLERO, 1994).

Como pode ser observado, o processo de sinterização de cerâmicas ferroelétricas é de extrema importância, no intuito de melhorar (ou otimizar) as propriedades físicas e estruturais, tendo os diversos métodos utilizados suas desvantagens. Em qualquer caso, durante o processo de sinterização do material ocorre a contração da cerâmica e, conseqüentemente, a redução dos espaços vazios (poros), buscando-se atingir uma alta densidade com a redução máxima da porosidade. Por tanto, a otimização do processo de sinterização é de extrema relevância para otimizar as propriedades microestruturais do material. Outro fator que vai favorecer a não uniformidade é a utilização de precursores que não apresentam uniformidade no tamanho das partículas. Partículas aglomeradas antes da sinterização também favorecem ao crescimento dos grãos, visto que os grãos tendem a se compor e densificar dentro dos aglomerados segregando,

portanto, da matriz (CABALLERO, 1994). A formação de fases líquidas, por exemplo, durante o processo de sinterização favorece ao crescimento de grãos e a não uniformidade na estrutura.

No processo de síntese do material ocorre a formação dos domínios ferroelétricos durante o resfriamento, como uma forma de minimizar a energia. Para temperaturas abaixo de temperatura de transição ferroelétrica-paraelétrica, a polarização gerada nas células unitárias começa a gerar uma tensão devido à força de interação entre os dipolos de células adjacentes. No intuito de minimizar essa força, regiões de domínios prioritários são formados, e a separação entre domínios de direções distintas é denominada parede de domínio, que será classificada de acordo à direção dos domínios que ela delimita. No caso do BT, as paredes de domínio possíveis formados serão as de 90° ou 180°. Uma vez que as paredes de domínio de 90° possuem ordem de $\sim 0,4 \mu\text{m}$, a probabilidade de surgimento dessas paredes de domínio se limita à formação grãos grandes. À temperatura ambiente, o BT se apresenta como um material isolante, com resistividade entre $10^9\text{--}10^{12} \Omega\cdot\text{cm}$, possuindo um *bandgap* de $\sim 3 \text{ eV}$. Porém, se durante a sinterização ocorre a formação de vacâncias (catiônicas ou de oxigênio) na estrutura, o sistema BaTiO_3 pode apresentar características semicondutoras. Esses defeitos cristalinos (vacâncias), que afetam fortemente as características elétricas do material, estão relacionados às altas temperaturas de síntese do material, sendo esses defeitos responsáveis por mudanças nas características de condução, reduzindo a resistividade do material (CABALLERO, 1994).

As propriedades dielétricas do sistema BT estão diretamente ligadas às propriedades microestruturais resultantes da sinterização, sendo os principais fatores o tamanho do grão, a porosidade e a presença de segundas fases (YANG, 2012; CHEN, 2014). O tamanho do grão, por exemplo, pode interferir nos valores de permissividade do material, sendo reportados em monocristais valores de permissividade entorno de 4000, enquanto para materiais com tamanho de grão pequeno ($\sim 1 \mu\text{m}$), se reportam valores de permissividade em torno de 6000. Como mencionado anteriormente, sistemas com tamanho de grão muito baixo não exibem parede de domínio de 90°, e para esses casos a tensão interna se torna menor o que favorece para obtenção de valores superiores de permissividade dielétrica. Por outro lado, tamanhos de grão inferiores a $0,3 \mu\text{m}$ já mostraram interferir na tetragonalidade do material, bem como na temperatura de Curie. Neste sentido já foi reportada a fase cúbica do BT à temperatura ambiente, apresentando o material tamanho de grão inferior a $0,12 \mu\text{m}$ (UCHINO, 1989). Da mesma forma, a porosidade também afeta a polarização macroscópica do material, e neste sentido alguns modelos matemáticos foram desenvolvidos correlacionando os poros com as propriedades dielétricas. A formação de segundas fases torna-se outro fator determinante nas propriedades dielétricas do

material, de maneira que se busca uma correlação entre a permissividade dielétrica do material e das fases secundárias, a partir da fração do volume que cada fase (FERNANDEZ, 1991).

Do ponto de vista de aplicabilidade, os materiais cerâmicos a base de titânato de bário têm encontrado seu nicho em diversos dispositivos eletrônicos que incluem capacitores e termistores, representando, por exemplo, os materiais cerâmicos multicamadas um 70 a 75 % da produção de dispositivos usado na indústria eletrônica. A tabela 2 resume algumas das aplicações práticas do BT.

Tabela 2: Aplicações mais importantes dos materiais baseados em BaTiO₃.

Fenômeno	Aplicação
Material Dielétrico	Capacitores discretos e multicamadas
	Capacitores de alta tensão
	Supercapacitores para armazenamento de energia
Material Piezoelétrico	Ignitores, detonadores (efeito direto)
	Geradores solares (efeito inverso)
	Sensores de fluxo ultrassônico (efeito misto)
Material PTCR	Limitadores de tensão e temperatura
	Elementos retardadores
	Sensores de nível de líquido
Material Piroelétrico	Detectores de infravermelho e micro-ondas
Material semiconductor	Fotocondutor para a obtenção de H ₂ por hidrólise da água

Fonte: Adaptado de CABALLERO, 1994.

Pode se observar, por tanto, que o sistema BT é extremamente importante (do ponto de vista industrial) podendo ser usado em uma ampla gama de dispositivos eletroeletrônicos.

1.2.2 Titanato de bário modificado (dopagens)

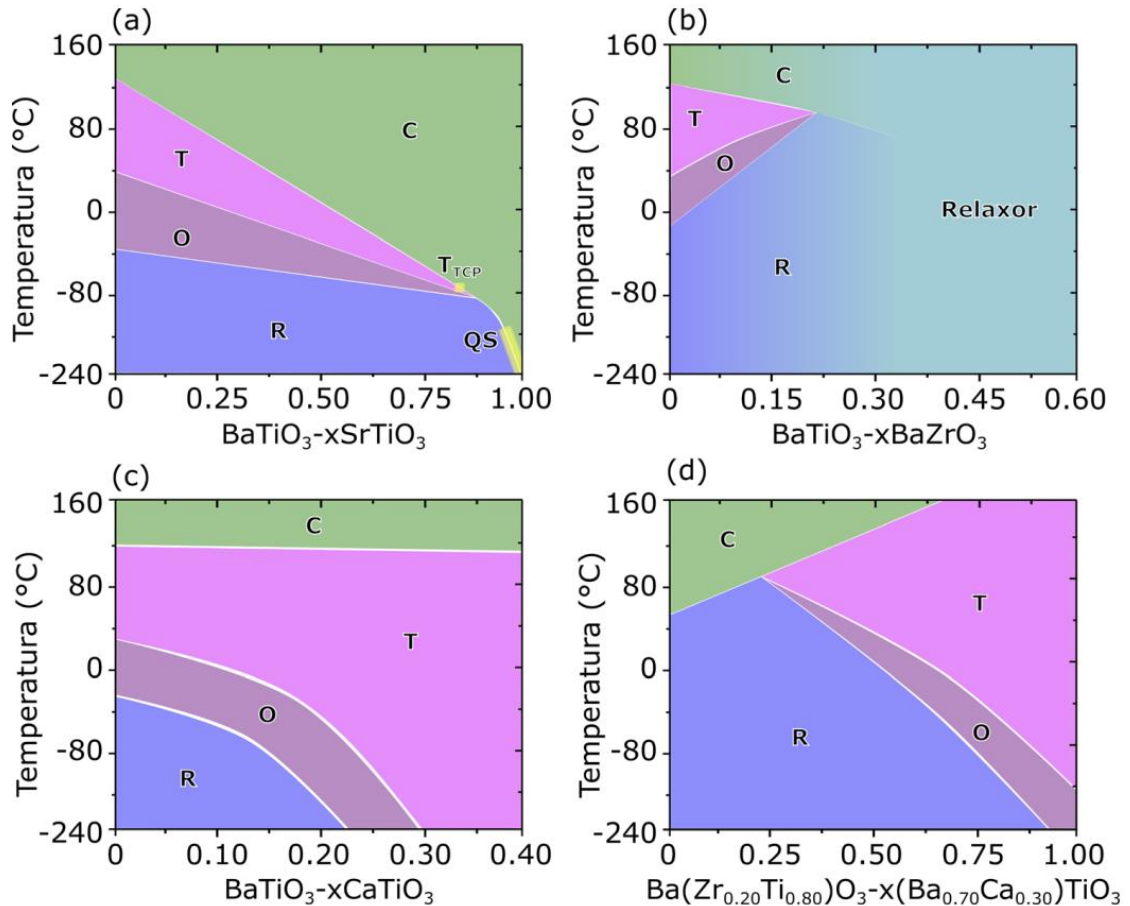
As dopagens em sistemas com estrutura perovskita consistem em substituições catiônicas dentro dos sítios A ou B da estrutura que, mesmo em pequenas concentrações, têm a capacidade de alterar as propriedades funcionais modificando as contribuições extrínsecas do material (ACOSTA, 2017). As substituições podem ser do tipo isso-valente ou alio-valente, onde isso-valentes serão substituições entre íons dopantes e hospedeiros de igual valência e alio-valente para íons de diferentes valências, podendo estas ser maior ou menor às dos íons

hospedeiros. Em sistemas onde ocorre uma substituição alio-valente, o íon dopante pode ser considerado como doador ou aceitador, a depender do grau de oxidação em relação ao íon hospedeiro (ART, 1988; CARL, 1977). Para substituições alio-valentes que envolvem íons aceptadores, é gerada uma compensação de cargas com a criação de vacâncias de oxigênio, que podem induzir defeitos estruturais que alteram os campos elásticos e eletrostáticos (ACOSTA, 2017). Estes fatores podem favorecer o endurecimento ferroelétrico das amostras, que culmina em uma redução das respostas dielétricas, piezoelétricas e do fator de dissipação. Por outro lado, substituições catiônicas envolvendo íons doadores irão promover a formação de vacâncias de catiônicas. Este tipo de substituição favorece à formação de ferroelétricos moles, que apresentam um aumento da polarização remanescente, altas perdas dielétricas e um aumento das propriedades dielétricas e piezoelétricas (EICHEL, 2007).

Substituições isso-valentes no sítio B do BaTiO_3 , com elementos como Sn^{4+} , Hf^{4+} ou Zr^{4+} , na posição do íon Ti^{4+} , induzem transições do tipo polimórfica no sistema alterando o limite de fases, onde percebe-se uma redução da temperatura de transição de fases paraelétrica-ferroelétrica (PE-FE) e um aumento nas transições de fases ferroelétrica-ferroelétrica (FE-FE) de baixas temperaturas, ou seja, tetragonal-ortorrômbica e ortorrômbica-romboédrica, existindo um ponto de estabilidade das quatro fases cúbica-tetragonal-ortorrômbica-romboédrica (ACOSTA, 2017). A Figura 1.14 mostra os diferentes diagramas de fases de sistemas binários a base de BT, mostrando algumas transições de fases para diferentes tipos de substituições catiônicas. Ao incluir o íon Sr^{2+} no sítio A (a), todas as transições de fases, tanto paraelétrica-ferroelétrica, quanto as transições de fases FE-FE, manifestam uma redução em sua temperatura característica. Este tipo de diagrama de fases é denominado de “*deslocamento*”. Já para substituição com Zr^{4+} entrando no sítio B (b) ocorre um aumento das temperaturas em que ocorrem todas as transições de fases FE-FE, enquanto observa-se uma diminuição de T_C (transição PE-FE). Este tipo de diagrama de fases é denominado de “*pinçamento*”. O diagrama de fases apresentado na Figura 1.14c, ao substituir o Ba^{2+} por Ca^{2+} no sítio A, revela uma ligeira redução na T_C , enquanto as temperaturas características das transições de fases ortorrômbica-tetragonal e romboédrica-ortorrômbica desaparecem com o aumento da concentração de cálcio. Este tipo de diagrama de fases é denominado de “*desaparecimento*”. A modificação simultânea do BT, com inclusão dos íons Ca^{2+} e Zr^{4+} nos sítios a e B, respectivamente (BERA, 2005), conforme observado na Figura 1.14d, revela um diagrama de fases muito similar ao do sistema PZT (JAFFE, 1958), denominado diagrama de fases morfotrópico. Porém, pela definição e nomenclatura propostas por Jaffe (JAFFE, 1958), todas as transições de fases apresentadas na Figura 1.14 podem ser denominadas como polimórficas, pois nenhuma apresenta uma transição

“vertical” com o aumento da temperatura (ou seja, independente da temperatura), dependendo apenas da concentração.

Figura 1.14: Diagrama de fases de vários sistemas binários a base de BT



Fonte: ACOSTA, 2017.

Ao observar as transições de fases da Figura 1.14 observa-se uma tendência na alteração da temperatura de transição de fases paelétrica-ferroelétrica. Salje *e colaboradores* (SALJE, 1991), propõe que essa alteração em T_C com a concentração do dopante deve ocorrer em quatro etapas. Inicialmente, quando a concentração do dopante é baixa, os átomos dopantes estão espalhados na rede da base, e os campos de distorção deles não interagem; nesse estágio, a temperatura praticamente não se altera. A medida com que a concentração do dopante aumenta, os campos de distorção ainda estão sem se sobrepor, mas já podem se acoplar indiretamente por interações da rede cristalina hospedeira. Nesta segunda etapa, a redução da temperatura se torna linear com o aumento da concentração do dopante. Para maiores concentrações do dopante, no entanto, de forma que o conteúdo de mesmo se torna relevante, os campos de distorção agora se sobrepõem significativamente, o que produz campos conjugados e ocorre

uma redução mais drástica na temperatura de transição. Com concentrações ainda maiores do dopante, a distância média entre os átomos dopantes se torna comparável à separação interatômica no cristal hospedeiro e o campo passa a ser homogêneo. Nesta quarta e última etapa, a redução da temperatura de transição volta a ser linear com o aumento da concentração do dopante, porém com uma inclinação diferente da segunda etapa.

Do ponto de vista termodinâmico, aplicando-se a energia livre de Gibbs dos íons dopantes no polinômio de Landau é possível chegar a uma relação de como a temperatura afetada. Entretanto, a aplicação desta metodologia em sistemas reais torna-se um tanto complicada por vários fatores, uma vez que o tipo de dopante influencia nas transições de fases. Os íons dopantes podem ser divididos em três tipos: *i*- os que não geram campos elétricos locais, mas modificam a temperatura, *ii*- os que geram campos locais aleatórios que interagem com o cristal hospedeiro, e *iii*- os que são congelados termicamente fora do equilíbrio e permanecem abaixo da temperatura de transição. As substituições isso-valentes, como por exemplo com o íon Sn^{4+} , podem atuar como dopantes que não geram campos elétricos locais, porém podem produzir defeitos na forma de vacâncias e se comportarem gerando campos locais aleatórios. A coexistência de fases na linha limítrofe de transição de fases pode levar a comportamentos difusos que irão também afetar a temperatura de transição de fases.

1.2.2.1 Titanato de bário modificado com Sn^{4+} (BTS)

O sistema BaTiO_3 modificado com Sn^{4+} , representado pela fórmula $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ (BTS), consiste em uma substituição alio-valente, onde íon de Sn^{4+} substitui o Ti^{4+} no sítio B da estrutura perovskita. Depois de Smolensky (SMOLENSKY, 1954), que foi um dos primeiros trabalhos reportados na literatura para o BTS, um estudo sistemático do BTS para composições de 10 % e 13 % de Sn foi realizado por Cieminski (CIEMINSKI, 1990). O trabalho mostra uma análise das propriedades eletromecânicas do sistema BTS, comparando os resultados obtidos com cerâmicas a base de chumbo. O primeiro resultado observado pelos autores foi o fato de a propriedade eletromecânica possuir uma resposta distintas das cerâmicas a base de chumbo, uma vez que as curvas do campo de deformação apresentaram uma característica diferente, sendo quase quadrática para baixos valores de campo, seguida por uma dependência linear para altos valores de campo. Outro resultado que chamou a atenção foram os altos valores obtidos do coeficiente eletrostritivo, sendo estes superiores aos reportados até então para cerâmicas eletroestritivas convencionais. Este resultado o torna interessante para aplicações em sensores, tendo respostas muito altas para pequenos campos aplicados. As altas respostas eletromecânicas obtidas no sistema BTS foram atribuídas a um comportamento puramente eletroestritivo, que

está relacionado a uma forte dependência não linear da resposta dielétrica do material. Essa dependência não linear da permissividade dielétrica com a temperatura já havia sido descoberta, no entanto, por Smolensky (SMOLENSKY, 1954) ao mostrar que o sistema BTS possuía uma transição de fases difusa, sendo o primeiro ferroelétrico a apresentar essa característica (CIEMINSKI, 1990).

No mesmo ano, Toyoda *e colaboradores* (TOYODA, 1990), reportaram uma reanálise das transições de fases em sistemas a base de BT, e analisaram o diagrama de fases do sistema BTS. Os resultados mostraram um aumento da temperatura de transições de fases FE-FE, enquanto T_C diminui com o aumento da concentração de estanho na amostra. Os autores também observaram uma mudança no pico de transição de fases com a frequência, onde ocorrem as transições de fases FE-FE, mostrando não serem bem definidos na medida em que aumenta a quantidade de estanho, para composições acima de 10 %. Este efeito se dá pelo fato de que a temperatura de transição de fases paraelétrica-ferroelétrica diminui, juntamente com o alargamento do pico característico de transições difusas, promovendo o encontro desses picos. Porém, as anomalias observadas na permissividade dielétrica imaginária, juntamente com as anomalias reveladas nas medidas de correntes piroelétricas foram utilizadas como base para identificar as transições de fases.

Chang *e colaboradores* (CHANG, 1998), analisaram os padrões de difração de raios-X das amostras de BTS para concentrações no intervalo de 0 a 10 % de estanho no composto. Foi reportado que as amostras com baixo teor de estanho apresentam uma maior quantidade de fase tetragonal do que fase cúbica na estrutura. No entanto, à medida que o teor de estanho vai aumentando, a quantidade de fase tetragonal diminui, enquanto a quantidade de fase cúbica aumenta, até atingir a quantidade de 10 % de estanho onde a fase se mostra totalmente cúbica. O estudo observou também uma aproximação dos valores dos parâmetros de rede a e c à medida que se aumenta a concentração de estanho, até se igualarem para 10%, mostrando uma diminuição do fator de tetragonalidade (c/a) até chegar em 1. O estudo também indicou a formação de segundas fases atribuída pela dificuldade em conformar o material usando o método de reação do estado sólido. O baixo teor de estanho pode ter criado condições propícias para a formação de fase secundária, típica no processo de síntese do titanato de bário por reação do estado sólido.

Por outro lado, Baskaran e Chang (BASKARAN, 2001) analisaram as propriedades estruturais por espectroscopia Raman com temperatura para algumas amostras de BTS com concentrações de 2, 5, 10 e 12% de estanho. Ao analisar os resultados, os autores observaram os picos característicos da fase tetragonal para todas as composições em uma determinada faixa

de temperaturas, e que desapareciam com o aumento da temperatura. Os resultados confirmam que a temperatura de transição de fases de tetragonal para cúbica (PE-FE) diminui com o aumento de estanho. No entanto, um comportamento notório da transição de fases foi o fato da T_C durante o aquecimento ter sido diferente da temperatura desta transição no resfriamento, somente até 5 % de estanho, sendo T_C a mesma para as concentrações de 10 e 12 %. Esta diferença mostra uma histerese térmica que é característica das transições de primeira ordem. Com esse resultado, foi feito então uma análise do comportamento da permissividade dielétrica em relação à equação de Curie-Weiss, onde a curva de ϵ' acima de T_C segue satisfatoriamente a lei de Curie-Weiss para composições com até 5 % de estanho. Composições acima de 10 % os resultados mostraram não obedecer a lei de Curie-Weiss, satisfazendo a relação proposta por Uchino (Equação 1.4). Os resultados mostraram que para as amostras 10 e 12 % o coeficiente γ aumentou, apresentando um salto de um valor próximo de 1 (para 5 % de estanho) para valores superiores a 1,5 (para 10 e 12 % de estanho). O coeficiente C também apresentou um aumento para essas duas composições, indicando assim uma mudança no caráter da transição de tipo normal para difusa.

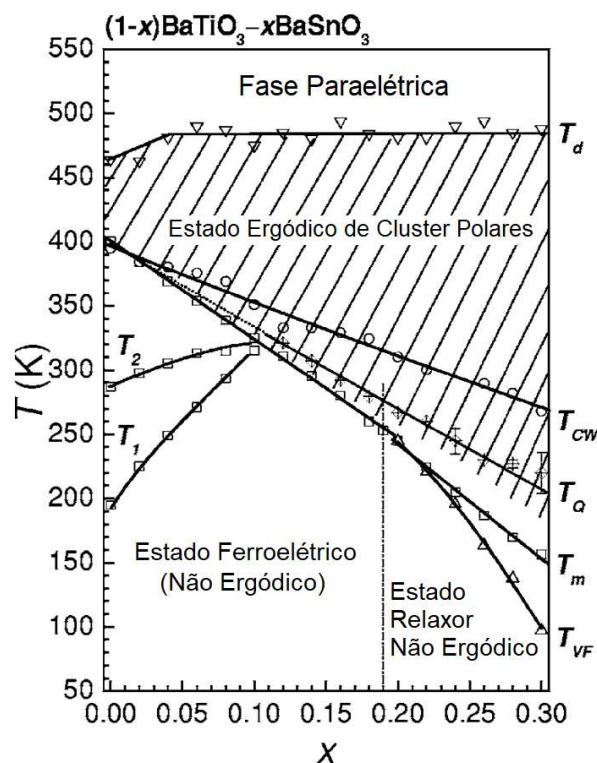
Uma análise da difusidade, e do comportamento relaxor, para as amostras de BTS com altas concentrações de estanho, foi também reportada, considerando 20 % e 30 % (XIAOYONG, 2003) e 12,5 % e 20 % de estanho (MUELLER, 2004). Observa-se que ambos os autores trabalham com uma mesma composição contendo 20 % de estanho e apresentam resultados condizentes quando analisam a difusividade do sistema BTS. Um resultado similar já havia sido reportado por outros autores, mostrando uma TFD para concentrações acima de 10% (BASKARAN, 2001). De fato, Xiaoyong observou uma resposta difusa, mas não observa uma influência significativa da frequência do campo elétrico na transição de fases PE-FE. Ao analisar o valor do parâmetro γ , Xiaoyong também observou que a amostra com 20 % de estanho apresentou um valor de 1,40, enquanto a amostra de 30% apresentou um valor de 1,97, sendo esta última composição a que apresentou uma variação significativa com a frequência. Xiaoyong então concluiu que o aumento do teor de estanho tem reduzido o tamanho das regiões polares ao mesmo tempo em que aumenta a frequência de relaxação dessas regiões, o que está provocando uma mudança de comportamento de um ferroelétrico com transição de fases difusa para um ferroelétrico relaxor.

Por outro lado, Mueller (MUELLER, 2004) ao analisar as composições com 12,5 % e 20 % de estanho observou que o estado relaxor e de transição de fases difusa no sistema BTS não obedece a relaxação dielétrica típica de Debye, indicando uma resposta dielétrica mais complexa para os ferroelétricos relaxores com transições de fases difusa. Liu (LIU, 2007)

analisa também a difusividade da transição para diferentes concentrações de estanho. Inicialmente, Liu observou que as amostras apresentam uma transição de fases difusa, tanto em temperatura ambiente quanto em baixas temperaturas, indicando uma característica difusa consistente. Segundo Liu, a TFD ocorre pelo surgimento de nano-regiões polares, caracterizadas pelo deslocamento de íons de Ti e O não-centralizados, sem correlação entre eles. O artigo ainda cita que devido ao comportamento difuso ser semelhante tanto abaixo quanto acima de T_m , o resultado pode sugerir um congelamento dinâmico das nano-regiões polares, e que essas regiões são unidimensionais. Liu ainda enfatiza que os comportamentos observados no sistema BTS não dependem unicamente da desordem composicional, mas também se devem à disposição e dinâmica dos íons de Ti e O na estrutura.

Lei e colaboradores (LEI, 2007), ao fazer uma análise da transição de fases no sistema BTS para várias composições, reportam um crossover das fases normal, difusa e relaxora. O diagrama de fases estabelecido por Lei (vide Figura 1.15) mostra que, para baixas concentrações de estanho, o sistema BTS se comporta como o sistema BT puro, apresentando as mesmas transições de fases: cúbica-tetragonal (T_m) tetragonal-ortorrômbica (T_2) e ortorrômbica-romboédrica (T_1). Lei reporta que T_m apresentou uma redução linear com o aumento da concentração de estanho, que pode estar associada a uma alteração na inclinação da curva da T_m com a concentração de estanho, ou seja, uma maior redução a partir da amostra com 19 % de estanho, indicando ser uma composição crítica para a transição de fases. A partir das medidas realizadas para várias frequências, e utilizando a relação de Vogel-Fulcher, Lei verificou que essa é composição limite acima da qual o sistema apresentará um comportamento relaxor. Esse crossover mostrou uma mudança no comportamento da transição de fases, que parte de uma transição de fases normal (de primeira ordem) para um comportamento difuso da transição para concentrações acima de 10 % de estanho, para composições superiores a 19 % de estanho o comportamento passa a ser típico de um ferroelétrico relaxor.

Figura 1.15: Diagrama de fases do sistema BTS, obtido por espectroscopia dielétrica, sendo as temperaturas das transições referidas às anomalias da permissividade para uma frequência de 100 kHz



Fonte: LEI, 2007.

Veselinovic *e colaboradores* (VESELINOVIC, 2016), por meio de difração de nêutrons e difração de raios-X fizeram uma análise estrutural detalhada do sistema BTS. À temperatura ambiente, foi identificada a fase tetragonal para a amostra pura de BT. Com o aumento do conteúdo do estanho se observa uma mistura de fases, apresentando as fases ferroelétricas com simetrias tetragonal e ortorrômbica para concentrações entre 2,5 e 7 % de estanho. Para as composições com 10 e 12% de estanho, no entanto, os autores observaram a coexistência das fases ferroelétrica (com simetria romboédrica) e paraelétrica (com simetria cúbica), e apenas a fase com simetria cúbica para concentrações acima de 15 % de estanho. O aumento de estanho na estrutura mostrou uma redução da distorção do octaedro de oxigênio, onde acima de 15 % essa distorção se mostrou próxima de 0, indicando que a fase cúbica está predominante. Os autores também observaram uma expansão do volume da célula unitária com o aumento do conteúdo de estanho, dado pela diferença entre os raios iônicos dos íons envolvidos. Os autores ainda fazem uma comparação dos resultados obtidos por difração de nêutrons com os resultados obtidos por difração de raios-X e mencionam que a técnica de difração de nêutrons se mostrou uma melhor escolha por ser mais sensível às distorções do octaedro de oxigênio.

Os estudos reportados na literatura, como os de Cieminski (CIEMINSKI, 1990), Toyoda (TOYODA, 1990), Chang (CHANG, 1998) e Merselmiz (MERSELMIZ, 2020), têm mostrado que o acréscimo de estanho na estrutura do titanato de bário afeta as propriedades funcionais, destacando-se dentre elas o aumento da permissividade dielétrica, redução da polarização remanescente e baixo campo coercitivo, que favorece à reversão da polarização do material. Estes fatores, ligados à perda da coerência das regiões polares, que foi mencionado por Lei (LEI, 2007) ser causada por aglomerados de nanoregiões polares, têm demonstrado uma aplicação potencial do sistema BTS para armazenamento de energia, sendo reportado por Merselmiz *e colaboradores* (MERSILMIZ, 2020) valores de densidade de energia recuperável de $65,1 \text{ mJ/cm}^3$ com um rendimento de $\sim 96 \%$ a uma temperatura de 100°C . Liu *e colaboradores* (LIU, 2017) reportaram uma análise sobre a piezoelectricidade do sistema BTS, onde mostram altos valores de coeficiente piezoelectrico d_{33} ($\sim 920 \text{ pC/N}$), com uma eletrodeformação em torno de $0,15 \%$, indicando ser possível uma boa aplicação em sensores e atuadores.

Como verificado, uma ampla literatura já existe para o sistema BTS, principalmente quando se trata das suas características da transição de fases. No entanto, um estudo das propriedades funcionais do sistema BTS que contemple uma ampla faixa composicional, ainda está em falta na literatura. Desta forma, o presente trabalho propõe investigar as propriedades físicas multifuncionais para composições com 3, 6, 9, 12, 15 e 20 % de estanho, no intuito de verificar a influência do íon dopante não só nas propriedades estruturais e elétricas, mas também nas características de armazenamento de energia, fato que tem sido pouco reportado na literatura.

2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1 Síntese das amostras

O sistema BaTiO_3 , modificado com estanho (Sn), foi sintetizado pelo método convencional de reação do estado sólido (cuja metodologia foi abordada na seção 1.2.1), de acordo com a fórmula química $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ (BTS) considerando $x = 0,03; 0,06; 0,09; 0,12; 0,15$ e $0,20$. As amostras foram identificadas segundo a nomenclatura BTS_03, BTS_06, BTS_09, BTS_12, BTS_15 e BTS_20, de acordo à concentração de estanho utilizada para cada composição. Para tanto, pós precursores de alta pureza foram utilizados na produção das cerâmicas de BTS, conforme se reporta na Tabela 3. A fórmula química relacionada com cada composição é também apresentada na Tabela 4, junto com a nomenclatura utilizada para cada amostra.

Tabela 3: Informações referentes aos reagentes utilizados na síntese dos pós-precursores para as cerâmicas do sistema BTS.

Reagentes	Marca	Pureza (%)
BaCO_3	Alfa Aesar	99,80
TiO_2	Alfa Aesar	99,99
SnO_2	Alfa Aesar	99,99

Fonte: autor.

Tabela 4: Percentual de estanho usado em cada amostra, nomenclatura e fórmula química. Os valores das densidades obtidas por Arquimedes (ρ_A) e relativa (ρ_r) são também reportados

Nomenclatura	x (% Sn)	Fórmula	ρ_A (g/cm ³)	ρ_r (%)
BTS_03	3	$\text{BaTi}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_3$	5,544(0)	92,3(2)
BTS_06	6	$\text{BaTi}_{0.94}\text{Sn}_{0.06}\text{O}_3$	5,723(8)	95,3(1)
BTS_09	9	$\text{BaTi}_{0.91}\text{Sn}_{0.09}\text{O}_3$	5,747(2)	95,7(0)
BTS_12	12	$\text{BaTi}_{0.88}\text{Sn}_{0.12}\text{O}_3$	5,685(8)	94,9(2)
BTS_15	15	$\text{BaTi}_{0.85}\text{Sn}_{0.15}\text{O}_3$	5,807(7)	96,3(9)
BTS_20	20	$\text{BaTi}_{0.80}\text{Sn}_{0.20}\text{O}_3$	5,759(0)	94,8(8)

Fonte: autor.

Após misturados nas razões estequiométricas desejadas, os pós correspondentes de cada composição foram moídos em moinho de bolas durante 8 horas, usando bolas de alumina de alta pureza em ambiente de álcool isopropílico com uma razão de 1:20. As misturas foram então secas em estufa a uma temperatura de 150 °C, e posteriormente moídas em almofariz de ágata

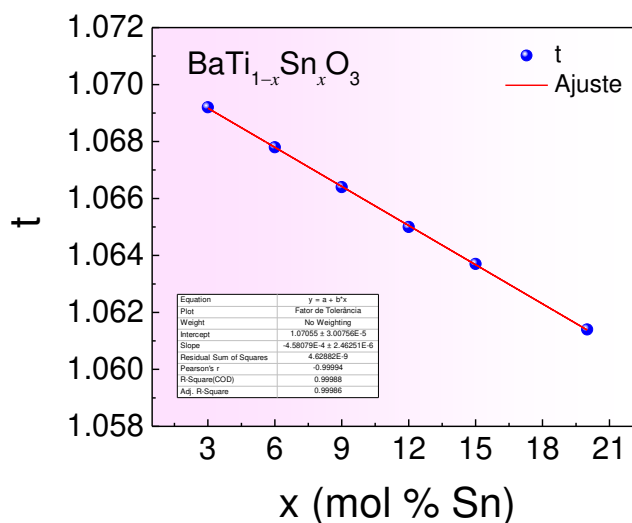
no intuito de desaglomerar as partículas. Com objetivo de desaglomerar as partículas foram realizadas moagem. Os pós foram calcinados em cadinhos de alumina a uma temperatura de 1100 °C durante 3 horas, usando uma rampa de 5 °C/min.

Após realizado o processo de calcinação, os pós foram prensados em moldes cilíndricos (com diâmetro de aproximadamente 10 mm) usando prensa uniaxial a uma pressão 150 kgf/cm² durante 5 min. Posteriormente, as amostras em forma de pastilhas foram novamente prensadas, usando agora uma prensa isostática aplicando uma pressão de 20 MPa durante 7 min. As cerâmicas “verdes” foram então sinterizadas a 1350 °C durante 3 h, usando uma rampa de aquecimento de 5 °C/min.

No intuito de comprovar a possível formação e estabilidade da estrutura perovskita nas composições obtidas, foi calculado o fator de tolerância (t), conforme definido na equação 1. que define a estabilidade da estrutura perovskita. Os resultados obtidos, que são mostrados na Figura 2.1, revelam uma diminuição contínua do parâmetro t , mostrando uma dependência linear, com o aumento da concentração do dopante. Este resultado confirma a estabilidade estrutural para as concentrações selecionadas, mostrando uma evidente diminuição da simetria da estrutura, conforme o valor de t tende à unidade.

Analisar o fator de tolerância, também denominado fator de Goldschmidt é importante pois ele pode ser usado para entender o que a substituição de átomos provoca na estrutura. A indicação de deformação em ferroelétricos do tipo ABO_3 está relacionada com rotações do octaedro de oxigênio BO_6 , que gera uma instabilidade na estrutura. A estrutura mais estável com alta simetria é a cúbica e apresenta um fator de tolerância igual a 1, onde as distâncias A–O e B–O coincidem. Entretanto, para valores de tolerância variando entre 0,85 e 1,1 se tem uma estrutura distorcida com baixa simetria, podendo apresentar fases ferroelétricas com simetrias romboédricas, ortorrômbricas ou tetragonais. Os resultados apresentados, que revelam uma redução linear do fator de tolerância com o aumento de estanho na estrutura, têm mostrado que a substituição do íon do sítio B por estanho tem promove uma alteração nas distorções do octaedro de oxigênio, indicando que a estrutura tende a uma estabilidade de alta simetria cúbica com o aumento de estanho.

Figura 2.11: Fator de tolerância de Goldschmidt (t) calculado para o sistema BTS.



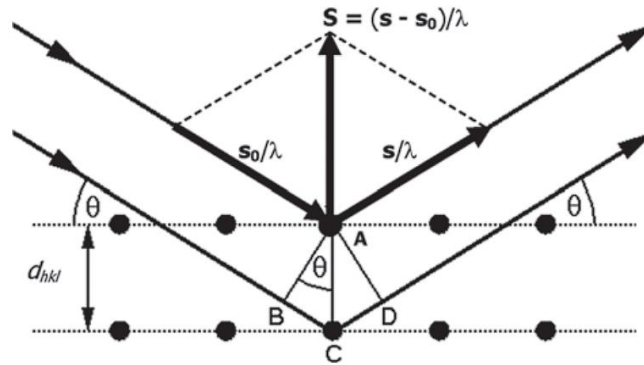
Fonte: autor.

2.2 Técnicas de caracterização

2.2.1 Difração de raios-X

A difração de raios-X (DRX) é um método eficiente para identificar e estudar a estrutura cristalina do material em análise, conseguindo, por meio do fenômeno da difração, trazer informações estruturais importantes, tais como parâmetros de rede da célula unitária (a , b , c e volume), grau de cristalinidade, fator de tetragonalidade (c/a), dentre vários outros parâmetros que podem ser retirados utilizando métodos distintos métodos de análise por DRX (CULLITY, 2014). O princípio físico da difração de raios-X se baseia na difração da luz por uma grade, onde uma onda é incidida por várias fendas subsequentes, criando um padrão de máximos e mínimos em sua frente. Para que a difração ocorra é necessário que a onda incidente seja coerente com o comprimento de onda (λ) da onda emitida. Desde a descoberta dos raios-X por Whielm Roentgen, sabe-se que o comprimento de onda do raios-X é muito curto (na ordem de $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$), e como a distância média entre átomos na rede de um cristal é também da ordem de $1 \text{ \AA}$ pode ser então utilizado o cristal como uma grade de difração para o raios-X (CULLITY, 2014).

Figura 2.22: Representação do fenômeno da difração de raios-X em um cristal.



Fonte: NAPOLITANO, 2007

A Figura 2.2 apresenta um diagrama que representa o modelo da DRX em um cristal, mostrando duas ondas incidindo em fase, onde uma se encontra com o átomo no primeiro plano (posição A), sendo refletida, e a segunda sendo refletida pelo átomo do segundo plano que se encontra em C. Ao incidir o feixe de luz, para que ocorra um pico de máxima reflexão é necessário que a onda refletida pelo átomo que se encontra no ponto C esteja em fase (ao passar pelo ponto D) com a onda que foi refletida pelo átomo que se encontra no ponto A. Geometricamente, observa-se da figura que $BC + CD = 2d_{hkl} \sin\theta$, sendo θ o ângulo de incidência, d é a distância entre planos cristalográficos adjacentes (também conhecida por distância interplanar) e os parâmetros h , k e l são conhecidos por índices de Miller (CULLITY, 2014). Para que a regra acima seja cumprida, $BC + CD$ tem que ser um múltiplo inteiro de comprimento de onda, de forma que a relação anterior pode ser escrita de acordo com a equação 2.1, que representa a lei de Bragg.

$$2d_{h,k,l} \sin\theta = n\lambda \quad (2.1)$$

No presente trabalho, os padrões de DRX foram obtidos à temperatura ambiente utilizando um difratômetro SHIMADZU, modelo XRD-6000, com radiação $\text{CuK}\alpha 1$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), aplicando uma tensão de 40 kV e 30 mA de corrente. As medidas foram realizadas no modo θ - 2θ , na faixa de 20 – 80° , usando uma taxa de $2^\circ/\text{min}$ e modo de varredura fixo. Inicialmente, foram coletados os padrões de DRX dos pós calcinados no intuito de comprovar a formação satisfatória da fase desejada.

2.2.2 Espectroscopia Raman

A Espectroscopia Raman é uma técnica não destrutiva que traz informações detalhadas sobre a estrutura do material, por meio dos fônons de vibrações (SMITH, 2019). Ao incidir a luz na matéria, dois tipos de espalhamentos são possíveis de ocorrer, a depender da frequência com que o espalhamento foi emitido, sendo estes classificados como *elástico* e *inelástico*. A radiação pode sofrer um espalhamento *elástico* quando a frequência da luz incidente for igual à frequência da luz emitida, ou pode sofrer um espalhamento *inelástico* quando a frequência da luz espalhada difere da frequência da luz incidida. É no segundo caso (espalhamento *inelástico*) em que ocorre o espalhamento Raman, onde a frequência espalhada poderá ser maior que a frequência incidente, sendo este um espalhamento Raman do tipo Stokes. Por outro lado, quando a frequência da luz espalhada é menor que a frequência da radiação incidente, o espalhamento Raman é denominado do tipo anti-Stokes (SMITH, 2019).

Utilizando a relação entre a polarização (P) e o campo elétrico (E) da luz (equação 2.2), sendo q (coordenada generalizada) e E expressas como funções do tempo, conforme mostrado pelas equações 2.3 e 2.4, respectivamente, e ainda expandido a polarizabilidade (α) em uma série de Taylor (conforme equação 2.5) em função de q , obtém-se a equação 2.6 que expressa a relação entre a polarização e a polarizabilidade do material. O primeiro termo da equação 2.6 representa o espalhamento Rayleigh, sendo este um espalhamento elástico onde a frequência não se altera, enquanto o segundo termo representa o espalhamento Raman, podendo ser do tipo Stokes ($\nu_0 + \nu_v$) e Anti-Stokes ($\nu_0 - \nu_v$), conforme visto na mesma equação 2.6.

$$\vec{P} = \alpha \vec{E} \quad (2.2)$$

$$q = q_0 \cos(2\pi\nu_v t) \quad (2.3)$$

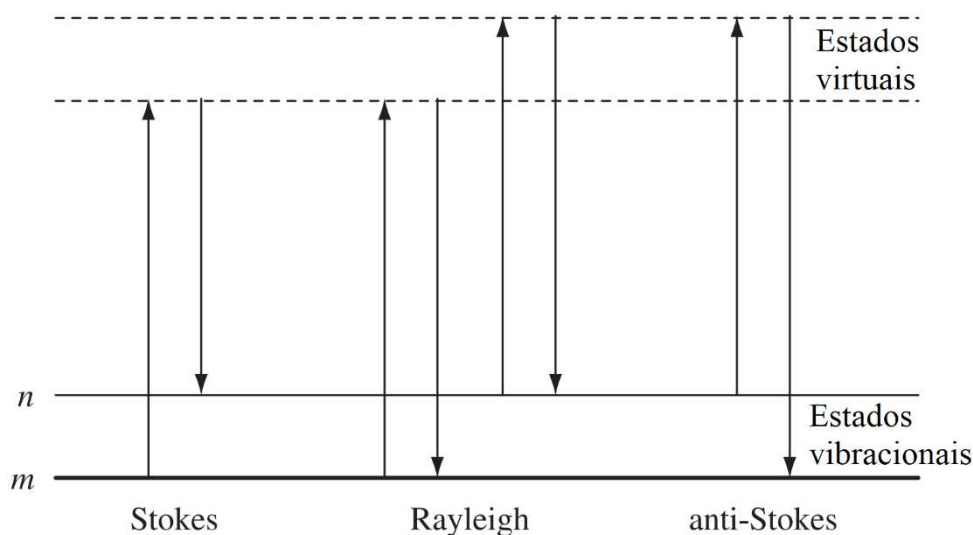
$$E = E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (2.4)$$

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{d\alpha}{dq}\right)_0 q + \dots \quad (2.5)$$

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \left(\frac{d\alpha}{dq}\right)_0 \left(\frac{q_0 E_0}{2}\right) \{ \cos[2\pi(\nu_0 + \nu_v)t] + \cos[2\pi(\nu_0 - \nu_v)t] \} \quad (2.6)$$

No espalhamento Rayleigh, o íon se encontra no estado fundamental e, ao ser excitado, vai para um estado energético virtual, onde para retornar a um estado vibracional é necessário emitir um fóton para reduzir a energia e decair. Este fenômeno é representado na Figura 2.3. Já para o espalhamento Raman do tipo Stokes, ao decair do estado virtual, a molécula retorna a um estado excitado superior ao estado fundamental, sendo a energia do fóton emitida menor que a energia da fonte excitadora. Enquanto para o espalhamento Raman do tipo anti-Stokes, a partícula já se encontrava em um estado excitado acima do fundamental e, ao ser excitada pela radiação incidente, vai para um estado virtual, decaindo ao estado fundamental, emitindo, portanto, uma energia superior à energia da fonte excitadora. Estes espalhamentos Raman do tipo Stokes e anti-Stokes também são representados na Figura 2.3.

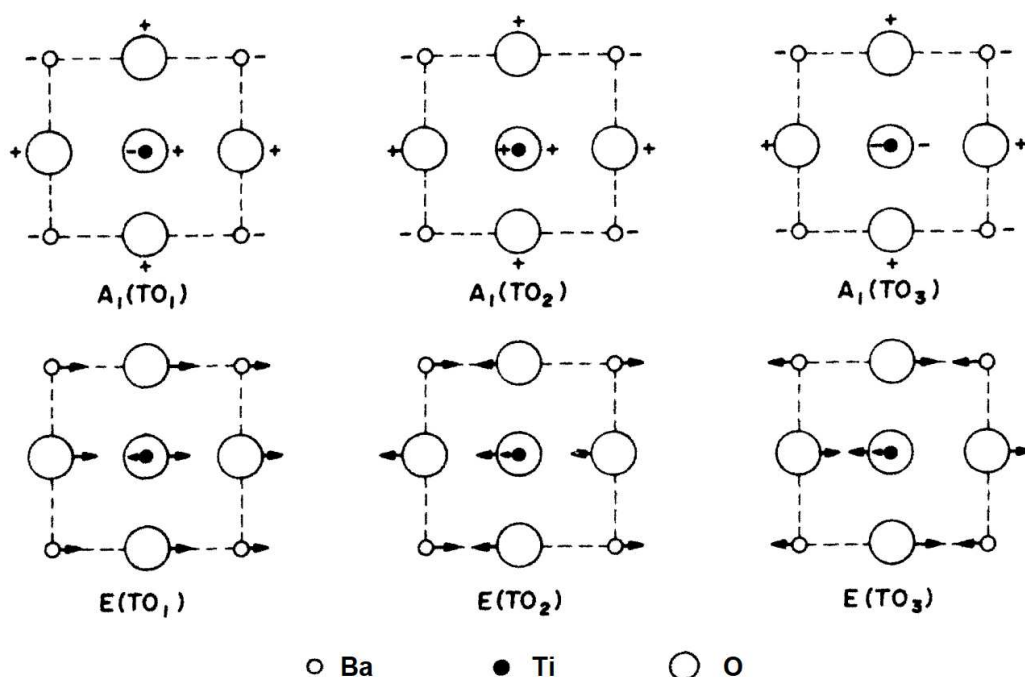
Figura 2.23: Espalhamentos tipo Rayleigh e Raman (Stokes e anti-Stokes).



Fonte: SMITH, 2019.

Os modos vibracionais são denominados como A, B ou E, onde o termo A irá representar um modo vibracional simétrico em relação ao eixo de simetria, B representa um modo vibracional antissimétrico em relação ao eixo de simetria e E representa um modo degenerado (SALA, 1996). Os modos também podem ser classificados de acordo com a faixa de frequência de vibração, como acústicos e ópticos (O), bem como em relação à direção de vibração dos átomos (ou moléculas), como transversais ou longitudinais. Os modos transversais (T) representam as vibrações nas direções perpendiculares às excitações, enquanto os modos longitudinais (L) são relacionados com vibrações na mesma direção da excitação. A Figura 2.4 mostra um exemplo das direções adquiridas pelos modos vibracionais do tipo A(TO) e E(TO) foi reportado para qual sistema BaTiO₃ (FREIRE, 1988).

Figura 2.24: Direção dos modos vibracionais $A_1(TO)$ e $E(TO)$ para o $BaTiO_3$.



Fonte: FREIRE, 1988.

Neste trabalho, os espectros Raman foram coletados usando um espectrômetro LabRam HR Evolution, operando em uma faixa de número de ondas de $50\text{--}950\text{ cm}^{-1}$, e usando um laser de argônio com comprimento de onda de 532 nm.

2.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Microestrutura Eletrônica de Varredura é uma técnica de caracterização microestrutural, amplamente utilizada principalmente para averiguar o tamanho do grão, a morfologia dos grãos e a possibilidade de aparição de fases secundárias nas amostras. Fatores como porosidade, tamanho do grão, e morfologia irão ser relevantes nas respostas dielétricas e ferroelétricas do material. Portanto, uma observação acima da limitação da microscopia ótica, que possui um aumento em torno de 2.000 vezes, torna importante a aplicação de técnicas como o MEV, que para alguns materiais pode apresentar um aumento de 900.000, mas que normalmente trabalha com um aumento de 10.000 vezes (MALISKA, 2011).

Na microscopia eletrônica de varredura um feixe de elétrons incide na região na qual se procura ampliar, diferente da microscopia óptica onde é um feixe de radiação luminosa que a incide (MALISKA, 2011). Essa incidência promove uma interação dos elétrons emitidos com a amostra, e tal interação resulta com várias radiações sendo emitidas como elétrons

secundários, elétrons retroespalhados, raios-X característicos, elétrons Auger e fótons, de modo que, para a formação da imagem, a captação correta da radiação será utilizando os elétrons secundários e retroespalhados (MALISKA, 2011). As medidas de MEV foram realizadas nas superfícies das amostras faturadas, usando um microscópio TESCAN-Vega 3, com filamento de tungstênio e operado a 5 kV.

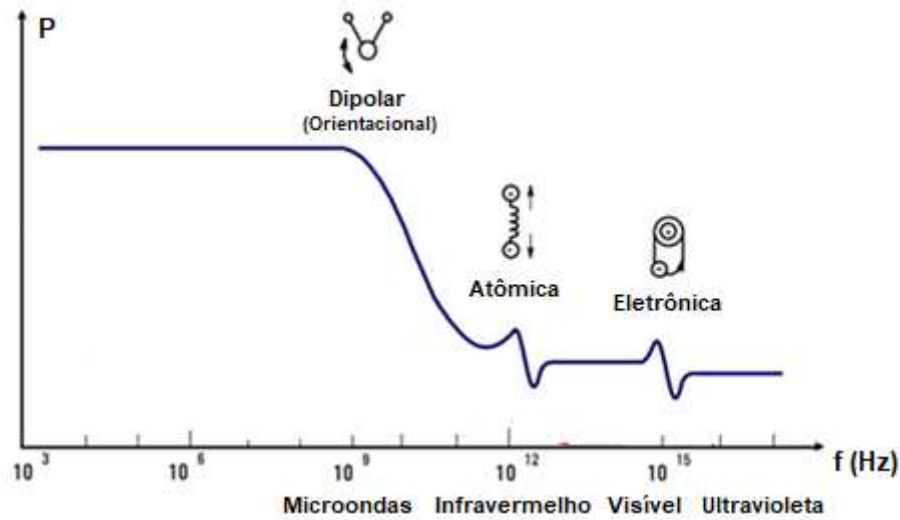
2.2.4 Resposta elétrica: caracterização dielétrica e ferroelétrica

A resposta dos dipolos intrínsecos (ou induzidos) de um material a um campo elétrico aplicado, mesmo não sendo instantânea devido à inércia das cargas elétricas, pode ser uma excelente forma de se analisar as propriedades dielétricas de um material. Ao se aplicar um campo elétrico no material, os íons tendem a sofrerem dispersões devido à interação com este campo, provocando uma redistribuição de cargas. No entanto, porém por conta da inércia dos íons essa resposta demanda um certo tempo para se estabelecer, denominado tempo de relaxação (KITTEL, 1954). A polarização total ($\vec{P}_t$), em um material dielétrico, pode ser afetada pela influência de três contribuições (eletrônica, atômica e dipolar), sendo representada pela soma de cada uma delas, $\vec{P}_t = \vec{P}_e + \vec{P}_a + \vec{P}_d$. A polarização eletrônica ($\vec{P}_e$) está relacionada ao deslocamento da nuvem eletrônica do átomo em relação ao núcleo, enquanto a polarização atômica ($\vec{P}_a$) está relacionada com o deslocamento de um átomo em relação a outro átomo próximo. Por sua vez, a contribuição dipolar ($\vec{P}_d$) surge de moléculas com momento de dipolo cuja direção pode ser alterada com aplicação de campos elétricos externos. As polarizações eletrônicas e atômicas são conhecidas na literatura como polarização por deslocamento elástico. Já a polarização dipolar é denominada como polarização orientacional (KITTEL, 1954).

Do ponto de vista espectroscópico, ao aplicar o campo elétrico, a primeira resposta a aparecer (de maneira quase instantânea) é a polarização eletrônica, promovendo o deslocamento da nuvem eletrônica em relação ao núcleo aos íons, por serem os elétrons as partículas mais leves e com maior mobilidade. Em sequência, se inicia a polarização atômica, onde ocorre o deslocamento de um íon positivo em relação ao íon negativo adjacente. A massa do sistema, neste mecanismo de polarização está dada pela massa reduzida dos íons constituintes. Por fim, ocorre a polarização dipolar, que será característica dos materiais polares, dentre os quais se encontram os materiais ferroelétricos, em que a direção do campo elétrico promove uma resposta dos dipolos no material, cuja orientação está fortemente influenciada pela interação com os dipolos da vizinhança. Este efeito, possui certa analogia com a viscosidade, do ponto de vista mecânico. Estes mecanismos são apresentados na Figura 2.5, em que se pode observar

por tanto, que cada contribuição à polarização ocorre em uma faixa específica de frequência, correspondendo a polarização eletrônica à região ultravioleta, a contribuição atômica no infravermelho e a polarização dipolar à região de frequências de microondas (GUERRA, 2004).

Figura 2.25: Dependência da polarização com a frequência do campo aplicado, representado as diferentes contribuições de polarização.



Fonte: PORTUGAL, 2021.

Do ponto de vista experimental, para se obter a resposta dielétrica de um material utiliza-se um impedancímetro (ou uma ponte LCR), para obter o comportamento da parte real e imaginária da permissividade dielétrica (ϵ' e ϵ'' , respectivamente) em função da frequência do campo aplicado. O intuito é coletar os dados da admitâncias real e imaginaria (G e B , respectivamente), conforme equação 2.7, onde G representa a condutância e B a susceptância, que combinando com a equação 1.9 (para a capacitância), podem ser obtidas a relação entre a permissividade dielétrica complexa (ϵ' e ϵ'') com a admitância, conforme expressado nas equações 2.8 e 2.9 (sendo f a frequência do campo aplicado).

$$Y^* = G + iB \quad (2.7)$$

$$\epsilon' = \frac{Bd}{2\pi f A \epsilon_0} \quad (2.8)$$

$$\epsilon'' = \frac{Gd}{2\pi f A \epsilon_0} \quad (2.9)$$

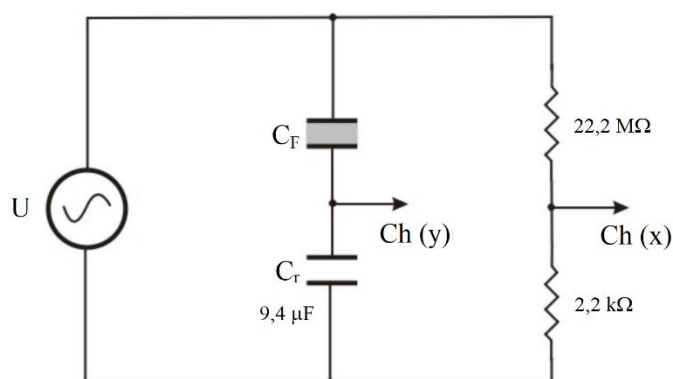
A permissividade dielétrica real, como visto pela equação 2.8, está ligada à capacidade do material armazenar energia, enquanto a permissividade imaginária está associada a dissipação de energia. Nesse contexto, pode-se definir uma outra grandeza dada pela razão entre a permissividade imaginária e a real, relacionada com as perdas dielétricas do material, conforme expressado pela equação 2.10, onde φ representa o ângulo de perdas.

$$\tan\varphi = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (2.10)$$

No presente trabalho, as medidas dielétricas foram realizadas utilizando uma ponte LCR HIOKI 3532-50 LCR HiTESTER, operando em uma faixa de frequência e temperatura de 100 Hz–1 MHz e 25–450 °C, respectivamente.

Finalmente, as medidas de histerese ferroelétricas foram realizadas utilizando um circuito do tipo Sawyer-Tower (JAFTE, 1971), de acordo com o diagrama representado na Figura 2.6. O diagrama consta de um circuito composto por dois capacitores em série ligados em paralelo com dois resistores, que estão em série, onde C_F representa a capacitância da amostra ferroelétrica e C_r uma capacitância de referência. Se conecta um osciloscópio entre estes capacitores, para obter a corrente de polarização em C_F , mostrando assim o ciclo de histerese (P - E). Para obter as curvas de histerese foi utilizado um gerador de funções Agilent 33220A acoplado a um amplificador de tensão AC-DC TREK 610E. Todas as medidas foram realizadas em temperatura ambiente. É importante salientar que as amostras são colocadas em um recipiente com óleo mineral para isolar o meio dielétrico, evitando descargas decorrentes dos altos valores de tensão aplicada.

Figura 2.26: Circuito tipo Sawyer-Tower utilizado para medidas de histerese ferroelétrica.



Fonte: GUARANY, 2009.

É importante salientar que a densidade de todas as amostras estudadas neste trabalho foi obtida pelo método de Arquimedes (ρ_A), utilizando uma balança analítica de alta precisão Shimadzu AUW320, obtendo para todos os casos valores de densidade relativa (ρ_r) acima de 90 %. Os valores obtidos são reportados na tabela 4, para todas as composições estudadas.

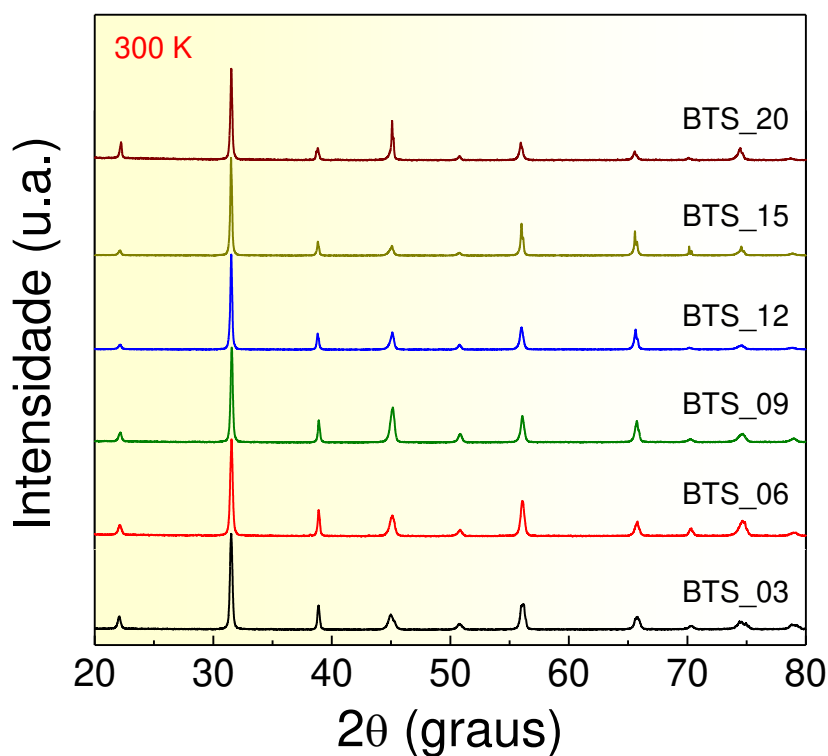
3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Propriedades estruturais e microestruturais

3.1.1 Difração de raios-X (DRX)

A Figura 3.1 apresenta os resultados de DRX obtidos à temperatura ambiente para todas as composições estudadas. Os resultados confirmam a formação da estrutura perovskita para todas as composições analisadas, sem a formação de fases secundárias oriundas do processo de síntese, caracterizando, portanto, a estabilidade das fases ferroelétricas no processo para todos os casos.

Figura 3.1: Padrões de difração de raios-X das composições de BTSx analisadas, coletados à temperatura ambiente.

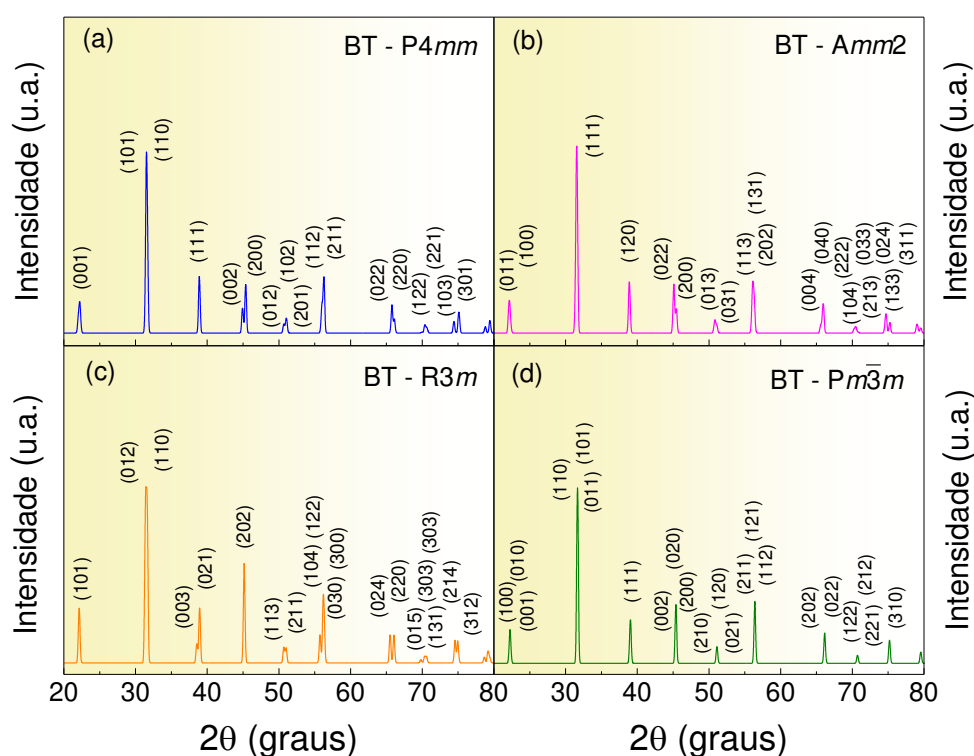


Fonte: autor.

No intuito de obter informações mais detalhadas sobre as características estruturais nas cerâmicas estudadas, o refinamento estrutural pelo método de Rietveld, torna-se uma ferramenta adicional, fornecendo parâmetros estruturais essenciais. No entanto, a partir dos dados experimentais coletados (conforme apresentados na Figura 3.1), não foi possível obter um refinamento adequado e consistente que pudesse permitir realizar tais análises. Essa dificuldade pode estar atrelada às condições instrumentais utilizadas durante as medidas de DRX, conduzindo padrões com resolução muito inferior à necessária para utilização do método de refinamento. Nesse sentido, foi realizada apenas uma análise qualitativa dos picos de DRX,

permitindo assim uma interpretação bem consistente em relação aos picos principais que mostram mudanças estruturais significativas. Para tal, foram utilizadas nas análises as fichas cristalográficas das 4 fases cristalinas do BaTiO_3 , como base das possíveis fases que o material apresenta, de acordo com os resultados reportados por Lei *e colaboradores* (LEI, 2007). Desta forma, foram consideradas a fase ferroelétrica com simetria tetragonal (grupo espacial $P4mm$) – ficha ICSD 19801, fase ferroelétrica com simetria ortorrômbica ($Amm2$) – ficha ICSD 19799, e fase paraelétrica com simetria cúbica ($Pm\bar{3}m$) – ficha ICSD 27970. Os padrões teóricos para estas quatro fases cristalinas são apresentadas na Figura 3.2.

Figura 3.2: Padrões de DRX teóricos do BaTiO_3 (BT) puro, para as fases com diferentes simetrias: a) $P4mm$ (ICSD-19801), b) $Amm2$ (ICSD-19799), c) $R3m$ (ICSD-19803) e d) $Pm\bar{3}m$ (ICSD-27970).

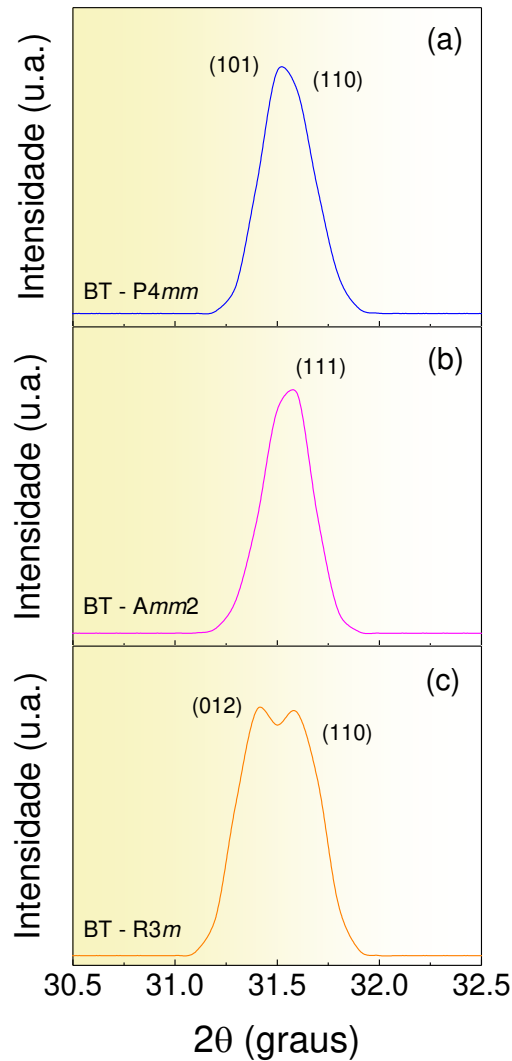


Fonte: autor.

Na tentativa de explorar as propriedades estruturais do BTS, Veselinovic *e colaboradores* (VESELINOVIC, 2016), fez uma análise detalhada para os picos de difração com reflexões (110), (111), (200) e (400), cujas características se correspondem com as simetrias $P4mm$, $Amm2$, $R3m$ ou $Pm\bar{3}m$. Para tanto, serão observadas inicialmente as características dos três primeiros picos em cada uma das fases reportadas do BT puro, para os difratogramas mostrados na Figura 3.2, traçando as características que os picos devem apresentar para serem considerados em cada uma das fases. A Figura 3.3 mostra, em escala

ampliada, o pico com reflexões em torno de $2\theta = 31,5^\circ$, com reflexões (012) e (110), para a simetria $R3m$, reflexão (111), para a simetria $Amm2$, e reflexões (101) e (110), para a simetria $P4mm$.

Figura 3.3: Picos de difração das fases com simetrias romboédrica ($R3m$), ortorrômbica ($Amm2$) e tetragonal ($P4mm$) do composto BT puro, para ângulos em torno de $31,5^\circ$.

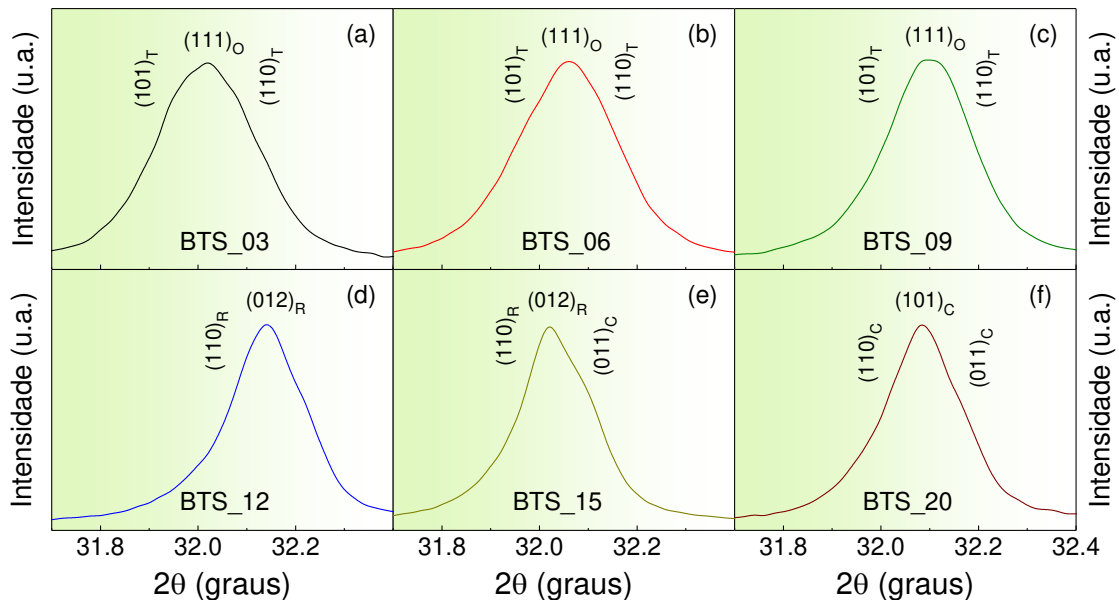


Fonte: autor.

Como pode ser observado, características diferentes de reflexões são obtidas para as diferentes simetrias, indicando uma divisão (*split*, do Inglês) em dois picos com reflexões (012) e (110) para a fase com simetria romboédrica ($R3m$). Na fase com simetria ortorrômbica ($Amm2$), no entanto, o pico apresenta um lado totalmente simétrico que se opõe ao lado simétrico da fase com simetria tetragonal ($P4mm$). Portanto, se ocorrer uma coexistência de fases FE-FE do tipo tetragonal-ortorrômbica, o pico terá uma característica dessa simetria, visto que inicialmente o BT se comporta como tetragonal, e se tornando um pico mais alargado.

A Figura 3.4 mostra os resultados obtidos para as composições estudadas, na mesma região de 2θ . Para facilitar a análise, estes resultados serão discutidos concomitantemente com a Figura 3.5, que mostra os melhores ajustes obtidos com as deconvoluções características em cada pico de difração, seguindo a metodologia previamente reportada por Veselinovic e colaboradores (VESELINOVIC, 2016). Na faixa composicional de 3 % a 9 % de estanho, os resultados obtidos revelam uma assimetria nos dois lados do pico, e essa mudança se assemelha a uma junção dos picos da fase $P4mm$ com $Amm2$, indicando assim uma coexistência das fases.

Figura 3.4: Picos de difração no intervalo de 2θ em torno de $31,5-32,5^\circ$ das amostras de BTS estudadas, onde os índices T, O, R e C se referem às simetrias tetragonal ($P4mm$), ortorrômbica ($Amm2$), romboédrica ($R3m$) e cúbica ($Pm\bar{3}m$), respectivamente.

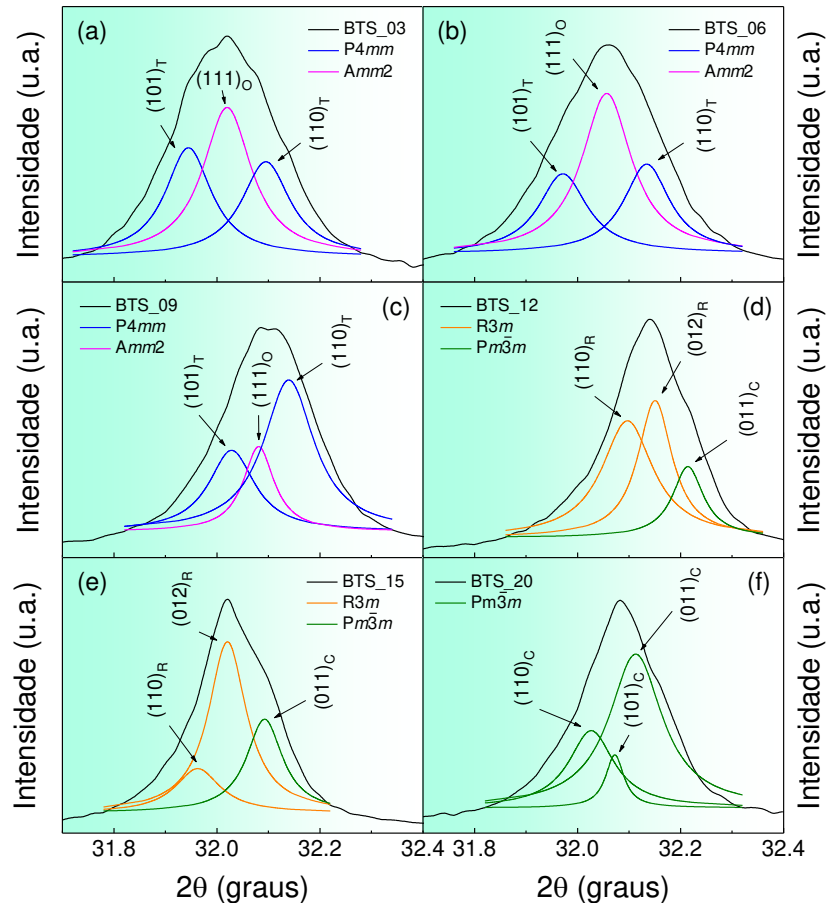


Fonte: O autor.

No entanto, para a composição com 12 % de estanho na composição pode-se verificar uma alteração na característica do pico, eliminando essa assimetria em ambos os lados. Os resultados indicam indicando que esta composição sofre uma mudança de fase, deixando de ter as características da mistura das fases tetragonal-ortorrômbica e se configurando como um pico característico da fase ferroelétrica com simetria romboédrica ($R3m$), caracterizada pelas duas reflexões (012) e (110). Este resultado pode ser confirmado na Figura 3.5. A amostra BTS_15 por sua vez, mantém características da fase com simetria romboédrica ($R3m$), porém começa a apresentar sinais de aparição do pico característico da fase paraelétrica com simetria cúbica ($Pm\bar{3}m$), surgindo então um pico de reflexão (011). No entanto, a composição BTS_20 só apresenta características dos picos (110), (101) e (011) correspondentes da fase com simetria

cúbica, o que será possível verificar a posteriori quando forem apresentados os resultados das medidas elétricas (dielétricas e ferroelétricas).

Figura 3.5: Ajustes de deconvolução dos picos de difração, mostrando as reflexões das fases presentes nas amostras de BTS estudadas, no intervalo de 2θ de $31,6-32,4^\circ$. Os índices T, O, R e C se referem às simetrias tetragonal ($P4mm$), ortorrômbica ($Amm2$), romboédrica ($R3m$) e cúbica ($Pm\bar{3}m$), respectivamente.

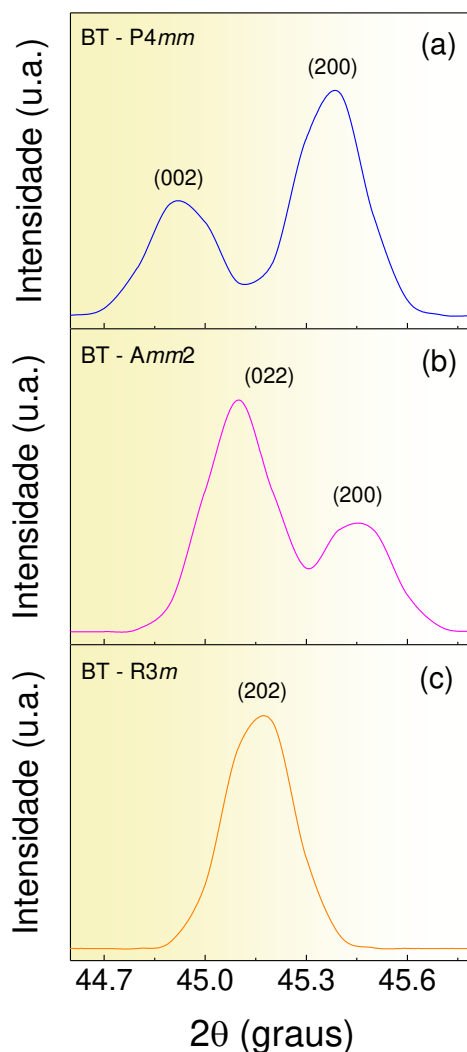


Fonte: O autor.

Outro pico relevante para analisar a fase ferroelétrica com simetria tetragonal ($P4mm$) é o pico de difração próximo de 45° . As reflexões características deste pico são mostradas na Figura 3.6 para as diferentes simetrias do BT puro. Como pode ser observado, os resultados mostram a formação de um duplete com reflexões (200) e (002) para a fase tetragonal ($P4mm$), que é também característico para fase ortorrômbica ($Amm2$), porém com as reflexões (200) e (022), cujas intensidades são invertidas em relação à simetria $P4mm$. Isto é, para a fase ferroelétrica com simetria tetragonal a reflexão (200) tem o dobro da intensidade da reflexão (002), enquanto na fase ferroelétrica com simetria ortorrômbica a reflexão (200) tem a metade da intensidade da reflexão (022). Por outro lado, para a fase ferroelétrica com simetria

romboédrica ($R3m$) o duplete deixa de existir e se observa apenas um pico sobressalente com a reflexão (202).

Figura 3.6: Picos de difração das fases com simetrias romboédrica ($R3m$), ortorrômbica ($Amm2$) e tetragonal ($P4mm$) do composto BT puro, para ângulos em torno de 45° .

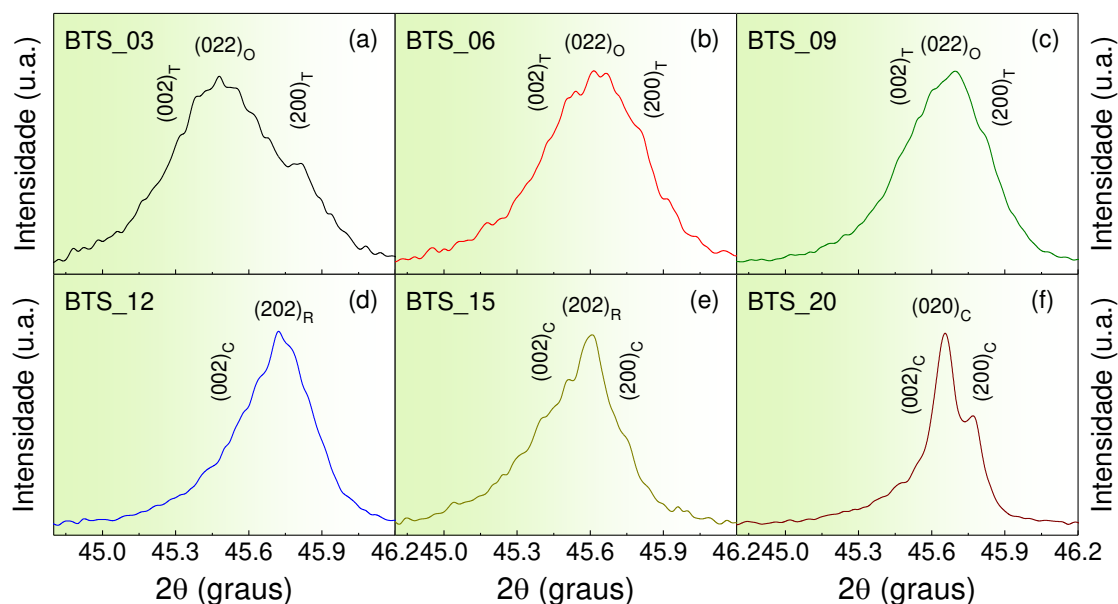


Fonte: O autor.

Os resultados obtidos para as composições estudadas, ampliados no intervalo de 2θ de $45\text{--}46^\circ$, são mostrados na Figura 3.7. Novamente, para facilitar a análise, os resultados serão discutidos concomitantemente com a Figura 3.8, que mostra as deconvoluções características em cada pico de difração. Como já discutido anteriormente, a proposta da coexistência de fases nas composições de BTS_03 até BTS_09, fica ainda visível com uma sobreposição dos picos, indicando um pico mais alargado, com a sobreposição de três reflexões sendo a (022) da fase com simetria ortorrômbica, e as reflexões (002) e (200) da fase com simetria tetragonal. Para a composição BTS_12, no entanto, era esperado a presença de apenas um pico, com reflexão

(202). Entretanto, pode ser verificado o início do surgimento da fase com simetria cúbica ($Pm\bar{3}m$), de menor intensidade e bem leve, com o surgimento do pico com reflexão (002). Na amostra BTS_15, vemos o aparecimento de mais um pico característico da fase cúbica e a manutenção do pico (202) da fase $R3m$.

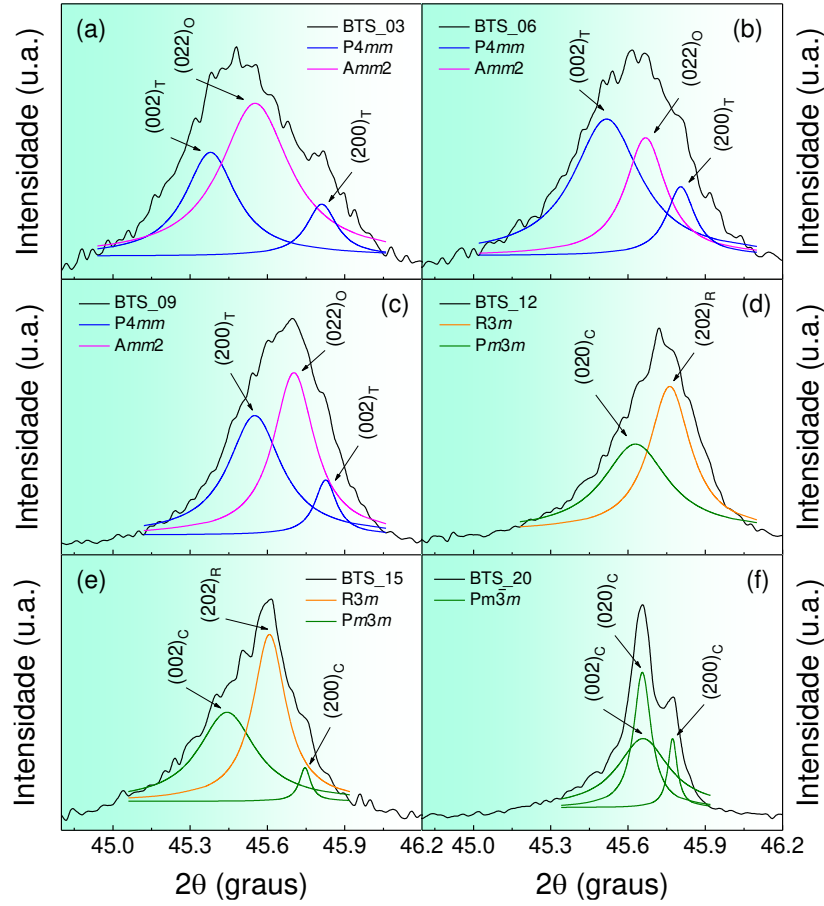
Figura 3.7: Picos de difração no intervalo de 2θ de $45\text{--}46^\circ$ das amostras de BTS estudadas, onde os índices T, O, R e C se referem às simetrias tetragonal ($P4mm$), ortorrômbica ($Amm2$), romboédrica ($R3m$) e cúbica ($Pm\bar{3}m$), respectivamente.



Fonte: O autor.

Desta forma, para esta região do padrão de DRX, com a deconvolução dos picos de difração mostrada na Figura 3.8, verificam-se de forma mais acentuada as características de coexistência de fases supracitadas, reforçando que as composições BTS_03, BTS_06 e BTS_09 apresentam coexistência bem definida das fases com simetrias tetragonal ($P4mm$) e ortorrômbica ($Amm2$). Por sua vez, as amostras BTS_12 e BTS_15 apresentam coexistência das fases com simetria romboédrica ($R3m$) e cúbica ($Pm\bar{3}m$), enquanto a composição BTS_20 apresenta apenas reflexões da fase com simetria cúbica ($Pm\bar{3}m$). Por tanto, considerando as características observadas das reflexões presentes para ângulos em torno de 32° e 45° , nas composições estudadas, existindo concordância com outros resultados reportados na literatura, estes resultados serão utilizados para futuras discussões relacionadas com as outras propriedades que serão apresentadas.

Figura 3.8: Ajustes de deconvolução dos picos de difração, mostrando as reflexões das fases presentes nas amostras de BTS estudadas, no intervalo de 2θ de $45-46^\circ$. Os índices T, O, R e C se referem às simetrias tetragonal ($P4mm$), ortorrômbica ($Amm2$), romboédrica ($R3m$) e cúbica ($Pm\bar{3}m$), respectivamente.



Fonte: O autor.

Como complemento das análises anteriormente realizadas, foi utilizado um método direto de cálculo para obter os parâmetros de rede para as diferentes simetrias analisadas, a partir das equações teóricas de cada fase apresentada (CULLITY, 2014; KUMAR, 2024), sendo estas apresentadas nas equações 4.1, 4.2, 4.3 e 4.4 para as simetrias romboédrica (base hexagonal), ortorrômbica, tetragonal e cúbica, respectivamente.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left[\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right] + \frac{l^2}{c^2} \quad (4.1)$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (4.2)$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (4.3)$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (4.4)$$

Fazendo uso, por tanto, das equações 4.1 a 4.4, juntamente com a lei de Bragg (equação 2.1) e os índices de Miller (hkl) dos planos correspondentes como cada pico de difração das Figuras 3.5 e 3.8, foram determinados os parâmetros de rede a , b e c , bem como o volume (V) da célula unitária, cujos resultados são mostrados nas Tabelas 5 e 6.

Tabela 5: Valores dos parâmetros de rede e volume da célula unitária para as simetrias $P4mm$ e $Amm2$.

Amostra	$P4mm$				$Amm2$			
	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)	c/a	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
BTS_03	3,940(8)	3,996(6)	62,0(6)	1,014	3,907(1)	5,651(4)	5,645(1)	124,6(5)
BTS_06	3,936(1)	3,995(5)	61,9(0)	1,015	3,909(1)	5,638(4)	5,625(1)	124,0(1)
BTS_09	3,935(5)	3,984(3)	61,7(1)	1,012	3,906(3)	5,631(9)	5,624(2)	123,7(3)
BTS_12	—	—	—	—	—	—	—	—
BTS_15	—	—	—	—	—	—	—	—
BTS_20	—	—	—	—	—	—	—	—

Fonte: autor.

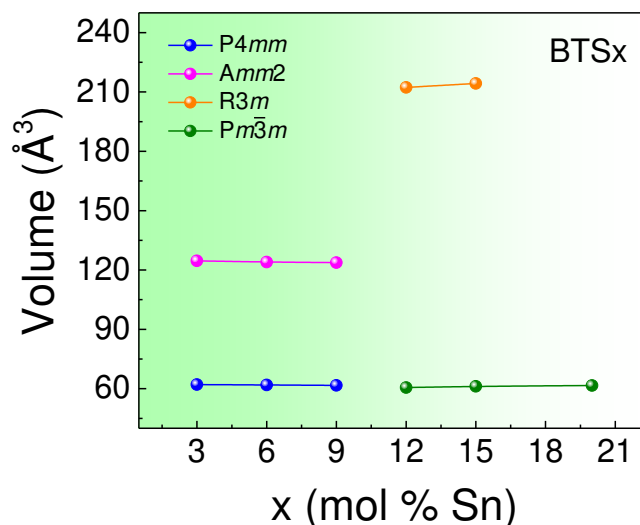
Tabela 6: Valores dos parâmetros de rede e volume da célula unitária para as simetrias $R3m$ e $Pm\bar{3}m$.

Amostra	$R3m$				$Pm\bar{3}m$	
	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)	c/a	a (Å)	V (Å ³)
BTS_03	—	—	—	—	—	—
BTS_06	—	—	—	—	—	—
BTS_09	—	—	—	—	—	—
BTS_12	5,572(8)	6,835(3)	212,2(8)	1,226	3,926(6)	60,5(4)
BTS_15	5,595(6)	6,845(4)	214,3(3)	1,223	3,941(1)	61,2(1)
BTS_20	—	—	—	—	3,948(9)	61,5(8)

Fonte: autor.

Como resultado interessante, observa-se que o volume da célula unitária diminui, tanto para a fase com simetria $P4mm$, quanto para a fase com simetria $Amm2$, com o aumento do conteúdo de estanho até a composição BTS_09, enquanto o volume aumenta para maiores concentrações do dopante, que possuem coexistência das fases com simetria romboédrica ($R3m$) e cúbica ($Pm\bar{3}m$). Este resultado pode ser melhor observado na Figura 3.9.

Figura 3.9: Volume da célula unitária para cada fase com as diferentes simetrias.



Fonte: O autor.

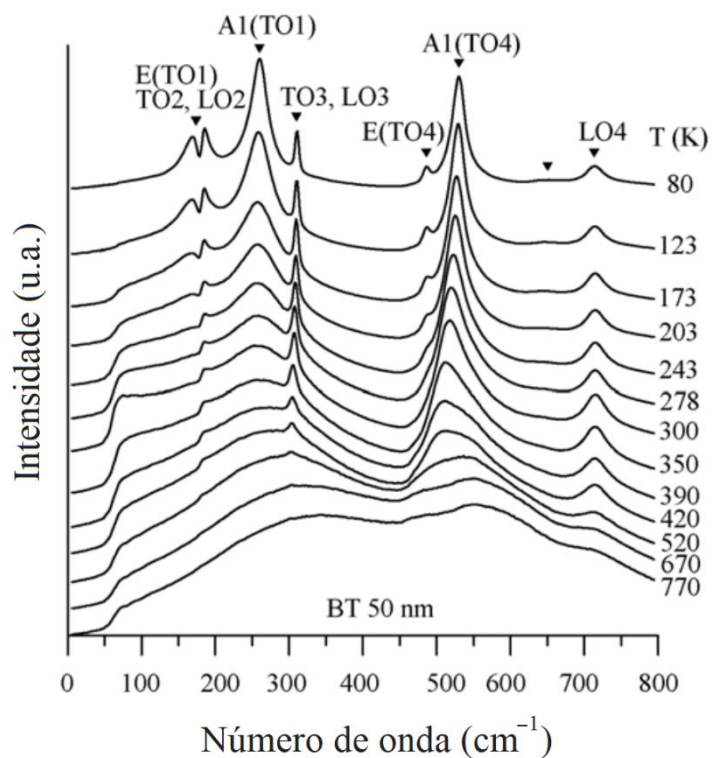
Ao modificar o BaTiO_3 com estanho (Sn^{4+}), entrando este íon no sítio B da estrutura perovskita, substituindo o Ti^{4+} , devido à diferença do raio iônico (R_i) entre os íons Ti e Sn ($R_{\text{Ti}} = 0,605 \text{ \AA}$, $R_{\text{Sn}} = 0,69 \text{ \AA}$), a substituição catiônica deveria promover um aumento no volume da célula unitária (DELTON, 1991). No entanto, para baixas concentrações do dopante, a coexistência de fases indica que o aumento na concentração de Sn tem forçado as distorções das células unitárias, saindo da configuração $a = b \neq c$, para a configuração $a \neq b \neq c$, criando mais células unitárias com a fase de simetria ortorrômbica ($Amm2$) do que células unitárias com a fase de simetria tetragonal ($P4mm$). Outro fator ponderante para este comportamento observado no volume da célula unitária é a possibilidade do surgimento de defeitos estruturais, como reportado previamente na literatura (OLIVEIRA, 2017), cuja alteração pode ser observada pelo fator de tetragonalidade, que mostra uma tendência de diminuição da composição BTS_03 para a BTS_09. Um comportamento esperado para o volume da célula unitária, é confirmado para maiores concentrações de estanho (composições acima de BTS_12).

3.1.2 Espectroscopia Raman

Para enfatizar os resultados obtidos das propriedades estruturais *via* análise de DRX, uma análise complementar é feita usando a espectroscopia Raman, que busca estudar as características estruturais do sistema a partir das vibrações locais da rede (SMITH, 2019). As propriedades vibracionais do sistema BT puro têm sido extensivamente investigadas por vários autores (BUSCAGLIA, 2005; MASLOVA, 2014; YUZYUK, 2012), reportando que a fase com simetria tetragonal ($P4mm$) possui $\Gamma_{\text{Tet}} = 3A_1 + 4E + B_1$ modos ópticos de vibração

(transversais e longitudinais), enquanto as fases com simetrias romboédrica e ortorrômbica possuem $\Gamma_{\text{Romb}} = 3A_1 + 4E + A_2$ e $\Gamma_{\text{Ort}} = 4A_1 + 4B_1 + 3B_2 + A_2$ modos Raman ativos, respectivamente. A Figura 3.10 mostra os resultados da espectroscopia Raman obtidos para o sistema BaTiO_3 puro, previamente reportados na literatura, em uma ampla faixa de temperaturas (abaixo e acima de T_C) no intervalo de 80 K–770 K, de maneira que contempla todas as simetrias cristalinas presentes no BT (BUSCAGLIA, 2005). Na fase romboédrica, identificada pelos autores na região de 80–203 K, se reporta a presença de uma banda larga do tipo $A_1(\text{TO})$ em torno de 265 cm^{-1} , um pico com dois modos B_1 e $E(\text{TO}+\text{LO})$ em torno de 312 cm^{-1} , um pico com mais três modos mais fracos $E(\text{LO})$, $E(\text{TO})$ e $A_1(\text{LO})$ em torno de 487 cm^{-1} , mais uma banda com modos $E(\text{TO})$ e $A_1(\text{TO})$ assimétrico em torno de 532 cm^{-1} e uma outra banda com modos fracos $E(\text{LO})$ e $A_1(\text{LO})$ fraco em torno de 713 cm^{-1} . Os autores ainda definem a banda $A_1(\text{TO}1)$, observada em torno de 265 cm^{-1} , como sendo o modo mole (ou *soft-mode*, Inglês), que é suscetível para alteração de fases em materiais ferroelétricos (BUSCAGLIA, 2005). De modo geral, observa-se que o modo mole se torna um pico mais largo e menos intenso conforme a temperatura aumenta, desaparecendo para temperaturas acima de 390 K (próximas à T_C), acima da qual o sistema se torna cúbico. Por outro lado, a banda em torno de 312 cm^{-1} também reduz sua intensidade, deixando de existir na fase cúbica, enquanto a banda em torno de 487 cm^{-1} reduz sua intensidade e desaparece na fase com simetria ortorrômbica, na região próxima da fase com simetria tetragonal. Por sua vez, a banda em torno de 532 cm^{-1} se desloca e se torna mais larga e menos intensa ao aumentar a temperatura. Em contrapartida, a banda em torno de 713 cm^{-1} se torna mais fraca ao aumentar a temperatura, desaparecendo na fase com simetria cúbica de mais altas temperaturas.

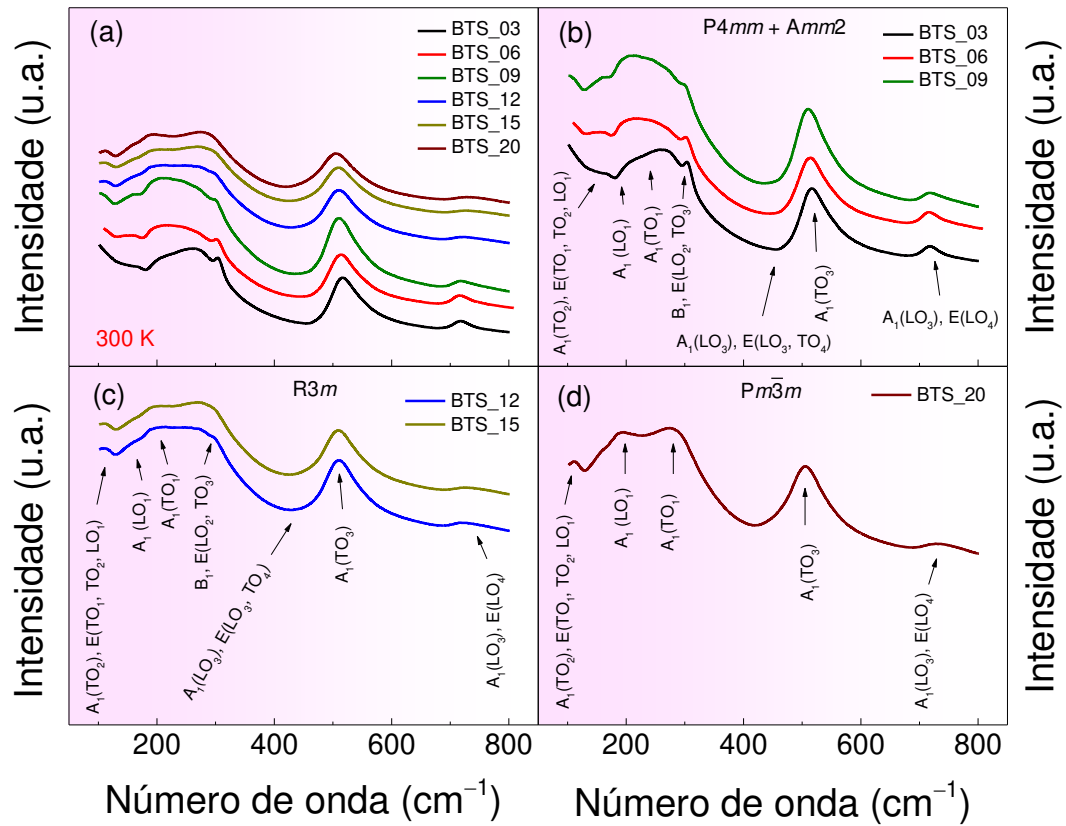
Figura 3.10: Modos ópticos de vibração de todas as fases do sistema BaTiO_3 puro.



Fonte: BUSCAGLIA, 2005.

Os resultados obtidos de espectroscopia Raman para as composições estudadas neste trabalho são mostrados na Figura 3.11. Os resultados obtidos (vide Figura 3.11a) confirmam a formação da estrutura perovskita para todas as composições, em concordância com os resultados reportados na literatura (BUSCAGLIA, 2005). Por tanto, no intuito de facilitar a análise, os espectros foram separados por composições (Figura 3.11b, 3.11c e 3.11d) de acordo com os resultados anteriormente discutidos de DRX.

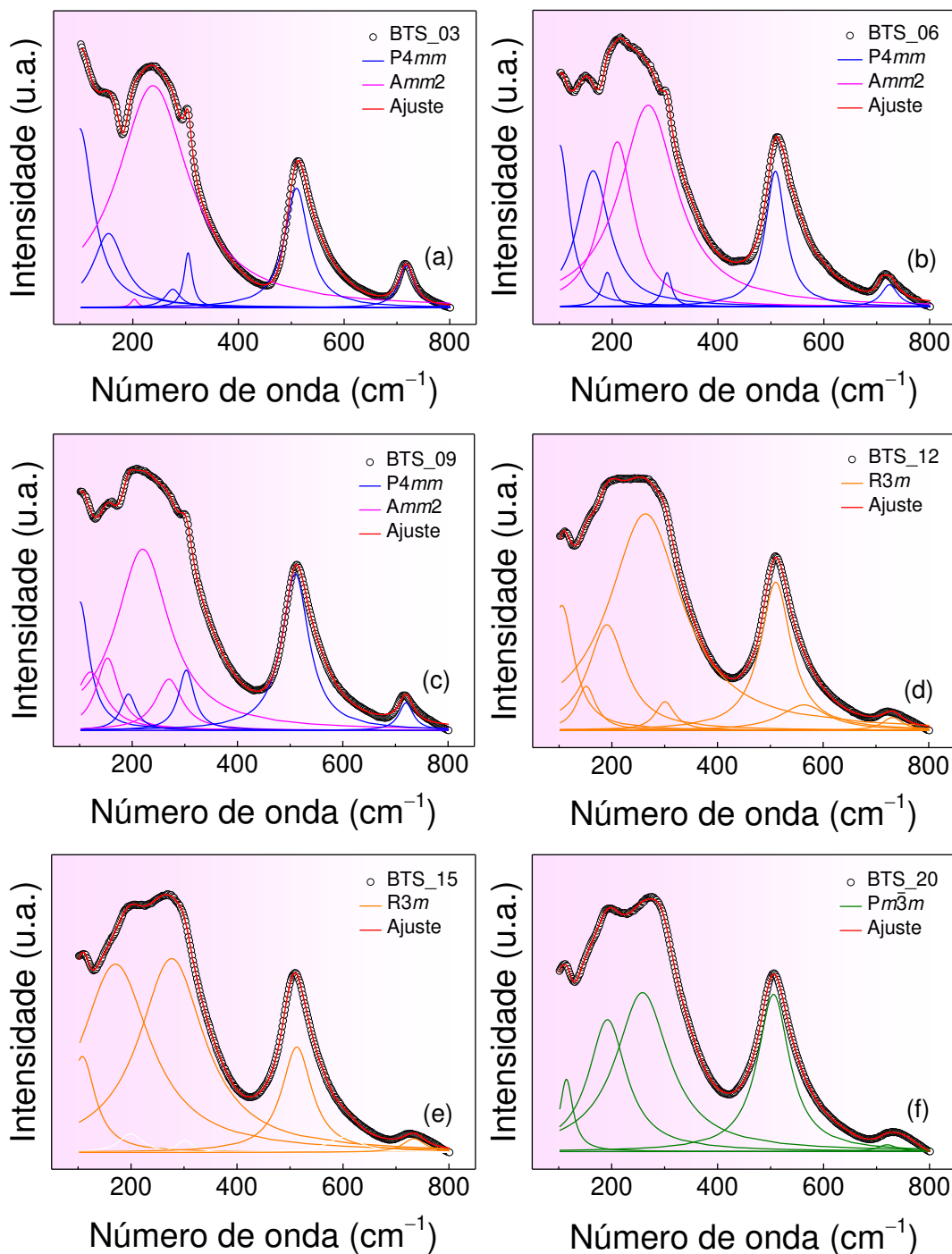
Figura 3.11: Espectros Raman das composições estudadas obtidos à temperatura ambiente (a), indexação dos picos das fases com simetria tetragonal ($P4mm$) e ortorrômbica ($Amm2$) (b), indexação da fase com simetria romboédrica ($R3m$) (c) e indexação da fase com simetria cúbica ($Pm\bar{3}m$) (d).



Fonte: Autor.

Utilizando um método teórico, que permite identificar de maneira mais eficiente as características das bandas Raman (posição, intensidade e largura), baseado na determinação de máximos e mínimos da segunda e terceira derivadas (BRUIXADEIRAS, 2015), foram feitas as deconvoluções para confirmar as bandas Raman esperadas em cada composição, bem como a evolução do comportamento com aumento da concentração de Sn. Os resultados, mostrados na Figura 3.12, revelam a coexistência dos picos das fases com simetrias tetragonal ($P4mm$) e ortorrômbica ($Amm2$) para as composições BTS_03, BTS_06 e BTS_09 conforme o esperado pela análise de DRX. Também foram observados os picos esperados das bandas características para as fases com simetria romboédrica ($R3m$) e alguns picos com simetria cúbica nas composições BTS_12 e BTS_15 e a fase de simetria cúbica na composição BTS_20.

Figura 3.12: Deconvolução dos picos Raman para todas as composições analisadas.

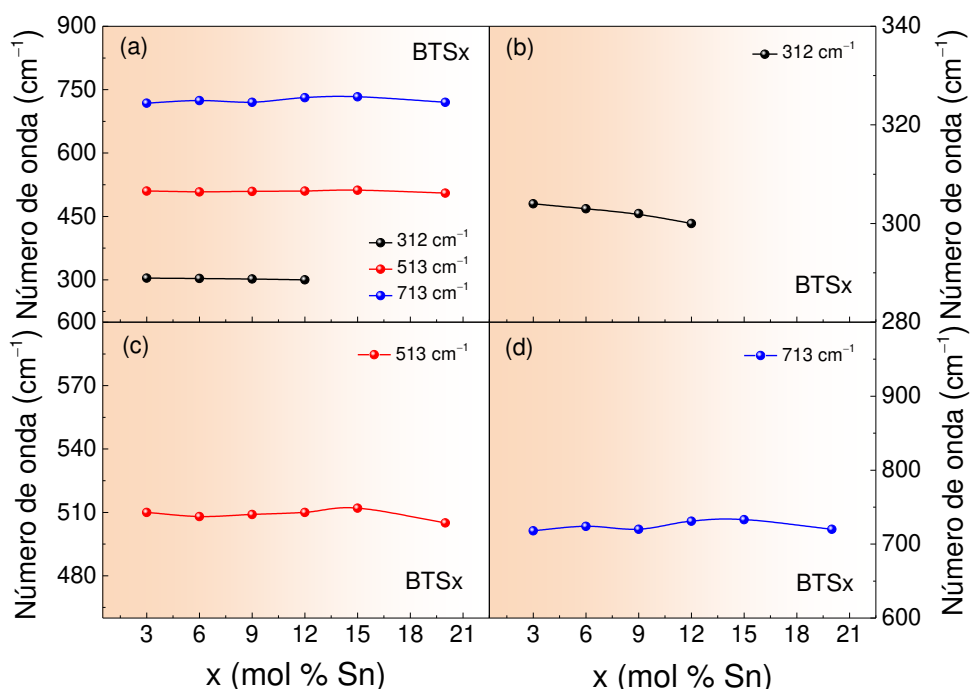


Fonte: Autor.

A Figura 3.13 mostra a dependência do número de onda com a concentração de estanho, para algumas bandas características que se consideram relevantes, em conformidade com a literatura (DELUCA, 2012). Ao analisar a substituição do íon de Ti^{4+} por Sn^{4+} , além da mudança no raio iônico há uma alteração em relação à massa dos íons envolvidos nas vibrações características. Desta forma, considerando que o titânio possui uma massa menor (47,867 u)

em relação à massa do estanho (118,71 u), espera-se que essa redução terá uma influência direta na posição dos picos correlacionados às ligações das cadeias Ti-O, que seriam os picos de maiores números de onda (312 cm^{-1} , 513 cm^{-1} e 713 cm^{-1}). Desta forma, os modos correspondentes com esses números de onda foram os escolhidos para análise, conforme mostrado na mesma Figura 3.13.

Figura 3.13: Modos vibracionais Raman ativos em função da concentração do estanho



Fonte: Autor.

Como pode ser observado, o modo em torno de 312 cm^{-1} está presente em toda a região de temperatura analisada do sistema BT puro (vide Figura 3.10), deixando de existir somente na fase com simetria cúbica de alta temperatura. No entanto, ao analisar esse modo para as amostras de BTS estudadas neste trabalho, percebe-se que este tem uma redução tanto de número de onda (Figura 3.13), quanto de sua intensidade (Figura 3.12). Este modo é denominado na literatura como silencioso (DELUCA, 2012) e, considerando que os modos E(LO) estão relacionados com vibrações na direção das ligações do átomo no sítio B com o oxigênio, a diminuição observada no número de onda para este modo pode estar relacionada com o aumento da massa do íon Sn em relação ao Sn na estrutura perovskita, uma vez que as ligações Ti-O estão sendo afetadas com o aumento do dopante. Outro modo do tipo LO, que também deveria ter uma redução do número de onda com o aumento da massa da célula unitária seria o modo 713 cm^{-1} . Entretanto, por ser um modo de mais alta energia, ele está relacionado

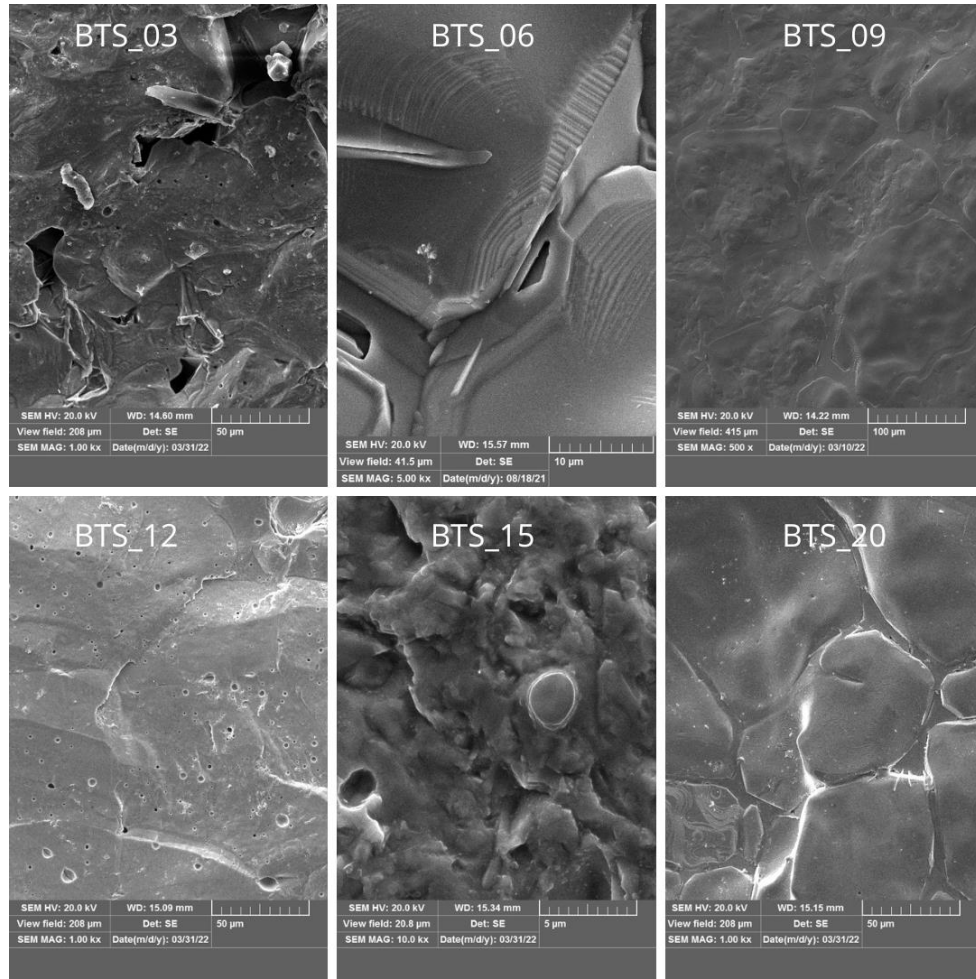
às rotações do octaedro de oxigênio, apresentação uma tendência de aumento do número de onda para maiores concentrações de estanho. Esse aumento no número de onda do modo 713 cm^{-1} está associado a uma mudança na ligação do íon ocupante do sítio B com os átomos de oxigênio no octaedro (BO_6), o que indica um fortalecimento das ligações B–O bem como das interações eletrostáticas de longo alcance no material.

Outro fator determinante por este aumento no número de onda para este modo do tipo LO3, LO4 pode estar relacionado com a heterogeneidade estrutural, conforme discutido nos resultados de DRX, devido à coexistência de fases com o aumento com o conteúdo de estanho e uma mudança para fase romboédrica. Outros efeitos poderão ser observados a posteriori quando analisado a resposta dielétrica e como ela se comporta com o aumento na concentração de estanho, corroborando, portanto, os resultados observados no deslocamento dessa banda. É importante ressaltar que o modo A1(TO) com número de onda em torno de 513 cm^{-1} não apresenta uma mudança tão sensível com a variação da massa no sítio B por ser um modo de vibração transversal não relacionado diretamente à direção da ligação B–O.

3.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

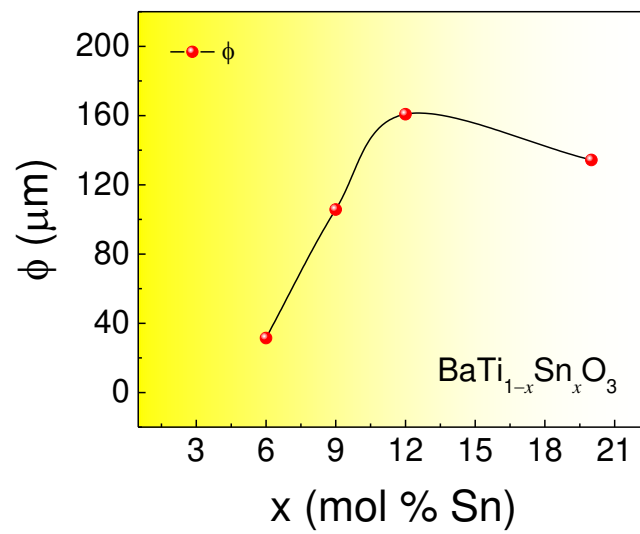
No intuito de avaliar as características microestruturais, foram coletadas as imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras aqui estudadas, conforme mostrado na Figura 3.14. No entanto, aliado ao fato de todas as amostras evidenciarem microestruturas altamente densas, observa-se que os resultados obtidos não foram promissores para realizar uma análise mais criteriosa da morfologia das amostras, bem como para o cálculo do tamanho médio do grão. Como pode ser visto na Figura 3.14, as resoluções utilizadas durante as medidas não otimizaram a visualização do grão para todas as amostras. Entretanto, com os grãos que ficaram visíveis para algumas composições, é possível observar uma tendência de aumento do tamanho do grão, ao aumentar o conteúdo de estanho, comparando as imagens das amostras BTS_06, BTS_09, BTS_12 e BTS_20, considerando a magnificação usada em cada caso. Em alguns casos, por exemplo, deve-se levar em consideração o fato de poucos grãos serem visíveis inteiros nas imagens, onde a maioria dos grãos aparentam serem bem maiores. Dessa forma, usando as imagens das amostras que foram possíveis verificar e aferir o tamanho do grão, e utilizando o software “Image J” que se baseia no método dos interceptos, o tamanho médio do grão (ϕ) foi estimado e plotado na Figura 3.15. Os resultados evidenciam uma tendência de aumento do tamanho do grão com o aumento do conteúdo do dopante.

Figura 3.14: Imagens de MEV obtidas para todas as composições analisadas.



Fonte: Autor.

Figura 3.15: Tamanhos médios do grão (ϕ) obtidos para as composições analisadas.



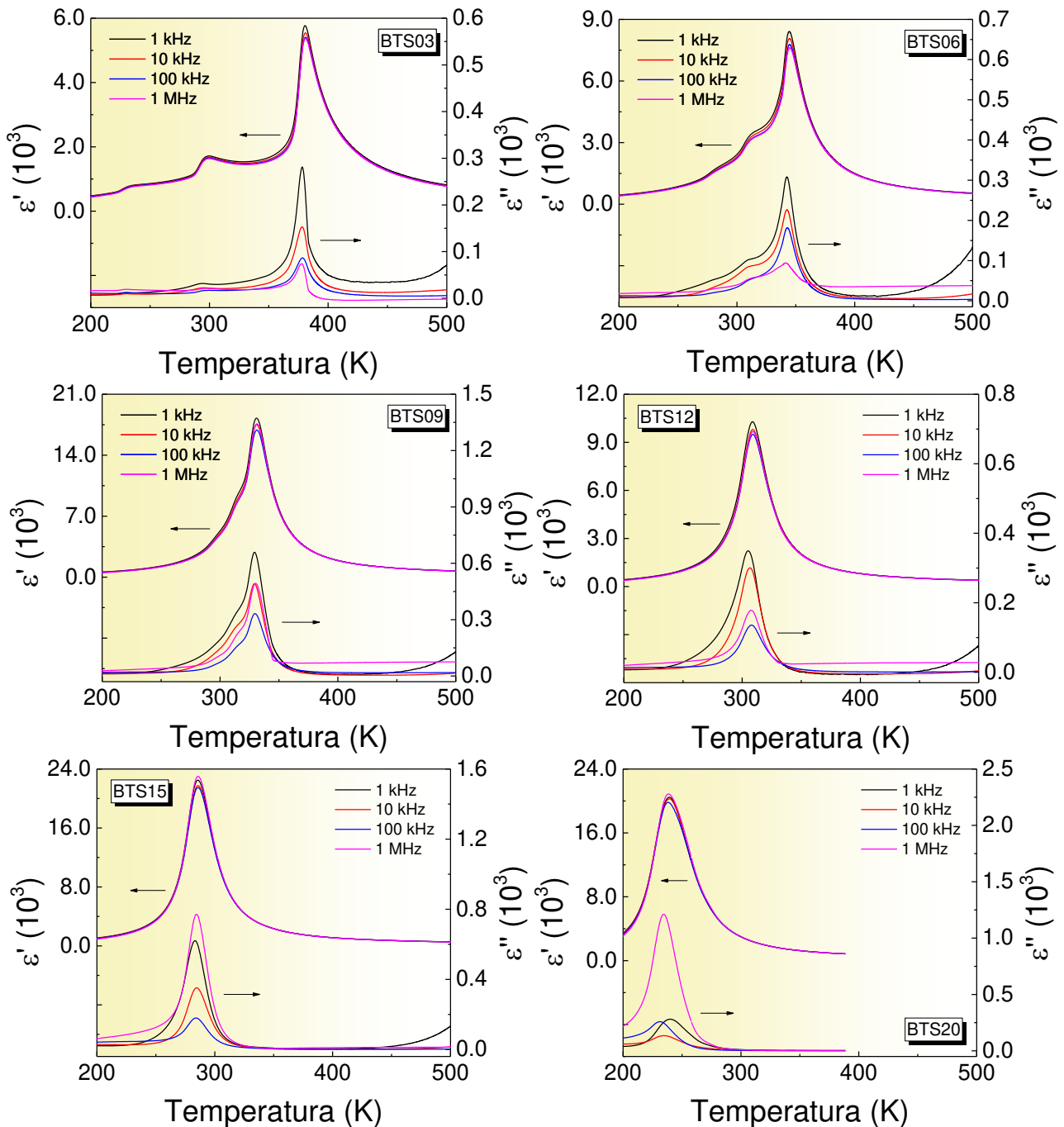
Fonte: Autor.

3.2 Propriedades elétricas

3.2.1 Resposta dielétrica

Para analisar as características da transição de fases em cada composição estudada neste trabalho, foi obtida a dependência da permissividade dielétrica real (ϵ') e imaginária (ϵ'') com a temperatura, cujos resultados são mostrados na Figura 3.16 para quatro frequências selecionadas.

Figura 3.16: Dependência da permissividade dielétrica real (ϵ') e imaginária (ϵ'') com a temperatura, para várias frequências do campo aplicado.



Fonte: Autor.

Todas as amostras apresentaram um pico característico da transição de fases ferroelétrica-paraelétrica, em torno da temperatura de máxima permissividade dielétrica (T_m). Além da transição da fase ferroelétrica com simetria tetragonal ($P4mm$) para fase paraelétrica com simetria cúbica ($Pm\bar{3}m$), as composições BTS_03, BTS_06 e BTS_09 apresentaram outras duas anomalias nas temperaturas T_1 e T_2 de baixas temperaturas que se correspondem, respectivamente, com as transições de fases ferroelétrica-ferroelétrica da fase com simetria romboédrica ($R3m$) para ortorrômbica ($Amm2$), que ocorre em T_1 , e da fase com simetria ortorrômbica ($Amm2$) para a fase com simetria tetragonal ($P4mm$), que ocorre em T_2 . Os parâmetros característicos da transição de fases foram extraídos das curvas mostradas na Figura 3.16, e são reportados na Tabela 7. Como pode ser observado, o valor de T_m diminui concomitantemente com o aumento de T_1 e T_2 até atingirem um ponto onde os picos tendem a convergir, indicando uma coexistência de transições de fases. Este efeito pode ser melhor visualizado na Figura 3.17.

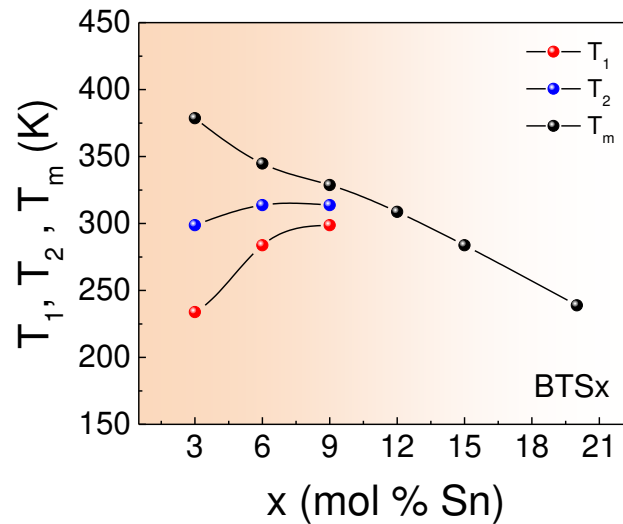
Tabela 7: Valores dos parâmetros dielétricos obtidos a partir das curvas da Figura 3.16.

Amostra	T_1 (K)	ϵ_{mT1}	T_2 (K)	ϵ_{mT2}	T_m (K)	ϵ_m
BTS_03	234	799	299	1740	378	6094
BTS_06	284	180	313	3506	345	8417
BTS_09	299	5096	314	9226	329	18834
BTS_12	—	—	—	—	309	10768
BTS_15	—	—	—	—	284	23076
BTS_20	—	—	—	—	239	20854

Fonte: Autor.

Foi reportado na literatura (OLIVEIRA, 2017) que uma diminuição em T_m pode estar atrelada com uma redução do volume da célula unitária, como de fato observado para as composições BTS_03, BTS_06, BTS_09 (vide Tabela 5), o que promove a uma diminuição da energia necessária para tornar o sistema cúbico. Por conseguinte, o aumento da temperatura de T_1 pode estar associado diretamente ao aumento do volume da fase com simetria romboédrica, como de fato observado na Tabela 6, para as composições BTS_12 e BTS_15.

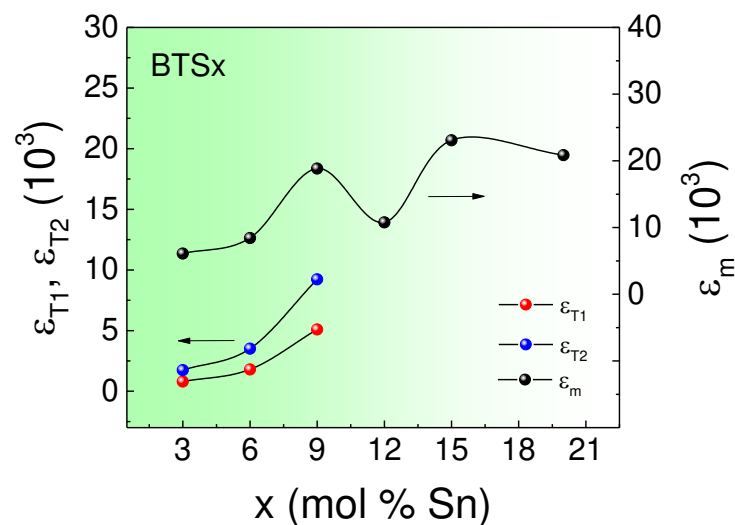
Figura 3.17: Dependência das temperaturas T_1 , T_2 e T_m em função da concentração de estanho.



Fonte: Autor.

É interessante também ressaltar que a diminuição quase linear da T_m foi atribuída por Veselinovic e colaboradores (VESELINOVIC, 2016) a uma redução da distorção do octaedro de oxigênio que foi, de fato, também observada na mudança das bandas Raman para número de ondas em torno de 305 cm^{-1} e 715 cm^{-1} , que impacta diretamente à fase ferroelétrica, visto que esta redução implica na diminuição da energia necessária para ocorrer a transição de fases ferroelétrica-paraelétrica. Por outro lado, observa-se um aumento nos valores de máxima permissividade dielétrica característica das três anomalias observadas, cujo efeito pode ser melhor observado na Figura 3.18.

Figura 3.18: Comportamento das permissividades máximas de cada temperatura transição com a concentração de estanho.



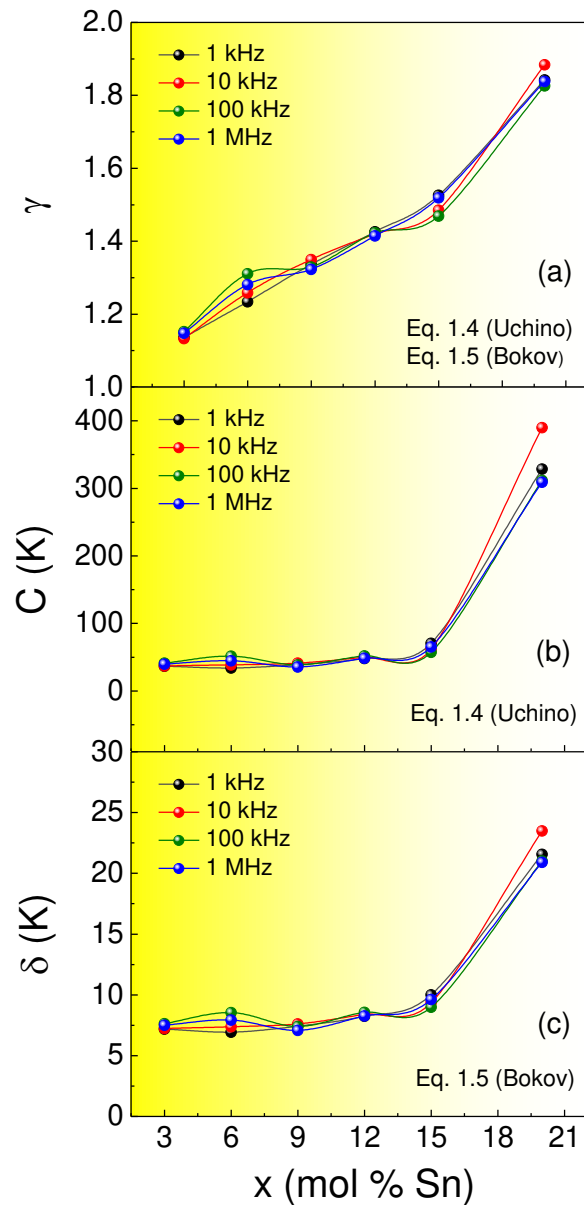
Fonte: Autor.

Neste sentido, estudando as propriedades eletromecânicas do sistema BTS, alguns autores correlacionam o aumento da permissividade dielétrica com o aumento do tamanho do grão, pois grãos maiores formam estruturas de domínios que minimizam o estresse mecânico permitindo assim uma melhor manifestação da fase ferroelétrica (CIEMINSKI, 1990). Esta informação confirma, portanto, o resultado obtido para as composições estudadas, podendo correlacionar o aumento de ϵ_m com o aumento do tamanho de grão previamente mostrado na Figura 3.15. Outros autores (XIAOYONG, 2007; LEI, 2007) atribuem este aumento de ϵ_m a outros dois fatores, que são associados *i*- ao surgimento de nanoregiões polares, bem como *ii*- a uma coexistência de fases, fato que também contribui para um aumento da polarização. Por sua vez, os autores também relatam que uma diminuição em T_m pode estar associada com uma redução da energia necessária para polarizar o material, o que também favorece a um aumento da permissividade (XIAOYONG, 2007; LEI, 2007).

3.2.1.1 Análise de difusividade

Outra característica importante que pode ser observada nas curvas apresentadas na Figura 3.16 está relacionada com a largura do pico de máxima permissividade dielétrica, em torno de T_m . Os resultados revelam um aparente aumento na largura do pico com o aumento do conteúdo de estanho, o que sugere um aumento da difusividade da transição de fases ferroelétrica-para elétrica. Neste sentido, foi feita uma análise da difusividade da transição usando as equações propostas por Uchino e Bokov (equações 1.4 e 1.5, respectivamente), permitindo assim comparar a evolução dos parâmetros γ , δ e C (representado em função de δ como $C = 2\delta^2$). Os resultados obtidos são mostrados na Figura 3.19. Como comentado anteriormente, o parâmetro γ está associado com a mudança no caráter difuso da transição de fases, ou seja, quando o seu valor está próximo de 1 o sistema apresenta o comportamento de um ferroelétrico normal, obedecendo à lei de Curie-Weiss, quando γ se torna igual a 2 passa para uma transição de fases difusa, obedecendo agora à equação de Kirillov (equação 1.3). Como pode ser observado na Figura 3.19, todas as composições analisadas revelaram valores de γ superiores a 1, indicando que em todos os casos se obteve uma transição de fases ferroelétrica-paraelétrica parcialmente difusa. Da mesma forma, o aumento de γ com o aumento da concentração de estanho confirma que o caráter difuso da transição aumenta, chegando a ser quase totalmente difusa para a composição BTS_20 (onde $\gamma \approx 1,9$). É importante ressaltar que, para todos os casos, não houve deslocamento de T_m com o aumento da frequência, indicando que apesar das composições terem TFD, nenhuma possui caráter relaxor.

Figura 3.19: Parâmetros de difusividade obtidos das equações de Uchino e Bokov.

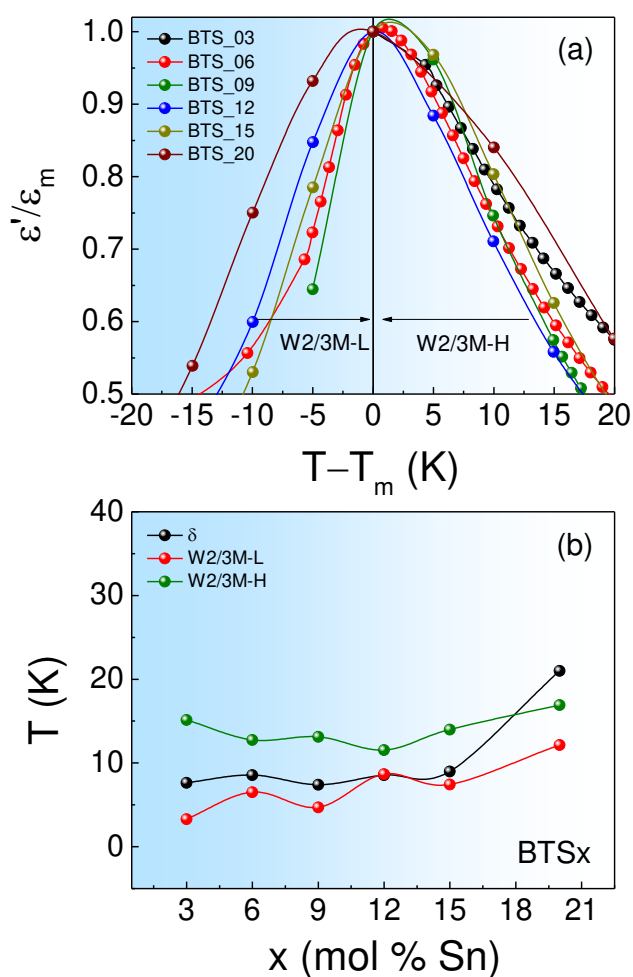


Fonte: Autor.

Além do mais, o comportamento dos parâmetros δ para ambos os modelos (Uchino e Bokov) revela um aumento com o aumento da concentração de estanho, sendo este aumento mais intensificado para concentrações acima de 15 % de estanho. De acordo com resultados reportados por Bokov e colaboradores (BOKOV, 2000) valores obtidos de γ próximos de 2, configurando uma resposta de um ferroelétrico que obedece à equação de Kirillov e, portanto, uma transição completamente difusa, o valor de δ reportado foi de 23.7 ± 0.6 K. Estes valores são muito similares aos obtidos neste trabalho apenas para a composição BTS_20, sugerindo um caráter totalmente difuso à transição de fases. Entretanto, Lei e colaboradores (LEI, 2007) reportaram um comportamento denominado de estado *ergódico*, onde regiões polares

dinâmicas que podem flutuar composicionalmente, e interagir entre elas, levam o material a apresentar um comportamento semelhante aos materiais com TFD a base de chumbo. Desta forma, eles propuseram um método alternativo que permite analisar de forma mais completa a difusividade da transição em sistemas ferroelétricos, observando características como a largura a 2/3 da altura da razão entre a permissividade dielétrica (ϵ') e a permissividade dielétrica máxima (ϵ_m), observada pelo lado direito da T_m (W2/3M-L) e pelo lado esquerdo da T_m (W2/3M-H). Este resultado é mostrado na Figura 3.20 para as amostras estudadas neste trabalho.

Figura 3.20: Largura a 2/3 da altura da permissividade máxima (a) e valores de δ em função das larguras pela direita e esquerda do pico (b).



Fonte: Autor.

Como pode ser observado o valor de W2/3M-L diminui com o aumento da concentração de estanho até 12 %, a partir da qual manifesta um aumento contínuo, enquanto o parâmetro W2/3M-H segue o mesmo comportamento de δ , aumentando à medida que o teor de estanho

aumenta. Estas características observadas, a partir do método de Lei, confirmam o caráter difuso da transição de fases para as composições estudadas, sendo este mais intenso para composições acima de BTS_12, e está em concordância com o comportamento obtido para o parâmetro γ , calculado a partir dos modelos de Uchino e Bokov, a partir das equações 1.4 e .5, respectivamente.

Também foi calculada a constante de Curie-Weiss (C), a partir da equação 1.2. De acordo com resultados reportados na literatura (LEI, 2007), o valor do fator C está relacionado ao fortalecimento das interações dos dipolos do material, onde um aumento nesse parâmetro indica um aumento das interações, favorecendo assim a uma melhor resposta dielétrica e, portanto, à ferroeletricidade no material. Na Tabela 8 são reportados os valores obtido de C para as diferentes composições, revelando uma tendencia de aumento com o conteúdo de Sn, com pequenas anomalias para as composições BTS_06 e BTS_09, que podem estar associadas com a coexistência de fases para estas amostras, conforme observado nas medidas de DRX. Em suma, mesmo com baixas concentrações de estanho, ocorre o surgimento de nanoregiões polares que favorecem à aparição e aumento da difusividade nas composições. Segundo Lei e colaboradores (LEI, 2007), o comportamento difuso observado no sistema BTS pode ocorrer tanto pelas vibrações da rede, quanto pelo relaxamento dos limites dos aglomerados polares, e esse relaxamento tem mostrado ser maior quanto maior é a concentração de estanho na estrutura.

Tabela 8: Valores obtidos para a constante de Curie-Weiss (C) nas diferentes composições analisadas.

Amostra	C (10⁴ K)
BTS_03	9,62(9)
BTS_06	9,68(5)
BTS_09	9,63(5)
BTS_12	9,68(1)
BTS_15	9,70(0)
BTS_20	—

Fonte: Autor.

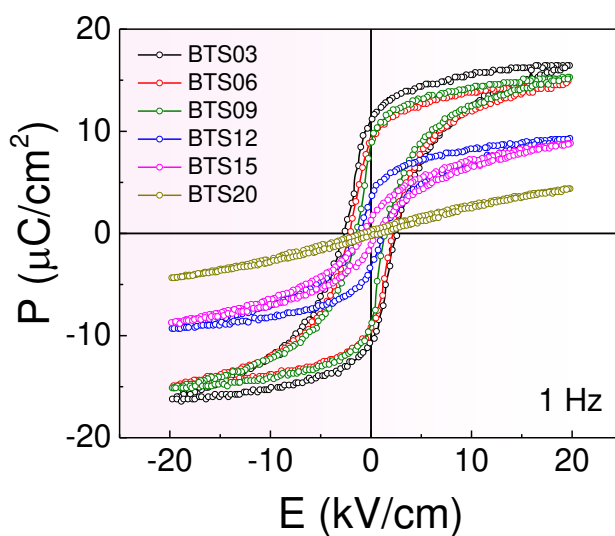
Alguns fatores são importantes para analisar os motivos que levam a um aumento da difusividade no sistema BTS com o aumento da concentração de estanho. Deve-se lembrar inicialmente que está se substituindo o íon titânio por outro com maior raio iônico, fator este que tende a promover uma distorção devido a divergência do tamanho dos átomos no sítio B.

O elemento no sítio B está ligado ao octaedro de oxigênio, e no caso do titânio ele possui uma hibridização forte entre os orbitais d do titânio com os orbitais p do oxigênio, enquanto o Sn possui uma menor sobreposição dos orbitais, o que torna mais fracas as ligações B–O da célula unitária, favorecendo um deslocamento dos cátions.

3.2.2 Histerese ferroelétrica

A medida da polarização do material em função do campo elétrico alternado aplicado (curva P-E), é extremamente relevante no estudo do fenômeno da ferroeletricidade em sistemas ferroelétrico e correlatos. A curva P-E, conhecida como ciclo de histerese ferroelétrica, revela a dinâmica dos domínios ferroelétricos para as diferentes configurações do campo aplicado, e torna-se uma característica muito importante para aplicações práticas. A Figura 3.21 mostra os ciclos de histerese obtidos para as composições estudadas. Os resultados revelam ciclos de histerese bem definidos para todos os casos, que tendem a ficarem mais estreitos conforme aumenta a concentração de estanho.

Figura 3.21: Ciclos de histerese ferroelétrica, obtidos à temperatura ambiente, para todas as amostras de BTS analisadas

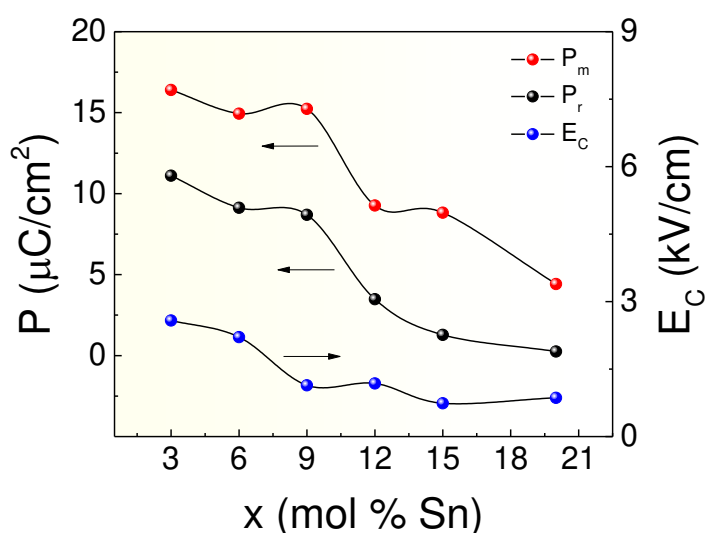


Fonte: Autor.

A partir das curvas P-E mostradas na Figura 3.21, foram calculados os valores de polarização máxima (P_m), polarização remanescente (P_r) e campo coercitivo (E_c), cuja dependência com a concentração de Sn é mostrada na Figura 3.22. Como pode ser observado, tanto P_m quanto P_r mostram uma diminuição com o aumento do conteúdo do dopante, sugerindo a perda das características ferroelétricas conforme aumenta a concentração do Sn na estrutura cristalina, substituindo o íon de Ti no sítio B. Este comportamento já era esperado, uma vez que

as propriedades dielétricas revelaram uma diminuição da temperatura T_m a tendência de formação de uma estrutura de maior simetria conforme se incrementa a quantidade de Sn, fato que também se confirma pela diminuição do fator de tetragonalidade, conforme observado pelos resultados de DRX. Vale a pena ressaltar que o pequeno desvio observado na tendência de diminuição dos parâmetros P_m e P_r na Figura 3.22, para as composições BTS_06 e BTS_09, poderia estar associada, novamente, à coexistência de fases com simetrias $P4mm$ e $Amm2$ observadas para estas concentrações de Sn. Por outro lado, observa-se uma diminuição monótona do campo coercitivo ao aumentar o teor de Sn, o que confirma a diminuição da energia necessária para tornar zero a polarização do sistema, sendo este resultado condicente com os discutidos anteriormente nas propriedades dielétricas.

Figura 3.22: Valores das polarizações máxima (P_m) e remanescente (P_r) e do campo coercitivo (E_c) em função da concentração de estanho.



Fonte: Autor.

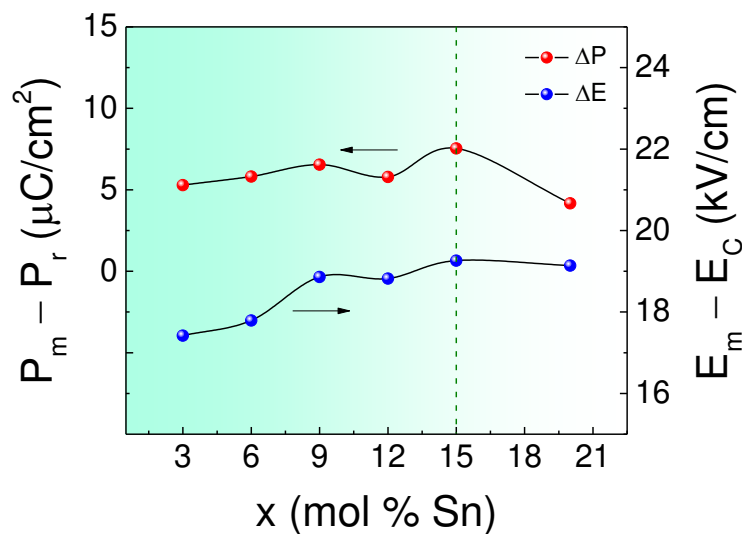
Uma correlação entre a variação da polarização e o campo coercitivo com surgimento de nanoregões polares foi reportada por anteriormente na literatura (DELUCA, 2012), onde os autores usam uma análise de *curva de inversão de segunda ordem* (do Inglês *first order reversal curve* - FORC), em que mostraram a coexistência entre uma fase ferroelétrica normal com uma fase difusa (com características relaxoras), como a causa principal de uma anomalia na variação da P_r e E_c com a composição do elemento dopante. Vale a pena ressaltar os resultados obtidos a partir das curvas P-E mostram uma clara diminuição da área dentro do ciclo de histerese ferroelétrica que, do ponto de vista fenomenológico, está associada com as perdas de energia do material. Por tanto, em termos de aplicabilidade, estes resultados tornam o material estudado

possíveis promissores para uso tecnológico, em particular para dispositivos de armazenamento de energia, cuja análise será abordada na próxima seção.

3.2.3 Armazenamento de energia

Para analisar as características de armazenamento de energia, no intuito de melhor visualizar o comportamento dos parâmetros característicos da ferroeletricidade, os valores da diferença entre a polarização máxima e remanescente ($P_m - P_r$) e da diferença entre o campo máximo aplicado e o campo coercitivo ($E_m - E_C$), foram estimados a partir dos gráficos da Figura 3.21 e plotados na Figura 3.23, em função da concentração de estanho. Pode-se observar uma tendência de aumento em ambas as diferenças, até a composição BTS_15, confirmando a tendência para um ciclo de histerese mais estreito. No entanto, a pesar dessa tendência, observa-se que a composição com maior concentração de estanho mostrou uma diminuição significativa em $P_m - P_r$, o que leva a pensar que, em termo de armazenamento de energia, a amostra BTS_15 parece ser a composição com as propriedades otimizadas.

Figura 3.23: Valores de ΔP e ΔE em função da concentração de estanho.



Fonte: Autor.

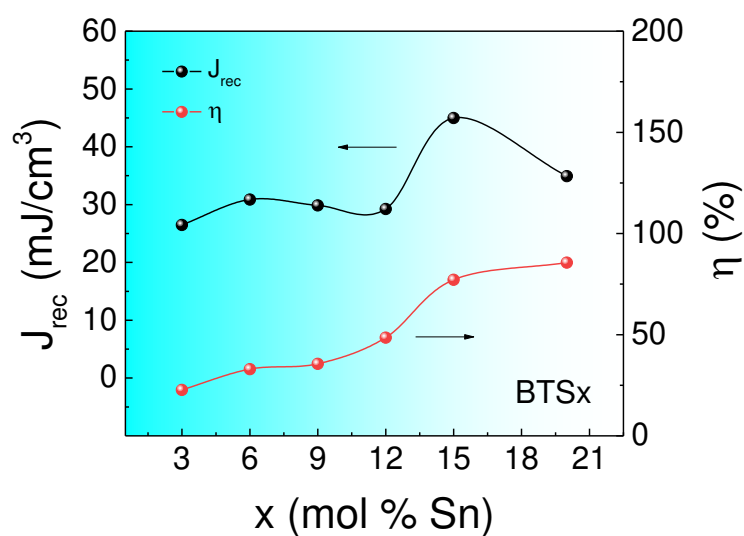
Neste sentido, novamente, a partir dos ciclos de histerese mostrados na Figura 3.21, foram exploradas as características de armazenamento de energia das composições analisadas, estimando os valores da energia recuperável (J_{rec}) e eficiência de energia armazenada (η), usando as equações 1.19 e 1.20, respectivamente, que são extremamente relevantes para tais aplicações. Os valores obtidos para J_{rec} e η são mostrados na Figura 3.24, em função do conteúdo de estanho, e reportados na Tabela 9, junto com a energia total (J_{total}).

Tabela 9: Valores de densidade de energia recuperável (J_{rec}), total (J_{total}) e eficiência de armazenamento de energia (η).

Amostra	J_{rec} (mJ/cm ³)	J_{total} (mJ/cm ³)	η (%)
BTS_03	26,4(7)	116,6(5)	23
BTS_06	30,8(8)	93,7(7)	33
BTS_09	29,8(5)	83,9(5)	36
BTS_12	29,2(4)	60,3(0)	48
BTS_15	44,9(8)	58,3(3)	77
BTS_20	34,9(2)	40,8(0)	86

Fonte: Autor.

Conforme esperado, e sugerido a partir da análise preliminar, o maior valor obtido para a energia recuperável foi para a composição BTS_15 (~ 45 mJ/cm³), que junto com o valor relativamente alto de eficiência (77 %) confirma esta composição como amostra promissora para aplicação em dispositivos de armazenamento de energia. É importante ressaltar que os valores obtidos para todas as composições estudadas estão em concordância com os reportados na literatura para sistemas similares com estrutura tipo perovskita (NGUYEN, 2018), sendo o valor da composição BTS_15 inclusive superior aos reportados para compostos livres de chumbo (KARAN, 2008).

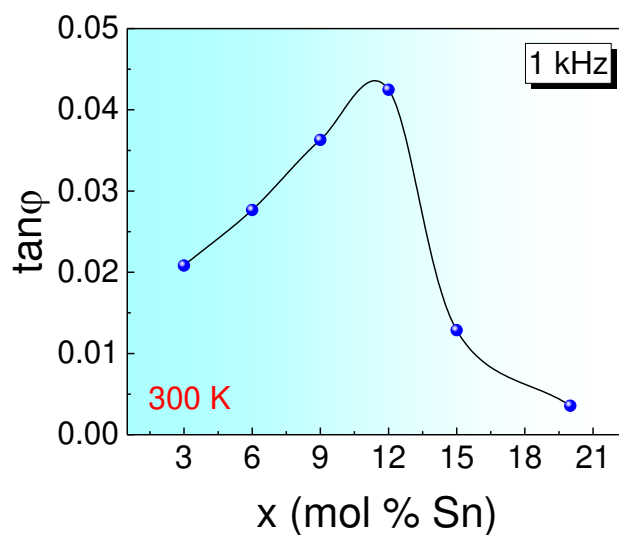
Figura 3.24: Densidade de energia recuperável (J_{rec}) e eficiência de armazenamento de energia (η) para as diferentes concentrações de estanho.

Fonte: Autor.

A modo de comparação, a partir da equação 2.10 e dos dados mostrados na Figura 3.16, foram também calculadas as perdas dielétricas ($\tan\phi$) para as composições estudadas, conforme

mostrado na Figura 3.25, e os resultados revelam os menores valores de $\tan\phi$ para as composições com maior conteúdo de estanho. Este resultado também confirma os baixos valores obtidos para P_m-P_r e E_m-E_C (ver Figura 3.23) para as composições BTS_15 e BTS_20.

Figura 3.25: Perdas dielétrica em função do conteúdo de estanho.



Fonte: Autor.

4 CONCLUSÕES

Este trabalho teve como objetivo principal a síntese e investigação das propriedades físicas de cerâmicas de titanato de bário modificado com estanho, com concentrações de 3, 6, 9, 12, 15 e 20 %. Em particular, foi avaliada a influência da troca isovalente do Ti^{4+} por Sn^{4+} na estrutura perovskita da matriz ferroelétrica, bem como na resposta dielétrica e características ferroelétricas, principalmente avaliando como isso impacta as características de armazenamento de energia do material estudado.

Do ponto de vista estrutural, por análise de difração de raios-X verificou-se a formação da estrutura perovskita estável para todas as composições, coexistindo diferentes fases ferroelétricas a depender da composição analisada. De fato, o incremento do conteúdo de estanho revelou a mudança de uma coexistência entre as fases ferroelétrica com simetrias tetragonal ($P4mm$) e ortorrômbica ($Amm2$), até a composição BTS_09, para uma coexistência entre as fases ferroelétrica com simetria romboédrica ($R3m$) e a fase paraelétrica com simetria cúbica ($Pm\bar{3}m$) para as composições BTS_12 e BTS_15. Entretanto, a amostra com maior conteúdo de estanho (BTS_20) revelou apenas a fase paraelétrica. Estas características foram também pela análise das características vibracionais, estudado por espectroscopia Raman, revelando uma grande influência do conteúdo do dopante na ligação das cadeias B-O, e inclinação dos octaedros de oxigênio.

As propriedades dielétricas revelaram uma transição de fases parcialmente difusa para todas as composições até a amostra BTS_15, a partir da qual a transição de tornou quase completamente difusa (para a composição BTS_20). Os resultados mostraram como o teor de estanho contribui para a formação e interação de longo alcance de nanoregões polares, cuja origem está nas flutuações composicionais promovidas pela concorrência entre o íon de Sn e o Ti no mesmo sítio cristalográfico.

As propriedades ferroelétricas mostraram como o conteúdo de estanho afeta a dinâmica de movimento das paredes de domínios, onde o incremento do dopante contribui para uma diminuição tanto da polarização do material, quanto do campo coercitivo. As análises também revelaram as composições de maior conteúdo de estanho (BTS_15 e BTS_20) como muito promissoras para aplicação em dispositivos de armazenamento de energia, com destaque particular para a composição BTS_15 que mostrou o maior valor de energia recuperável ($\sim 45 \text{ mJ/cm}^3$), ainda com eficiência de anergia armazenada relativamente alta (77 %). Estes resultados, quando comparados com a literatura, confirma a composição BTS_15 como sendo excelente candidato para aplicação em componentes eletrônicos voltados para armazenamento de energia.

5 PERSPECTIVAS FUTURAS

Como perspectivas futuras, pretende-se buscar avaliar mais concentrações do dopante para contribuir com a melhoria do diagrama de fases do sistema BTS, ou ainda propor novas variações, melhorando assim alguns resultados que foram divergentes da literatura. Por outro lado, propõe-se avaliar e investigar as propriedades eletrocalóricas e eletro-ópticas do material, no intuito de ampliar a faixa de aplicabilidade do sistema BTS, ou ainda encontrar uma composição ideal para alcançar a multifuncionalidade do sistema. Por fim, a busca de novas rotas de síntese do BT também é uma proposta futura onde se pretende tentar otimizar algumas das propriedades aqui apresentadas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACOSTA, Matias et al. BaTiO₃-based piezoelectrics: Fundamentals, current status, and perspectives. **Applied Physics Reviews**, v. 4, n. 4, p. 041305, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4990046>

ANSARI, Mohd et al. Influence of Sn doping in BaSn_xTi_{1-x}O₃ ceramics on microstructural and dielectric properties. In: **AIP Conference Proceedings**, v. 1953, p. 090029, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.5032876>

ARLT, G.; NEUMANN, H. Internal bias in ferroelectric ceramics: origin and time dependence. **Ferroelectrics**, v. 87, n. 1, p. 109-120, 1988. DOI: <https://doi.org/10.1080/00150198808201374>

BAIN, Ashim Kumar; CHAND, Prem. **Ferroelectrics: Principles and applications**. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1002/9783527805310>

BASKARAN, Natesan; CHANG, Hua. Effect of Sn doping on the phase transformation properties of ferroelectric BaTiO₃. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 12, p. 527-531, 2001. DOI: <https://doi.org/10.1023/A:1012453526652>

BEGG, Bruce D.; FINNIE, Kim S.; VANCE, Eric R. Raman study of the relationship between room-temperature tetragonality and the curie point of barium titanate. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 79, n. 10, p. 2666-2672, 1996. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1996.tb09032.x>

BERA, J.; ROUT, S. K. On the formation mechanism of BaTiO₃-BaZrO₃ solid solution through solid-oxide reaction. **Materials Letters**, v. 59, n. 1, p. 135-138, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2004.07.053>

BOKOV, A. A.; YE, Z.-G. Phenomenological description of dielectric permittivity peak in relaxor ferroelectrics. **Solid state communications**, v. 116, n. 2, p. 105-108, 2000. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0038-1098\(00\)00295-7](https://doi.org/10.1016/S0038-1098(00)00295-7)

BUCHANAN, Relva C. (Ed.). **Ceramic materials for electronics**. CRC press, Boca Raton, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1201/9781315273242>

BUIXADERAS, E. et al. Compositional behavior of Raman-active phonons in Pb (Zr_{1-x}Ti_x)O₃ ceramics. **Physical Review B**, v. 91, n. 1, p. 014104, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.014104>

BUTTNER, R. H.; MASLEN, E. N. Structural parameters and electron difference density in BaTiO₃. **Acta Crystallographica Section B: Structural Science**, v. 48, n. 6, p. 764-769, 1992. DOI: <https://doi.org/10.1107/S010876819200510X>

BURNS, Gerald; SCOTT, Bruce A. Raman scattering in the ferroelectric system Pb_{1-x}Ba_xTiO₃. **Solid State Communications**, v. 9, n. 11, p. 813-817, 1971. DOI: [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(71\)90570-9](https://doi.org/10.1016/0038-1098(71)90570-9)

BUSCAGLIA, V. et al. Raman and AFM piezoresponse study of dense BaTiO₃ nanocrystalline ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 25, n. 12, p. 3059-3062, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2005.03.190>

CABALLERO, Amador C. et al. Titanato de bario cerámico. **Boletín de la Sociedad española de cerámica y vidrio**, v. 33, n. 1, p. 5-21, 1994. <https://boletines.secv.es/upload/199433005.pdf>

CAI, Wei et al. Microstructure, dielectric properties and diffuse phase transition of barium stannate titanate ceramics. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 22, p. 265-272, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10854-010-0126-7>

CARL, K. H. H. K.; HARDTL, K. H. Electrical after-effects in Pb(Ti,Zr)O₃ ceramics. **Ferroelectrics**, v. 17, n. 1, p. 473-486, 1977. DOI: <https://doi.org/10.1080/00150197808236770>

CATALAN, G. and SCOTT, J. F. Physics and applications of bismuth ferrite. **Advanced Materials**, v. 21, n. 24, p. 2463–2485, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.200802849>

CHANG, Wen-Ku et al. X-ray diffraction studies of phase transformations between tetragonal and cubic phases in the BaSn_xTi_{1-x}O₃ system. **Journal of materials science**, v. 33, p. 1765-1768, 1998. DOI: <https://doi.org/10.1023/A:1004328632222>

CHEN, Mingli et al. Y₂O₃-modified Ba(Ti_{0.96}Sn_{0.04})O₃ ceramics with improved piezoelectricity and raised Curie temperature. **Materials Research Bulletin**, v. 59, p. 305-310, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.07.040>

CULBERTSON, Charles M. et al. Neutron total scattering studies of group II titanates (ATiO₃, A²⁺ = Mg, Ca, Sr, Ba). **Scientific reports**, v. 10, n. 1, p. 3729, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41598-020-60475-8>

CURIE, Jacques; CURIE, Pierre. Développement, par pression, de l'électricité polaire dans les cristaux hémiedres à faces inclinées. **Comptes rendus**, v. 91, p. 294-295, 1880.

CULLITY, B. D.; STOCK, S. R., Elements of X-Ray Diffraction, Pearson Education Limited, Harlow, 2014. Disponível em: [https://www.eng.uc.edu/~beaucag/Classes/AdvancedMaterialsThermodynamics/Books/B.D.%20Cullity,%20S.R.%20Stock%20-%20Elements%20of%20X-Ray%20Diffraction-Pearson%20Education%20Limited%20\(2014\).pdf](https://www.eng.uc.edu/~beaucag/Classes/AdvancedMaterialsThermodynamics/Books/B.D.%20Cullity,%20S.R.%20Stock%20-%20Elements%20of%20X-Ray%20Diffraction-Pearson%20Education%20Limited%20(2014).pdf)

DE MAGALHÃES CHAVES, Marcos Diniz et al. A Evolução da IHC na História da Computação. **Revista Diálogos Acadêmicos IESCAMP**, v. 2, n. 1, p. 86-101, 2019. Disponível em: <https://revista.iescamp.com.br/index.php/redai/article/view/55>

DELUCA, Marco et al. High-field dielectric properties and Raman spectroscopic investigation of the ferroelectric-to-relaxor crossover in BaSn_xTi_{1-x}O₃ ceramics. **Journal of Applied Physics**, v. 111, n. 8, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3703672>

DENTON, Alan R.; ASHCROFT, Neil W. Vegard's law. **Physical review A**, v. 43, n. 6, p. 3161, 1991. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.43.3161>

DIDOMENICO JR, M. et al. Raman spectrum of single-domain BaTiO₃. **Physical Review**, v. 174, n. 2, p. 522, 1968. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.174.522>

EICHEL, Rüdiger-A. Defect structure of oxide ferroelectrics-valence state, site of incorporation, mechanisms of charge compensation and internal bias fields. **Journal of electroceramics**, v. 19, n. 1, p. 11-23, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10832-007-9068-8>

FERNANDEZ, J. F.; DURAN, P.; MOURE, C. Dielectric and microstructural properties of sintered BaTiO₃ ceramics prepared from different TiO₂ raw materials. **Journal of materials science**, v. 26, p. 3257-3263, 1991. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF01124671>

Fiebig, M., et al. The evolution of multiferroics. *Nature Reviews Materials*, v. 1, n. 8, p. 16046, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.46>

FORSBERGH JR, Peter W. Domain structures and phase transitions in barium titanate. **Physical Review**, v. 76, n. 8, p. 1187, 1949. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.76.1187>

FREIRE, J. D.; KATIYAR, R. S. Lattice dynamics of crystals with tetragonal BaTiO₃ structure. **Physical Review B**, v. 37, n. 4, p. 2074, 1988. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.2074>

FREY, M. H.; PAYNE, D. A. Grain-size effect on structure and phase transformations for barium titanate. **Physical Review B**, v. 54, n. 5, p. 3158, 1996. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.3158>

GHOSEZ, P. Sc H.; GONZE, Xavier; MICHENAUD, Jean-Pierre. Ab initio phonon dispersion curves and interatomic force constants of barium titanate. **Ferroelectrics**, v. 206, n. 1, p. 205-217, 1998. DOI: <https://doi.org/10.1080/00150199808009159>

GOLDSCHMIDT, V. M. The laws of crystal chemistry. **Naturwissenschaften**, v. 14, n. 21, p. 477-485, 1926. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF01507527>

GRAY, R. B. **Transducer and method of making the same**. U.S. Patent US2486560A (1946). Disponível em: <https://patents.google.com/patent/US2486560A/en>

GUARANY, Cristiano Alves. **Estudos de materiais ferroelétricos por espectroscopia no infravermelho**. 2004. Disponível em: <http://hdl.handle.net/11449/91998>

GUARANY, Cristiano Alves. **Estudo de transições de fases estruturais nos sistemas PZT e PMN-PT por espectroscopia no infravermelho e espectroscopia de impedância**. 2009. Disponível em: <http://hdl.handle.net/11449/100915>

GUERRA, José de los Santos. **Dispersão dielétrica em materiais ferroelétricos**. 2004. Disponível em: <https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/4944>

HAERTLING, Gene H. Ferroelectric ceramics: history and technology. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 82, n. 4, p. 797-818, 1999. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb01840.x>

HALLIDAY, David; RESNICK, Robert; KRANE, Kenneth S. **Física 3, 4ª Edição**. LTC, 1996. Disponível em: <https://www.estantevirtual.com.br/livro/fisica-3-4-FVI-6962-000-BK>

HAO, Xihong. A review on the dielectric materials for high energy-storage application. **Journal of Advanced Dielectrics**, v. 3, n. 01, p. 1330001, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1142/S2010135X13300016>

HARADA, Jimpei; HONJO, Goro. X-ray studies of the lattice vibration in tetragonal barium titanate. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 22, n. 1, p. 45-57, 1967. DOI: <https://doi.org/10.1143/JPSJ.22.45>

HORCHIDAN, N. et al. Multiscale study of ferroelectric-relaxor crossover in $\text{BaSn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 34, n. 15, p. 3661-3674, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.06.005>

HUANG, Haitao; SCOTT, James F. (Ed.). **Ferroelectric materials for energy applications**. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1002/9783527807505>

IBACETA-JAÑA, Josefa et al. Vibrational dynamics in lead halide hybrid perovskites investigated by Raman spectroscopy. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 22, n. 10, p. 5604-5614, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1039/C9CP06568G>

JAFFE, Hans. Piezoelectric ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 41, n. 11, p. 494-498, 1958. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1958.tb12903.x>

JAUHARI, Mrinal et al. Probing of structural phase transitions in barium titanate modified sodium niobate using Raman scattering. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 50, n. 8, p. 1177-1185, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1002/jrs.5618>

JULLIAN, C. **Investigations of polarization switching over broad time and field domains in various ferroelectrics**. Compiègne: University of Technology of Compiègne, 2003. Disponível em: <https://vtechworks.lib.vt.edu/server/api/core/bitstreams/bbbbc1ff-8263-479e-b622-552315f875f5/content>

KAO, Kwan Chi. **Dielectric phenomena in solids**. Elsevier, Amsterdam, 2004. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-396561-5.X5010-5>

KARAN, N. K. et al. High energy density metal-insulator-metal capacitors with $\text{Ba}[(\text{Ni}_{1/2}, \text{W}_{1/2})_{0.1}\text{Ti}_{0.9}]\text{O}_3$ thin films. **Applied Physics Letters**, v. 92, n. 1, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2828700>

KAY, H. F.; VOUSDEN, P. XCV. Symmetry changes in barium titanate at low temperatures and their relation to its ferroelectric properties. **London, Edinburgh, Dublin Philos. Mag. J. Sci**, v. 40, p. 1019, 1949. DOI: <https://doi.org/10.1080/14786444908561371>

KENZELMANN, Michel et al. Magnetic inversion symmetry breaking and ferroelectricity in TbMnO_3 . **Physical Review Letters**, v. 95, n. 8, p. 087206, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.95.087206>

KIMURA, T. et al. Magnetocapacitance effect in multiferroic BiMnO_3 . **Physical Review B**, v. 67, n. 18, p. 180401, 2003. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.180401>

KIRILLOV, V. V.; ISUPOV, V. A. Relaxation polarization of $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN) - A ferroelectric with a diffused phase transition. **Ferroelectrics**, v. 5, n. 1, p. 3-9, 1973. DOI: <https://doi.org/10.1080/00150197308235773>

KITTEL, Charles; MASI, J. F. Introduction to solid state physics. **Physics Today**, v. 7, n. 8, p. 18–19, 1954. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3061720>

KUMAR, Amod et al. Effect of Eu and Mn co-doping on temperature dependent dielectric relaxation behaviour and electric conduction mechanisms of bismuth ferrite. **Journal of Electroceramics**, v. 52, p. 144-169, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10832-024-00346-0>

LAMBECK, P. V.; JONKER, G. H. Ferroelectric domain stabilization in BaTiO_3 by bulk ordering of defects. **Ferroelectrics**, v. 22, n. 1, p. 729-731, 1978. DOI: <https://doi.org/10.1080/00150197808237382>

LAZAREVIĆ, Zorica Z. et al. Characterization of barium titanate ceramic powders by Raman spectroscopy. **Acta Physica Polonica A**, v. 115, n. 4, p. 808-810, 2009. DOI: [10.12693/APhysPolA.115.808](https://doi.org/10.12693/APhysPolA.115.808)

LEI, C.; BOKOV, Alexei A.; YE, Z.-G. Ferroelectric to relaxor crossover and dielectric phase diagram in the BaTiO_3 – BaSnO_3 system. **Journal of applied physics**, v. 101, n. 8, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2715522>

LI, Feng et al. Recent progress of ecofriendly perovskite-type dielectric ceramics for energy storage applications. **Journal of Advanced Dielectrics**, v. 8, n. 06, p. 1830005, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1142/S2010135X18300050>

LINES, Malcolm E.; GLASS, Alastair M. **Principles and applications of ferroelectrics and related materials**. Oxford University Press, Oxford, 2001. DOI: <https://doi.org/10.1093/acprof:oso/9780198507789.001.0001>

LIU, Wenfeng et al. Large piezoelectric performance of Sn doped BaTiO_3 ceramics deviating from quadruple point. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 712, p. 1-6, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.04.013>

LIU, Yun et al. Structured diffuse scattering and polar nano-regions in the $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_3$ relaxor ferroelectric system. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 180, n. 3, p. 858-865, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2006.12.013>

LIU, Zhen et al. Lead-free $(\text{Ag},\text{K})\text{NbO}_3$ materials for high-performance explosive energy conversion. **Science Advances**, v. 6, n. 21, p. eaba0367, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1126/sciadv.aba0367>

MALISKA, Ana Maria. Microscopia eletrônica de varredura. **Florianópolis: Laboratório de Caracterização Microestrutural e Análise de Imagens. Universidade Federal de Santa Catarina**, 2005.

MANTE, A. J. H.; VOLGER, J. Phonon transport in barium titanate. **Physica**, v. 52, n. 4, p. 577-604, 1971. DOI: [https://doi.org/10.1016/0031-8914\(71\)90164-9](https://doi.org/10.1016/0031-8914(71)90164-9)

MARIANO, Marcos Aparecido dos Santos et al. **Síntese e propriedades estruturais de filmes finos de PbTiO_3 obtidos pelo método dos precursores poliméricos.** 2023. DOI: <http://doi.org/10.14393/ufu.di.2023.7032>

MARKOVIĆ, Smilja et al. Structural and dielectric properties of $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ ceramics. In: **Materials science forum**. Trans Tech Publications Ltd, 2006. p. 241-246. DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.518.241>

MARKOVIĆ, Smilja et al. Preparation and properties of $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ multilayered ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, n. 2-3, p. 505-509, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.04.066>

MASLOVA, O. A. et al. Raman spectroscopy study of lattice dynamics of macro-, micro-, and nanostructured barium titanates. **Physics of the Solid State**, v. 56, p. 310-316, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1134/S106378341402019X>

MAZDIYASNI, I. K. S.; DOLLOFF, R. T.; SMITH, J. S. Preparation of High-Purity Submicron Barium Titanate Powders. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 52, n. 10, p. 523-526, 1969. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1969.tb09157.x>

MEGAW, Helen D. Crystal structure of barium titanate. **Nature**, v. 155, n. 3938, p. 484-485, 1945. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/155484b0.pdf>

MEJÍA-URIARTE, E. V. et al. Determination of phase transition by principal component analysis applied to Raman spectra of polycrystalline BaTiO_3 at low and high temperature. **Journal of applied research and technology**, v. 10, n. 1, p. 57-62, 2012. DOI: <https://doi.org/10.22201/icat.16656423.2012.10.1.421>

MERSELMIZ, Soukaina et al. High energy storage efficiency and large electrocaloric effect in lead-free $\text{BaTi}_{0.89}\text{Sn}_{0.11}\text{O}_3$ ceramic. **Ceramics International**, v. 46, n. 15, p. 23867-23876, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.06.163>

MOREAU, J. M. et al. Ferroelectric BiFeO_3 X-ray and neutron diffraction study. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 32, n. 6, p. 1315-1320, 1971. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(71\)80189-0](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(71)80189-0)

MOYA, Bianca Reis. **Síntese e caracterização de cerâmicas ferroelétricas de BNT–BT: abordagem do diagrama de fases.** 2022. Disponível em: <http://hdl.handle.net/11449/237275>

MUELLER, V.; BEIGE, H.; ABICHT, H.-P. Non-Debye dielectric dispersion of barium titanate stannate in the relaxor and diffuse phase-transition state. **Applied Physics Letters**, v. 84, n. 8, p. 1341-1343, 2004. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1649820>

NAKA, Makoto; NAGANO, Aya; ISHIHARA, Sumio. Magnetodielectric phenomena in a charge-and spin-frustrated system of layered iron oxide. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 77, n. 22, p. 224441, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.224441>

NAPOLITANO, Hamilton & Camargo, Ademir & Mascarenhas, Yvonne & Vencato, Ivo & Lariucci, Carlito. (2007). Análise da difração dos Raios X. **Revista Processos Químicos**, DOI: <https://doi.org/10.19142/rpq.v01i01.p35-45.2007>

NASCIMENTO, C. C.; BRETAS, R. E. S.; MORELLI, M. R. Síntese da perovskita $[\text{KNbO}_3]_{0.9}[\text{BaNi}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}]_{0.1}$ por combustão em solução. **Cerâmica**, v. 65, p. 45-53, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1590/0366-69132019653732444>

NGUYEN, Minh D. et al. Controlling microstructure and film growth of relaxor-ferroelectric thin films for high break-down strength and energy-storage performance. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 38, n. 1, p. 95-103, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.08.027>

OLIVEIRA, Marco Aurélio de. **Investigação das propriedades físicas do sistema titanato de bário modificado com íons doadores nos sítios A e/ou B**. 2017. DOI: <http://hdl.handle.net/11449/152071>

PARK, Ji Yong et al. Dynamic magnetoelectric coupling in “electronic ferroelectric” LuFe_2O_4 . **Applied Physics Letters**, v. 91, n. 15, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2798597>

PERRY, C. H.; HALL, D. B. Temperature dependence of the Raman spectrum of BaTiO_3 . **Physical Review Letters**, v. 15, n. 17, p. 700, 1965. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.15.700>

PINCZUK, A. et al. The Raman spectrum of BaTiO_3 . **Solid State Communications**, v. 5, n. 5, p. 429-433, 1967. DOI: [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(67\)90791-0](https://doi.org/10.1016/0038-1098(67)90791-0)

PIRC, Raša; BLINC, Robert. Off-center Ti model of barium titanate. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 70, n. 13, p. 134107, 2004. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.134107>

PORTUGAL, Roney Junio de. **Estudos das propriedades físicas do composto cerâmico multiferróico PZT/NFO**. 2021. Disponível em: <http://hdl.handle.net/11449/204457>

RANDALL, C. A.; NEWNHAM, R. E.; CROSS, L. E. History of the first ferroelectric oxide, BaTiO_3 . **Materials Research Institute, The Pennsylvania State University, University Park, Pa, USA**, v. 1, p. 11, 2004. Disponível em: <https://ceramics.org/wp-content/uploads/2024/08/History-of-the-First-Ferroelectric-Oxide.pdf>

REN, Xiaobing. Large electric-field-induced strain in ferroelectric crystals by point-defect-mediated reversible domain switching. **Nature Materials**, v. 3, n. 2, p. 91-94, 2004. DOI: <https://doi.org/10.1038/nmat1051>

RIMAI, L. et al. Raman spectrum of long-wavelength phonons in tetragonal barium titanate. **Physical Review**, v. 168, n. 2, p. 623, 1968. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.168.623>

ROUSSEAU, Denis L.; BAUMAN, RSPSP Porto; PORTO, S. P. S. Normal mode determination in crystals. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 10, n. 1, p. 253-290, 1981. DOI: <https://doi.org/10.1002/jrs.1250100152>

RUBIO-MARCOS, Fernando et al. Ferroelectric domain wall motion induced by polarized light. **Nature Communications**, v. 6, n. 1, p. 6594, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1038/ncomms7594>

SALA, Oswaldo. Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho. Editora UNESP, São Paulo, 1996. Disponível em: <https://editoraunesp.com.br/catalogo/9788571398689,fundamentos-da-espectroscopia-raman-e-no-infravermelho-2-edicao>

SALJE, E. et al. Influence of lattice imperfections on the transition temperatures of structural phase transitions: the plateau effect. **Phase Transitions: A Multinational Journal**, v. 35, n. 2, p. 61-74, 1991. DOI: <https://doi.org/10.1080/01411599108203423>

SELVARAJ, M. et al. Influence of tin (IV) doping on structural and optical properties of rhombohedral barium titanate (BaTiO₃). **Materials Today: Proceedings**, v. 35, p. 13-16, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.05.302>

SHIZUO, Miyake; RYUZO, Ueda. On Polymorphic Change of BaTiO₃. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 1, n. 1, p. 32-33, 1946. DOI: [10.1143/jpsj.1.32](https://doi.org/10.1143/jpsj.1.32)

SHUVALOV, L. A. Symmetry aspects of ferroelectricity. **J. Phys. Soc. Japan**, v. 28, n. Supplement, p. 38-51, 1970. Disponível em: https://jglobal.jst.go.jp/en/detail?JGLOBAL_ID=201602019668080740

SMITH, Ewen; DENT, Geoffrey. **Modern Raman Spectroscopy: A practical Approach**. John Wiley & Sons Ltd, West Sussex, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1002/9781119440598>

SILVA, Atair Carvalho da. **Influência do excesso de chumbo na estabilidade da fase ferroelétrica em cerâmicas e filmes finos**. 2017. Disponível em: <http://hdl.handle.net/11449/151889>

SPALDIN, Nicola A. Multiferroics: Past, present, and future. **MRS Bulletin**, v. 42, n. 5, p. 385-390, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1557/mrs.2017.86>

SMOLENSKY, G. A.; ISUPOV, V. A. Ferroelectric properties of solid solution of barium stannate in barium titanate. **Soviet J. Tech. Phys.** v. 24, p. 1375–1386, 1954. Disponível em: https://scholar.google.com/scholar_lookup?title=Ferroelectric%20characteristics%20of%20solid%20solutions%20of%20barium%20stannate%20in%20barium%20titanate&journal=Soviet%20J.%20Tech.%20Phys.&volume=24&pages=1375-1386&publication_year=1954&author=Smolensky%2CGA&author=Isupov%2CVA

TEOWEE, G. et al. Measurement of electro-optic properties of ferroelectric thin films using the ultimate ellipsometer. **Integrated Ferroelectrics**, v. 11, n. 1-4, p. 69-80, 1995. DOI: <https://doi.org/10.1080/10584589508013580>

TOYODA, K.; KATO, T.; SAKABE, Y. Re-examination of the phase transitions in BaTiO₃-based solid solutions. **Ferroelectrics**, v. 108, n. 1, p. 227-232, 1990. DOI: <https://doi.org/10.1080/00150199008018761>

UCHINO, Kenji; NOMURA, Shoichiro. Critical exponents of the dielectric constants in diffused-phase-transition crystals. **Ferroelectrics**, v. 44, n. 1, p. 55-61, 1982. DOI: <https://doi.org/10.1080/00150198208260644>

UCHINO, Kenji; SADANAGA, Eiji; HIROSE, Terukiyo. Dependence of the crystal structure on particle size in barium titanate. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 72, n. 8, p. 1555-1558, 1989. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1989.tb07706.x>

URIBE-CHAVIRA, Jesús Salvador et al. Electron density distribution and microstructural spherical harmonic calculation of BaTiO₃ powders and ceramics. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 322, p. 123988, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2023.123988>

VALASEK, Joseph. Piezo-electric and allied phenomena in Rochelle salt. **Physical Review**, v. 17, n. 4, p. 475, 1921. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.17.475>

VEERAPANDIYAN, Vignaswaran et al. Strategies to improve the energy storage properties of perovskite lead-free relaxor ferroelectrics: a review. **Materials**, v. 13, n. 24, p. 5742, 2020. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma13245742>

VENKATESWARAN, Uma D.; NAIK, Vaman M.; NAIK, Ratna. High-pressure Raman studies of polycrystalline BaTiO₃. **Physical Review B**, v. 58, n. 21, p. 14256, 1998. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.58.14256>

VESELINOVIĆ, Ljiljana et al. New insights into BaTi_{1-x}Sn_xO₃ (0 ≤ x ≤ 0.20) phase diagram from neutron diffraction data. **Journal of Applied Crystallography**, v. 49, n. 5, p. 1726-1733, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1107/S1600576716013157>

VINOTHINI, V.; SINGH, Paramanand; BALASUBRAMANIAN, M. Synthesis of barium titanate nanopowder using polymeric precursor method. **Ceramics International**, v. 32, n. 2, p. 99-103, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2004.12.012>

VON CIEMINSKI, J.; LANGHAMMER, H. Th; ABICHT, H.-P. Peculiar electromechanical properties of some Ba(Ti,Sn)O₃ ceramics. **Physica Status Solidi (a)**, v. 120, n. 1, p. 285-293, 1990. DOI: <https://doi.org/10.1002/pssa.2211200126>

VON HIPPEL, A. et al. High dielectric constant ceramics. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 38, n. 11, p. 1097-1109, 1946. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie50443a009>

VON HIPPEL, A. Ferroelectricity, domain structure, and phase transitions of barium titanate. **Reviews of Modern Physics**, v. 22, n. 3, p. 221, 1950. DOI: <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.22.221>

WANG, Ge et al. Electroceramics for high-energy density capacitors: current status and future perspectives. **Chemical Reviews**, v. 121, n. 10, p. 6124-6172, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c01264>

WARREN, W. L. et al. Defect-dipole alignment and tetragonal strain in ferroelectrics. **Journal of Applied Physics**, v. 79, n. 12, p. 9250-9257, 1996. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.362600>

WUL, B.; GOLDMAN, J. M. Ferroelectric switching in BaTiO₃ ceramics. **C. R. Acad. Sci. URSS**, v. 51, p. 21, 1946.

YAMADA, Y. et al. Charge and spin ordering process in the mixed-valence system LuFe₂O₄: Charge ordering. **Physical Review B**, v. 62, n. 18, p. 12167, 2000. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.62.12167>

YANG, Wei-Gang et al. High piezoelectric properties of BaTiO₃-xLiF ceramics sintered at low temperatures. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 32, n. 4, p. 899-904, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.10.054>

YUAN, Yongbo et al. Arising applications of ferroelectric materials in photovoltaic devices. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 17, p. 6027-6041, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1039/C3TA14188H>

YUZYUK, Yu I. Raman scattering spectra of ceramics, films, and superlattices of ferroelectric perovskites: A review. **Physics of the Solid State**, v. 54, p. 1026-1059, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1063783412050502>

ZHANG, W. H. et al. Raman study of barium titanate with oxygen vacancies. **Physica B: Condensed Matter**, v. 406, n. 24, p. 4630-4633, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.physb.2011.09.046>

XIAOYONG, Wei; YUJUN, Feng; XI, Yao. Dielectric relaxation behavior in barium stannate titanate ferroelectric ceramics with diffused phase transition. **Applied Physics Letters**, v. 83, n. 10, p. 2031-2033, 2003. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1609037>

XU, Yuhuan. **Ferroelectric materials and their applications**. North-Holland, Amsterdam, 1991. DOI: <https://doi.org/10.1016/C2009-0-12800-3>