

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE ENGENHARIA
CÂMPUS DE ILHA SOLTEIRA**

PHELIPPE MENDONÇA DE PAIVA

**EFEITO DA DOPAGEM COM Sn^{4+} NAS PROPRIEDADES
MULTIFUNCIONAIS DE CERÂMICAS FERROELÉTRICAS BASEADAS EM PLZT**

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS
MATERIAIS

PHELIPPE MENDONÇA DE PAIVA

**EFEITO DA DOPAGEM COM Sn^{4+} NAS PROPRIEDADES
MULTIFUNCIONAIS DE CERÂMICAS FERROELÉTRICAS BASEADAS EM PLZT**

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira – Unesp como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Ciência dos Materiais. Área de concentração: Física da Matéria Condensada.

Nome do orientador

Prof. Dr. José de los Santos Guerra

Nome do coorientador

Dr. Atair Carvalho da Silva

FICHA CATALOGRÁFICA
Desenvolvida pela Diretoria Técnica de Biblioteca e Documentação

P149e Paiva, Phelippe Mendonça de.
Efeito da dopagem com Sn⁴⁺ nas propriedades multifuncionais de cerâmicas ferroelétricas baseadas em PLZT / Phelippe Mendonça de Paiva. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2026
118 f.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Física da Matéria Condensada, 2026

Orientador: José de los Santos Guerra
Co-orientador: Atair Carvalho da Silva
Inclui bibliografia

1. Cerâmicas ferroelétricas. 2. PLZT. 3. Transição de fases. 4. Armazenamento de energia.

Impacto potencial desta pesquisa

Esta pesquisa contribui para o desenvolvimento de cerâmicas avançadas para capacitores de alta eficiência de armazenamento de energia, ampliando o entendimento das relações entre dopagem, estrutura, propriedades dielétricas e ferroelétricas. Os resultados fortalecem a base científica e impulsiona possíveis aplicações em energia, inovação em materiais funcionais e sustentabilidade tecnológica.

Potential impact of this research

This research contributes to the development of advanced ceramics for high-efficiency energy-storage capacitors, expanding the understanding of the relationships between doping, structure, dielectric and ferroelectric properties. The results strengthen scientific foundation and promote potential applications in energy, innovation in functional materials, and technological sustainability.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA TESE: EFEITO DA DOPAGEM COM Sn NAS PROPRIEDADES MULTIFUNCIONAIS DE CERÂMICAS FERROELÉTRICAS BASEADAS EM PLZT

AUTOR: PHELIPPE MENDONÇA DE PAIVA

ORIENTADOR: JOSE DE LOS SANTOS GUERRA

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor Ciência dos Materiais, área: Física da Matéria Condensada pela Comissão Examinadora:

Documento assinado digitalmente
 **JOSE DE LOS SANTOS GUERRA**
Data: 27/02/2026 12:53:02-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. JOSE DE LOS SANTOS GUERRA (Participação Virtual)
Instituto de Física / Universidade Federal de Uberlândia - UFU

Documento assinado digitalmente
 **RAFAEL ZADOROSNY**
Data: 27/02/2026 17:17:48-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. RAFAEL ZADOROSNY (Participação Virtual)
Departamento de Física e Química / UNESP / Câmpus de Ilha Solteira - FEIS

Documento assinado digitalmente
 **FERNANDO ROGERIO DE PAULA**
Data: 28/02/2026 10:35:14-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. FERNANDO ROGERIO DE PAULA (Participação Virtual)
Departamento de Física e Química / UNESP / Câmpus de Ilha Solteira - FEIS

Documento assinado digitalmente
 **IDALCI CRUVINEL DOS REIS**
Data: 02/03/2026 09:39:21-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. IDALCI CRUVINEL DOS REIS (Participação Virtual)
Campus de Rio Verde / Instituto Federal Goiano

Documento assinado digitalmente
 **ELTON CARVALHO DE LIMA**
Data: 02/03/2026 11:15:12-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. ELTON CARVALHO DE LIMA (Participação Virtual)
Curso de Ciências Biológicas / Universidade Federal do Tocantins - UFT

Ilha Solteira, 27 de fevereiro de 2026.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus amados pais, Odélio Silva de Paiva e Júlia Maria Mendonça de Paiva, que me permitiram sonhar e me mostraram, mesmo de maneira simples, como viver e buscar meus objetivos. Sou profundamente grato por todo o esforço que fizeram para que eu pudesse desfrutar de uma boa educação, desde a época da escola até o final da graduação. Agradeço também a Deus por ainda poder contar com eles, mesmo morando do outro lado do mundo.

Dedico, ainda, ao meu amor, Polyanna Ribeiro Trindade, que sempre me ajudou e me apoiou em cada decisão importante que tomei, inclusive ao me aconselhar a não fazer um doutorado depois de ter concluído o dela “kkk”! Ainda assim, compreendeu minha escolha e me apoiou na decisão final. Sou imensamente grato por tê-la ao meu lado, contribuindo e potencializando o meu crescimento pessoal.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por sempre me proporcionar ótimas oportunidades e por colocar pessoas incríveis em minha vida.

Agradeço ao meu incomparável orientador e amigo, José de los Santos Guerra, o famoso Pepe, pela paciência, dedicação e ensinamentos ao longo deste período de crescimento pessoal e profissional, que vai muito além do doutorado.

Agradeço à Universidade Estadual Paulista (UNESP) pela oportunidade de participar do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais.

Agradeço a todos os integrantes do grupo de Ferroelétricos e Materiais Multifuncionais (GFeMM) da Universidade Federal de Uberlândia (UFU), que me ajudaram em todas as etapas da pesquisa. Em especial, agradeço ao meu coorientador, Atair Carvalho da Silva, essencial para o desenvolvimento das minhas amostras e para as análises de difração de raios-X, e à Yanela Mendez González, pelo auxílio fundamental nas análises de espectroscopia Raman.

Agradeço a todos os funcionários da Seção de Pós-Graduação da UNESP pelo auxílio durante todo o doutorado.

Agradeço ao Instituto de Física da UFU pela disponibilização do laboratório, equipamentos e recursos necessários para o desenvolvimento e análise das minhas amostras.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001”

“Não importa quão difícil a vida possa parecer,
sempre existe algo que você pode fazer e ter
sucesso”

Stephen Hawking, 2012.

RESUMO

Neste trabalho foram estudadas as propriedades físicas de cerâmicas ferroelétricas do sistema $\text{Pb}_{0,87}\text{Ba}_{0,10}\text{La}_{0,02}(\text{Zr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Ti}_{0,05})\text{O}_3$ (PBLZST), sintetizadas pela rota de reação em estado sólido, com o objetivo de avaliar os efeitos da concentração de Sn^{4+} nas propriedades estruturais, microestruturais, dielétricas e ferroelétricas. As análises de difração de raios-X confirmaram a formação da fase perovskita para todas as composições e sugerem a diminuição sistemática do volume da célula unitária com o aumento da concentração de Sn^{4+} , comportamento coerente com a substituição de Zr^{4+} por um cátion de menor raio iônico. A partir da evolução dos parâmetros de rede e da análise dos perfis de difração, observou-se uma transição clara da simetria cristalina, com composições de baixo teor de Sn apresentando uma estrutura ferroelétrica romboédrica, passando por um regime ortorrômbico intermediário e alcançando a simetria antiferroelétrica tetragonal nas maiores concentrações de Sn^{4+} . A espectroscopia Raman corroborou tal evolução estrutural ao identificar modificações nos modos vibracionais característicos de cada grupo de simetria da estrutura perovskita, em função da concentração de Sn. As análises microestruturais mostraram morfologia homogênea para cada composição e redução não uniforme do tamanho médio de grão com o aumento de Sn^{4+} , indicando influência direta da dopagem nos mecanismos de sinterização. As propriedades dielétricas evidenciaram comportamento típico ferroelétrico, com picos bem definidos da permissividade dielétrica e identificação clara das temperaturas de transição de fases. As propriedades ferroelétricas exibiram forte dependência composicional, destacando-se uma forte diminuição da polarização remanescente e campo coercitivo para as amostras PBLZST–20 e PBLZST–25, associada à estabilização de uma fase antiferroelétrica. Os resultados mostraram que o aumento da concentração de Sn^{4+} promove alterações estruturais, microestruturais e elétricas significativas, evidenciando a sensibilidade do sistema às mudanças composicionais, incluindo a mudança de simetria cristalina ao longo da série, e contribuindo para o entendimento do comportamento físico de cerâmicas derivadas do sistema PLZT.

Palavras-chave: Cerâmicas ferroelétricas; PLZT; Transição de fases; Armazenamento de energia.

ABSTRACT

In this work, the physical properties were investigated in $\text{Pb}_{0.87}\text{Ba}_{0.10}\text{La}_{0.02}(\text{Zr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3$ (PBLZST) ferroelectric ceramics, synthesized via the solid-state reaction route, with the aim of evaluating the effects of the Sn^{4+} content on the structural, microstructural, dielectric and ferroelectric properties. X-ray diffraction analyses confirmed the formation of the perovskite phase for all the compositions and suggest a systematic decrease in the unit-cell volume with increasing the Sn^{4+} concentration. Such behavior is consistent with the partial substitution of Zr^{4+} by a smaller ionic-radius cation. Based on the evolution of lattice parameters and diffraction profile analyses, a clear symmetry transition was observed, with lower Sn content compositions exhibiting a ferroelectric rhombohedral structure, transitioning through an intermediate orthorhombic regime, and reaching the antiferroelectric tetragonal symmetry at higher Sn^{4+} concentrations. Raman spectroscopy corroborated this evolution by identifying modifications in the vibrational mode's characteristic of each symmetry group of the perovskite structure. Microstructural analyses revealed homogeneous morphology for each composition and a non-uniform reduction in average grain size with increasing Sn^{4+} content, indicating a direct influence of doping on sintering mechanisms. Dielectric measurements evidenced typical ferroelectric behavior, with well-defined permittivity peaks and clear identification of phase transition temperatures. Ferroelectric properties showed strong in both remnant polarization and coercive field for the PBLZST–20 and PBLZST–25 compositions associated with the stabilization of the antiferroelectric phase. The results demonstrated that the increase in the Sn^{4+} concentration promotes significant structural, microstructural, and electrical changes, highlighting the sensitivity of the system to compositional modifications, including the crystalline symmetry transition along the series, and contributing for the understanding of the physical properties of PLZT-derived ceramics.

Keywords: Ferroelectric ceramics; PLZT; Phase transition; Energy storage.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Registro histórico da primeira curva de histerese ferroelétrica reportada na literatura.	19
Figura 2: Representação da estrutura perovskita ABO_3 com simetria cúbica. As esferas coloridas indicam os cátions A, a esfera cinza claro representa o cátion B, e as esferas cinzas escuro correspondem aos ânions de oxigênio, organizados de forma a constituir um octaedro.	26
Figura 3: Simetrias da célula unitária na estrutura perovskita.	27
Figura 4: Representação esquemática da estrutura tridimensional de domínios ferroelétricos, domínios antiparalelos com paredes de 180° ; domínios com paredes de 60° e 90°	30
Figura 5: Curva característica de materiais ferroelétricos, representando a relação não linear entre o campo elétrico aplicado (E) e a polarização (P). Os pontos E_C , P_r e P_s indicam, respectivamente, o campo coercitivo, a polarização remanescente e a polarização de saturação.	31
Figura 6: Dependência da permissividade dielétrica com a temperatura para um ferroelétrico 'normal' (PMN–35PT).	33
Figura 7: Variação das componentes real (ϵ') e imaginária (ϵ'') da permissividade dielétrica em função da temperatura, obtida em diferentes frequências, para um material ferroelétrico do tipo relaxor (PMN).	33
Figura 8: Diagrama de fases do sistema PLZT, destacando as aplicações associadas às diferentes variações composicionais.	39
Figura 9: Exemplo de display usando uma amostra de PLZT com tensão variável, desenvolvido pela Motorola.	42
Figura 10: Óculos protetores (identificados como EEU-2/P), contra ofuscamento por clarão (<i>flash blindness</i>), usando pequenas lentes baseadas em PLZT.	42
Figura 11: Capacitor flexível de filme fino de PLZT antiferroelétrico para armazenamento de energia em uma ampla faixa de temperaturas.	44
Figura 12: Fluxograma do processo de obtenção dos pós-precursores das cerâmicas PBLZST.	49
Figura 13: Fluxograma do processo de obtenção das amostras cerâmicas de PBLZST a partir dos pós-precursores produzidos pelo método de reação no estado sólido.	50

Figura 14: Padrões de difração de raios-X das cerâmicas (pulverizadas) de PBLZST– x analisadas, obtidos à temperatura ambiente.	58
Figura 15: Padrões de DRX experimentais expandidos na região 2 θ de 29° até 32°. A Figura inserida representa a evolução composicional (x) de 2 θ	59
Figura 16: Padrões de difração de raios-X teóricos para as simetrias romboédrica, ortorrômbica e tetragonal (com grupos espaciais <i>R3c</i> , <i>Pba2</i> e <i>P4mm</i> , respectivamente), que foram extraídos do Banco de Dados de Estruturas Cristalinas Inorgânicas (ICSD) e usados como fases estruturais iniciais para os processos de refinamento das composições de PBLZST–x estudadas (CORKER, 1998; LIU, 1999; WONDERLING, 2002).	61
Figura 17: Padrões de DRX refinados para as composições de PBLZST–x analisadas.	62
Figura 18: Espectros Raman obtidos à temperatura ambiente para as composições de PBLZST–x analisadas. Os resultados são separados em três regiões: (I) baixos valores de número de onda, (II) valores intermediários e (III) altos valores de número de onda.	65
Figura 19: Espectros Raman após o ajuste pelo método CMCD.	66
Figura 20: Dependência do número de onda (<i>k</i>) com a composição (x), extraídos da Figura 19 e Tabelas 4–6.	71
Figura 21: Imagens de MEV obtidas para as cerâmicas de BLZST–x estudadas. As distribuições do tamanho de grão são apresentadas nas figuras inseridas para cada composição.	79
Figura 22: Dependência do tamanho médio do grão (ϕ) com a composição (x) para as cerâmicas de PBLZST–x estudadas. As fases ferroelétrica e antiferroelétrica, previamente detectadas com as diferentes simetrias estruturais (<i>R3c</i> , <i>Pba2</i> e <i>P4mm</i>), são também identificadas.....	81
Figura 23: Dependência das componentes real (ϵ') e imaginário (ϵ'') da permissividade dielétrica com a temperatura para as composições PBLZST–x estudadas, para diferentes frequências.	84
Figura 24: Dependência das componentes real (ϵ') e imaginário (ϵ'') da permissividade dielétrica com a temperatura para as composições PBLZST–x estudadas, para 1 kHz.	85

Figura 25: Dependência da permissividade dielétrica máxima (ϵ_m) e sua correspondente temperatura (T_m) com a composição (x) para as amostras de PBLZST- x estudadas.	87
Figura 26: Ciclos de histerese (curvas P - E) obtidos à temperatura ambiente e 1 Hz, para as composições de PBLZST-0, PBLZST-15, PBLZST-20 e PBLZST-25.....	89
Figura 27: (a) Dependência da polarização remanescente (P_R) e do campo elétrico coercitivo (E_C) com composição (x), extraídos dos ciclos P - E mostrados na Figura 26; (b) evolução composicional da densidade de energia recuperada (J_R) e eficiência (η), para as composições PBLZST-0, PBLZST-15, PBLZST-20 e PBLZST-25. A figura inserida mostra a evolução dos parâmetros ΔP e ΔE	91

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Nomenclatura adotada para as composições das cerâmicas de PBLZST obtidas pelo método de reação de estado sólido.	46
Tabela 2: Reagentes utilizados na síntese dos pós-precusores para obtenção das cerâmicas de PBLZST pelo método de reação de estado sólido.	46
Tabela 3: Parâmetros da célula unitária (a , b e c), porcentagem de fase (%) e parâmetros de qualidade de ajuste (R_{wp} , R_p e χ^2) obtidos após o processo de refinamento de Rietveld, para todas as amostras de PBLZST- x analisadas. GE refere-se ao grupo espacial correspondente a cada fase.	63
Tabela 4: Número de onda (k) e modos de vibração (MV) das bandas Raman, para as composições PBLZST-0 e PBLZST-15.	68
Tabela 5: Número de onda (k) e modos de vibração (MV) das bandas Raman, para as composições PBLZST-20 e PBLZST-25.	69
Tabela 6: Número de onda (k) e modos de vibração (MV) das bandas Raman, para as composições PBLZST-30 e PBLZST-35.	70
Tabela 7: Valores de tamanho médio de grão obtidos para as cerâmicas de PBLZST- x analisadas, determinados usando o método de interceptação linear, a partir do software ImageJ (SCHNEIDER, 2012).	80
Tabela 8: Parâmetros de difusividade (γ e Δ), estimados a partir da Equação (7) e permissividade dielétrica máxima (ϵ_m) e sua respectiva temperatura (T_m), extraídos da dependência da temperatura da permissividade dielétrica mostrada na Figura 24, para as composições de PBLZST- x estudadas a 1 kHz.	86
Tabela 9: Parâmetros ferroelétricos obtidos a partir dos ciclos de histerese P - E a 1 Hz, para as composições PBLZST-0, PBLZST-15, PBLZST-20 e PBLZST-25: polarização remanescente (P_R), polarização máxima (P_m), campo coercitivo (E_C), campo elétrico máximo aplicado (E_m) e razão P_R/P_m , sendo $\Delta P = P_m - P_R$ e $\Delta E = E_m - E_C$	90

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

PZT – Titanato Zirconato de Chumbo $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$
PZ – Zirconato de Chumbo (PbZrO_3)
PT – Titanato de Chumbo (PbTiO_3)
PLZT – Titanato Zirconato de Chumbo modificado com Lantânio $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$
PLZST – Zirconato Estanato Titanato de Chumbo e Lantânio $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x(\text{Zr}_y\text{Sn}_z\text{Ti}_{1-y-z})\text{O}_3$
PBLZT – Zirconato Titanato de Chumbo, Bário e Lantânio $(\text{Pb}_{1-x-z}\text{Ba}_z\text{La}_x)(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$
PBLZST – Zirconato Estanato Titanato de Chumbo, Bário e Lantânio
 $(\text{Pb}_{1-x-w}\text{Ba}_w\text{La}_x)(\text{Zr}_{1-y-z}\text{Sn}_z\text{Ti}_y)\text{O}_3$
RES – Reação do Estado Sólido
CIF – *Crystallographic Information Framework*
ICSD – *Inorganic Crystal Structure Database*
DRX – Difração de Raios X
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
PECubic – Fase paraelétrica de simetria cúbica
AFEortho – Fase anti-ferroelétrica com estrutura de simetria ortorrômbica
SFE – Fase *relaxor*
AFE – Fase anti-ferroelétrica
FE – Fase ferroelétrica
EDS – Espectroscopia por dispersão de energia
GFeMM – Grupo de Ferroelétricos e Materiais Multifuncionais
MPB – *Morphotropic Phase Boundary*
FeRAMs – *Ferroelectric Random Access Memories*
MEMS – *Microelectromechanical Systems*
SBT – Tantalato de Estrôncio e Bismuto $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$
GSAS – *General Structure Analysis System*

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	16
2	REVISÃO DE LITERATURA.....	19
2.1	Contexto Histórico	19
2.2	Fenômeno da Ferroeletricidade	23
2.2.1.	Características e propriedades físicas dos materiais ferroelétricos.....	24
2.2.1.1.	Propriedades estruturais	26
2.2.1.2.	Estrutura de domínios e ciclo de histerese	28
2.2.1.3.	Propriedades dielétricas e transição de fases	31
2.2.1.4.	Aplicações dos materiais ferroelétricos	34
2.3.	O sistema (Pb,La)(Zr,Ti)O ₃ – PLZT	37
2.3.1.	Sistema PLZT modificado	40
2.3.2.	Aplicações do PLZT	41
3	MATERIAIS E MÉTODOS	45
3.1	Confecção dos corpos cerâmicos	45
3.2	Síntese dos pós precursores.....	46
3.3	Confecção das amostras cerâmicas de PBLZST	49
3.4	Técnicas de caracterização empregadas	51
3.4.1	Medidas de difração de Raios-X (DRX).....	51
3.4.2	Espectroscopia Raman	53
3.4.3	Estudo da microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	54
3.4.4	Medidas dielétricas.....	55
3.4.5	Medidas ferroelétricas	56
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	58
4.1	Difração de Raios-X	58
4.2	Espectroscopia Raman	64
4.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	78

4.4	Propriedades Dielétricas	83
4.5	Resposta Ferroelétrica e Propriedades de Armazenamento de Energia	88
5	CONCLUSÕES.....	95
6	PERSPECTIVAS FUTURAS	96
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	98

1 INTRODUÇÃO

Os materiais ferroelétricos têm despertado grande interesse na comunidade científica ao longo das últimas décadas devido às excelentes propriedades com potencial para uso em diversas aplicações tecnológicas, dentre os quais se encontram transdutores piezoelétricos, sensores de infravermelho, memórias, entre outras (XU, 1991). Especialmente, nos últimos anos especial atenção tem sido dedicada nesses materiais para uso em dispositivos de armazenamento e conversão de energia, que buscam alternativas às fontes de combustíveis fósseis (CHEN, 2025). Entre suas características mais notáveis estão a elevada polarização elétrica, induzida por campos elétricos aplicados, elevados coeficientes piezoelétricos e alta permissividade dielétrica, quando comparados com dielétricos convencionais, tornando-os componentes essenciais em diversas aplicações eletroeletrônicas estratégicas. Historicamente, o uso desses materiais iniciou-se na primeira metade do século XX, após a formalização do conceito de ferroeletricidade, sendo inicialmente explorados na fabricação de sensores baseados em titanato de bário (BaTiO_3) (DENG, 2024)

No entanto, com o avanço tecnológico, novos materiais ferroelétricos foram desenvolvidos, possibilitando a incorporação em dispositivos cotidianos e com melhor desempenho, incluindo capacitores dielétricos (WANG, 2021), sistemas piroelétricos e eletro-ópticos, bem como memórias ferroelétricas e sensores piezoelétricos (DAWBERT, 2005). Do ponto de vista tecnológico, a versatilidade funcional consolidou os sistemas ferroelétricos como uma classe estratégica de materiais isolantes na indústria eletrônica moderna.

Dentre os materiais ferroelétricos mais estudados, destacam-se aqueles com estrutura do tipo perovskita (com fórmula geral ABO_3), em especial o titanato-zirconato de chumbo ($\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ – PZT). O PZT é derivado da solução sólida entre o PbZrO_3 e o PbTiO_3 , permitindo o ajuste controlado das propriedades ferroelétricas, piezoelétricas e dielétricas a partir da variação da proporção Zr/Ti. Neste contexto, composições próximas ao chamado contorno de fase morfotrópica (morphotropic phase boundary – MPB), região onde coexistem simultaneamente fases com diferentes simetrias, apresentam uma otimização em suas propriedades físicas, sendo amplamente aplicadas em transdutores, atuadores, sensores e memórias ferroelétricas (HAERTLING, 1999).

Por outro lado, no intuito de otimizar propriedades específicas neste sistema, o PZT pode ser modificado por dopagem catiônica, onde os íons dos sítios A e B podem

ser parcialmente substituídos por cátions homo- e hetero-valentes (XU, 1991). Por exemplo, a substituição do Pb^{2+} (no sítio A) por La^{3+} , resultando no sistema $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x(\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y)\text{O}_3 - \text{PLZT})$, tornou-se um dos maiores avanços dentro da pesquisa de materiais avançados, pois promoveu uma melhora significativa em propriedades físicas específicas, destacando-se um aumento expressivo da permissividade dielétrica, aumento da polarização elétrica com redução do campo coercitivo (gerando ciclos de histerese mais simétricos e quadrados), bem como aumento da transparência óptica (XU, 1991; NGUYEN, 2023). Estas características permitiram expandir a faixa de aplicabilidade do material, tornando-o um sistema promissor para uso em diversos dispositivos eletrônicos.

A partir da descoberta do sistema PLZT, este material tem sido estudado tanto em corpos cerâmicos quanto em filmes finos, devido ao seu potencial em aplicações eletro-ópticas (HAERTLING, 1999) e, mais recentemente, em sistemas de armazenamento de energia (NGUYEN, 2023). Por outro lado, assim como o lantânio (La^{3+}) trouxe melhorias significativas ao sistema PZT, a incorporação de outros elementos como bário (Ba^{2+}) e estanho (Sn^{4+}) no PLZT tem sido investigada para a modificação controlada de suas propriedades estruturais e funcionais. No sítio A, por exemplo, a dopagem com Ba^{2+} mostrou-se eficaz para induzir novas características da transição de fases em sistemas ferroelétricos (FE). Em cerâmicas transparentes de PLZT (com composição de $\text{La/Zr/Ti} = 9/65/35$), foram reportados ciclos de histerese mais estreitos, com redução do campo coercitivo e da polarização remanescente. Este comportamento que é típico de materiais antiferroelétricos (AFE), foi atribuído à ausência de hibridização orbital entre Ba^{2+} e O^{2-} (XU, 2019). Já em cerâmicas de PLZT modificadas com estanho (PLZST), fora reportado que a presença de bário suprimiu a formação da fase pirocloro (não desejada nestes sistemas), promovendo um aumento da densidade de armazenamento de energia, bem como um aumento na resistência à fadiga, com apenas 8% de perda após 10.000 ciclos (ZHANG, 2015).

Por outro lado, a substituição de Zr^{4+} por Sn^{4+} no sítio B da estrutura também mostrou um impacto muito positivo. Foi reportado que a adição de Sn^{4+} , juntamente com aditivos de PbO e ZnO , permitiu obter cerâmicas com alto grau de densificação com um aumento do campo de ruptura dielétrica de 4 para 9 kV/mm, devido à redução do tamanho médio de grão (CHOI, 2022). Chen e colaboradores (CHEN, 2020) também observaram um aumento de ~12,5% no coeficiente eletrostritivo (Q_{33}) em cerâmicas de PLZT (9/65/35), quando dopadas com 0,6 wt% de Sn^{4+} . Esses

resultados evidenciam o potencial multifuncional do sistema PLZT modificado com estanho, promovendo novos efeitos que são determinantes para aplicações eletro-ópticas e armazenamento de energia.

Diante desse cenário, o presente trabalho visa investigar as propriedades físicas de cerâmicas FE de PLZT modificadas com bário e estanho (PBLZST), buscando compreender como essas substituições afetam as propriedades estruturais, microestruturais, dielétricas e ferroelétricas do sistema, em função da concentração de Sn^{4+} . Este estudo preenche uma lacuna existente na literatura sobre este sistema para composições semelhantes, e avalia o potencial das cerâmicas de PBLZST estudadas para aplicação em capacitores dielétricos com alta eficiência de armazenamento de energia.

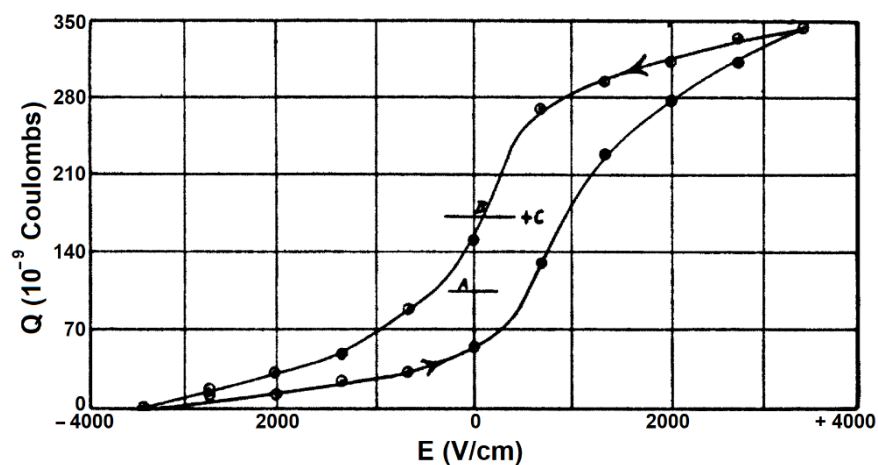
Por fim, esta tese está organizada em cinco capítulos. No Capítulo 1 (Introdução), são apresentados o tema central, a motivação do estudo, bem como os objetivos e o contexto científico que fundamenta esta pesquisa. O Capítulo 2 (Revisão de Literatura) reúne os principais conceitos, avanços e resultados previamente reportados na literatura sobre a temática abordada, permitindo situar a evolução do conhecimento sobre os materiais de PZT e PLZT e seus derivados modificados. O Capítulo 3 (Materiais e Métodos) descreve detalhadamente a preparação das cerâmicas de PBLZST estudadas, bem como as técnicas experimentais empregadas para a caracterização estrutural, microestrutural, dielétrica e ferroelétrica. O Capítulo 4 (Resultados e Discussões) apresenta e analisa os resultados obtidos, organizados conforme as metodologias de caracterização aplicadas, com foco na compreensão das propriedades estruturais, microestruturais e elétricas do sistema estudado. Finalmente, o Capítulo 5 (Conclusões) sintetiza os principais achados da pesquisa, relacionando-os aos objetivos propostos. Por fim, o Capítulo 6 apresenta as Perspectivas Futuras, apontando possíveis desdobramentos para pesquisas futuras, como continuidade dos resultados obtidos neste trabalho.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Contexto Histórico

O fenômeno da ferroeletricidade foi descrito pela primeira vez no início do século XX, a partir do estudo *Piezo-electric and allied phenomena in Rochelle salt*, no qual se demonstrou que a polarização espontânea presente em certos cristais poderia ser revertida mediante a aplicação de um campo elétrico externo alternado (VALASEK, 1921). As investigações foram conduzidas com o sal de Rochelle, um material que, até então, era conhecido principalmente por suas propriedades piezoelétricas. Esses resultados foram apresentados por Joseph Valasek em 1920, durante uma reunião da *American Physical Society*, na qual o autor estabeleceu uma analogia entre as grandezas elétricas, deslocamento dielétrico, campo elétrico e polarização, e as grandezas magnéticas observadas em materiais ferromagnéticos (VALASEK, 1921). Valasek, pela primeira vez, demonstrou experimentalmente que o sal de Rochelle apresentava um ciclo de histerese associado à polarização elétrica, análogo ao observado até então em materiais ferromagnéticos. Em 1921, publicou-se a primeira curva de histerese ferroelétrica, obtida a 23 °C, considerada um marco fundamental na consolidação do conceito de ferroeletricidade, conforme ilustrado na Figura 1.

Figura 1: Registro histórico da primeira curva de histerese ferroelétrica reportada na literatura.



Fonte: Adaptado de Valasek, (VALASEK, 1921)

Embora o sal de Rochelle tenha sido sintetizado ainda no século XVII por Elie Seignette, suas propriedades elétricas permaneceram sem explicação adequada por vários séculos. Quimicamente, trata-se do tartarato de sódio e potássio tetra hidratado ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), um monocrystal pertencente ao sistema ortorrômbico e amplamente conhecido por seu nome popular, “sal de Rochelle” (KAO, 2004). A semelhança entre o comportamento elétrico observado e a histerese típica dos materiais ferromagnéticos motivou a introdução do conceito de “ferroeletricidade”, embora os mecanismos físicos subjacentes e as aplicações tecnológicas fossem distintos (KAO, 2004).

Apesar da relevância desses resultados, as propriedades dielétricas do sal de Rochelle permaneceram sem explicação por décadas. Os irmãos Curie haviam identificado, em 1880, sua notável atividade piezoelétrica; contudo, medições imprecisas comprometeram a correta interpretação do fenômeno. Busch relata que Charles Borel, em 1893, subestimou drasticamente a permissividade dielétrica do material devido às limitações experimentais, enquanto Friedrich Pockels, apoiando-se nesses valores, atribuiu o comportamento aparentemente errático do efeito eletro-óptico a uma suposta alta condutividade elétrica (BUSCH, 1987).

Somente com os avanços tecnológicos decorrentes da Primeira Guerra Mundial, impulsionados pela busca de transdutores piezoelétricos ultrassônicos para uso em sistemas sonares, o sal de Rochelle foi reavaliado por pesquisadores como Anderson, Cady e Nicholson. Esses estudos revelaram comportamentos até então considerados anômalos, como a dispersão dielétrica e a histerese ferroelétrica, permitindo interpretações mais precisas posteriormente consolidadas por Valasek. É importante destacar que a ferroeletricidade já havia sido prevista teoricamente em 1912 por Peter Debye e Erwin Schrödinger, que, ao extrapolar a teoria de dipolos elétricos permanentes para materiais sólidos cristalinos, postularam a existência de uma temperatura de Curie e de uma polarização espontânea, sendo Schrödinger o responsável por introduzir o termo “ferroelétrico” (BUSCH, 1987).

A descoberta experimental de Valasek em 1920, estimulou novas pesquisas em escala internacional, sobretudo na União Soviética. Na escola de Ioffe, em Leningrado, Kobeko e Kurchatov confirmaram e expandiram os achados de Valasek, registrando novas anomalias no calor específico, demonstrando a validade da lei de Curie-Weiss acima da temperatura de Curie, e identificando o ponto de Curie. Esses

resultados permitiram delimitar a faixa de estabilidade ferroelétrica, fortalecendo a base experimental da área (BUSCH, 1987).

Ainda assim, a busca por novos materiais mostrou-se desafiadora. Apenas em 1935, na ETH Zürich, Georg Busch e Paul Scherrer descobriram a ferroeletricidade no di-hidrogenofosfato de potássio (KH_2PO_4 – KDP), ao propor que as ligações de hidrogênio, e não as moléculas de água de cristalização, eram determinantes no fenômeno. Esse composto, com temperatura de Curie em torno de $-150\text{ }^\circ\text{C}$, consolidou-se como modelo para a compreensão da ferroeletricidade, confirmando que o fenômeno não era exclusivo do sal de Rochelle e inaugurando assim uma nova etapa na pesquisa de materiais ferroelétricos (BUSCH, 1987).

Convém ressaltar que, mesmo antes da consolidação da ferroeletricidade, outros fenômenos correlatos já eram conhecidos. A piroeletricidade, por exemplo, fora identificada pela primeira vez em 314 a.C., em cristais de turmalina, embora somente em 1824 o termo tenha sido formalmente atribuído à variação da polarização elétrica espontânea em função da temperatura (KAO, 2004). Em 1880, Jacques e Pierre Curie investigaram o efeito da pressão em materiais como sal de Rochelle, quartzo e turmalina (HAERTLING, 1999), observando a geração de cargas elétricas sob esforços mecânicos (LINES, 2001). A constatação da reciprocidade desse fenômeno levou, em 1881, à introdução do termo “piezoeletricidade”.

Entretanto, a verdadeira revolução na aplicação da ferroeletricidade ocorreu com a transição dos monocristais para os materiais policristalinos, que marcou o surgimento das cerâmicas ferroelétricas no início da década de 1940. Esse avanço foi impulsionado pela demanda da Segunda Guerra Mundial por capacitores com alta permissividade dielétrica ($\epsilon_r > 1000$), superando as limitações dos materiais até então disponíveis, como a esteatita, a mica e os titanatos de metais alcalino-terrosos que apresentavam valores de ϵ_r inferiores a 100.

Pesquisas conduzidas de forma independente, e sigilosa, nos Estados Unidos, União Soviética, Reino Unido e Japão identificaram que o titanato de bário (BaTiO_3) atendia a essa necessidade, exibindo permissividades dielétricas excepcionalmente elevadas. Pouco depois, os trabalhos de Wul e Goldman, na União Soviética, e do grupo de von Hippel, no Massachusetts Institute of Technology (MIT), confirmaram que essa alta permissividade dielétrica se devia à natureza ferroelétrica do material, inaugurando uma nova classe de compostos: os ferroelétricos com estrutura perovskita do tipo ABO_3 (HAERTLING, 1999).

Um marco fundamental foi a descoberta realizada por Gray, em 1945, de que a aplicação de um campo elétrico externo poderia orientar os domínios ferroelétricos presentes nos grãos do material policristalino, em um processo denominado polarização. Esse fenômeno transformou as cerâmicas, até então vistas como eletricamente inertes, em materiais eletromecanicamente ativos, viabilizando seu emprego em uma ampla gama de transdutores piezoelétricos. Tal avanço foi particularmente revolucionário, pois contrariava a concepção vigente de que a natureza aleatória dos cristalitos em uma cerâmica anularia os efeitos piezoelétricos (HAERTLING, 1999).

Embora o BaTiO_3 (BT) tenha sido a primeira cerâmica piezoelétrica desenvolvida, sua utilização em transdutores foi gradualmente superada, a partir da década de 1950, pelas cerâmicas à base de titanato-zirconato de chumbo (PZT). Como detalha Haertling (HAERTLING, 1999), as soluções sólidas de PZT apresentam vantagens expressivas: coeficientes de acoplamento eletromecânico mais elevados, temperaturas de Curie superiores, permitindo operação em condições térmicas mais exigentes, facilidade de polarização e ampla faixa de permissividades dielétricas ajustáveis.

A introdução de dopantes modificadores de valência, como Nb^{5+} ou La^{3+} (cátions doadores, substituindo o Pb^{2+} e Zr^{4+} , respectivamente) e Fe^{3+} (cátions aceitadores, substituindo o Zr^{4+} ou Ti^{4+}), possibilitou a otimização de propriedades específicas, originando materiais classificados como *soft* (de fácil chaveamento da polarização, com altas permissividades dielétricas e maiores perdas) ou *hard* (de difícil chaveamento da polarização, com baixas perdas dielétricas e maior estabilidade elétrica). Outro avanço crucial foi a identificação do chamado contorno de fase morfotrópica (MPB) observado no sistema PZT, conforme mencionado na Introdução região em que coexistem diferentes fases (tetragonal e romboédrica), maximizando as propriedades piezoelétricas.

O desenvolvimento subsequente do sistema PLZT (lantânio-zirconato-titanato de chumbo), obtido pela incorporação de lantânio ao PZT, não apenas aprimorou ainda mais as propriedades piezoelétricas, mas também possibilitou a obtenção de cerâmicas opticamente transparentes. Os materiais apresentaram efeitos eletro-ópticos expressivos, expandindo significativamente as possibilidades de aplicação, com destaque para *shutters*, moduladores de luz e memórias ferroelétricas (HAERTLING, 1999). Ademais, o PLZT permanece, até os dias atuais, objeto de

intensas investigações, dada sua relevância científica e tecnológica no campo dos materiais ferroelétricos.

2.2 Fenômeno da Ferroeletricidade

A ferroeletricidade é uma propriedade característica de determinados materiais dielétricos que exibem polarização elétrica espontânea reversível sob a aplicação de um campo elétrico externo alternado. Conforme descrito por Kao (KAO, 2004), o termo “ferroelétrico” surgiu por analogia ao comportamento observado em materiais ferromagnéticos, uma vez que ambos apresentam um ciclo de histerese e ordenamento espontâneo, elétrico ou magnético, abaixo de uma temperatura crítica denominada temperatura de Curie (T_C). Em materiais ferroelétricos, essa polarização espontânea (P_S) pode ser revertida pela aplicação de um campo elétrico de sentido oposto, distinguindo-se assim dos materiais piroelétricos e piezoelétricos, nos quais a polarização não é reversível (KAO, 2004).

Do ponto de vista estrutural, os materiais ferroelétricos pertencem às classes cristalinas não centrossimétricas, o que permite o deslocamento relativo entre íons positivos e negativos dentro da célula unitária, originando um momento dipolar permanente (KITTEL, 2005). Em compostos com estrutura perovskita do tipo ABO_3 , tais como o titanato de bário (BT) e titanato-zirconato de chumbo (PZT) e suas variações modificadas com lantânio (PLZT), o deslocamento iônico é o principal mecanismo responsável pela ferroeletricidade. Por exemplo, no sistema BT o íon Ti^{4+} desloca-se da posição central da célula unitária abaixo da T_C , produzindo uma separação entre os centros de carga positiva e negativa, resultando em uma polarização espontânea (KAO, 2004). Esse mesmo princípio se aplica aos sistemas PZT e PLZT, nos quais as substituições químicas nos sítios A (por íons mono-, di- ou tri-valentes, como Na^+ , Ba^{2+} e La^{3+}) e B (por íons tri- e tetra-valentes como Fe^{3+} e Sn^{4+}) permite ajustar a estabilidade da fase presente, bem como a magnitude da polarização, propriedades estas que são cruciais para aplicações em capacitores de armazenamento de energia.

Por outro lado, a ferroeletricidade pode ser entendida como uma extensão do fenômeno de piroeletricidade (DAWBER, 2005), na qual o material apresenta dois ou mais estados estáveis de polarização não nula que, além de ser fortemente dependente da temperatura, esses estados podem ser comutados de forma reversível por um campo elétrico alternado. Essa comutabilidade é o que define a natureza

ferroelétrica e se manifesta experimentalmente por meio do ciclo de histerese, dado pela dependência da polarização (P) com o campo elétrico (E), ou curvas P – E , no qual se evidencia um comportamento não linear típico desses materiais. Do ponto de vista físico, o ciclo de histerese representa a energia elétrica dissipada associada à reorientação dos domínios ferroelétricos (regiões com orientação uniforme dos dipolos elétricos), um aspecto de grande relevância para o desenvolvimento de sensores, atuadores e dispositivos com alta densidade de energia, tais como capacitores pulsados e sistemas de conversão eletromecânica (XU, 1991).

Um fator importante que contribui para o melhor desempenho desses materiais para aplicações específicas, tanto em forma de cerâmicas quanto de filmes finos, são o confinamento dimensional e as tensões residuais que podem alterar significativamente as propriedades dielétricas e ferroelétricas (DAWBER, 2005). O controle desses fatores permite ajustar o campo coercitivo, a polarização e as perdas dielétricas, otimizando o desempenho para armazenamento e liberação rápida de energia elétrica. Dessa forma, a ferroeletricidade em materiais com estrutura perovskita não apenas fornece uma base científica sólida para o entendimento das interações elétrico-estruturais, mas também representa um fundamento essencial para o desenvolvimento de materiais ferroelétricos avançados.

2.2.1. Características e propriedades físicas dos materiais ferroelétricos

No estudo de materiais ferroelétricos a polarização não apenas é reversível, mas também mantém um estado remanescente após a remoção do campo elétrico, resultando em um ciclo de histerese típico entre a polarização (P) e o campo elétrico (E). Este comportamento da curva de histerese é a assinatura fundamental dos materiais ferroelétricos e os diferencia radicalmente de dielétricos convencionais, que exibem uma resposta P – E linear e não retêm polarização residual (SETTER, 2006; IHLEFELD, 2019).

Outra propriedade essencial é a existência de uma temperatura característica, conhecida como ponto de Curie (T_C), acima da qual o material perde sua polarização espontânea e se torna paraelétrico. Para temperaturas abaixo de T_C , o material sofre uma transição de fase estrutural que resulta no surgimento de momentos de dipolo elétricos espontâneos (SAFARI, 1996). Além disso, a permissividade dielétrica desses materiais (ϵ) segue o comportamento de Curie-Weiss nas proximidades de T_C , apresentando uma anomalia dielétrica caracterizada por um pico pronunciado na

dependência de ϵ com a temperatura, o que não é observado em dielétricos convencionais.

Outra característica distintiva desses sistemas é a formação dos chamados domínios ferroelétricos, que (conforme mencionado anteriormente) são regiões microscópicas com polarização uniforme, separadas por paredes de domínio (LEE, 1998). É importante ressaltar que a formação dos domínios ferroelétricos é um mecanismo essencial para minimizar a energia eletrostática e elástica do material (SETTER, 2006; IHLEFELD, 2019). A mobilidade dessas paredes sob aplicação de campos elétricos (ou tensões mecânicas) contribui diretamente para a resposta piezoelétrica do material, propriedade amplamente exploradas em sensores, atuadores, memórias não voláteis (como as FeRAMs) e dispositivos micro eletromecânicos (MEMS).

Os materiais ferroelétricos também exibem efeitos piezoelétricos e piroelétricos, embora nem todo material piezoelétrico ou piroelétrico seja ferroelétrico. Estas propriedades lhe conferem aos ferroelétricos um caráter multifuncional, aumentando, portanto, a faixa de aplicabilidade. Do ponto de vista estrutural, apenas os cristais que pertencem a determinados grupos pontuais de simetria polar podem exibir polarização espontânea (SAFARI, 1996). No entanto, a capacidade de comutar (inverter) essa polarização com um campo elétrico é o que define um material como ferroelétrico, diferenciando-o dos piroelétricos não comutáveis.

Uma propriedade marcante, especialmente relevante para aplicações em componentes de micro-ondas, é a tunabilidade definida pela dependência da permissividade dielétrica com o campo elétrico. Além disso, em comparação com dielétricos convencionais, os ferroelétricos possuem um acentuado acoplamento eletromecânico, elevada permissividade dielétrica e podem apresentar efeitos eletrocalóricos, possibilitando aplicações em armazenamento de energia e refrigeração de estado sólido (ZHANG, 2021).

Uma classe especial, os relaxores ferroelétricos, merece destaque. Neles, a presença de regiões polares nanométricas altamente dinâmicas, induzidas por desordem química e de carga, gera respostas dielétricas e piezoelétricas extraordinárias, com permissividades dielétricas da ordem de 10^4 – 10^5 e coeficientes piezoelétricos muito superiores aos reportados para materiais dielétricos comuns (SHVARTSMAN, 2011). Essa microestrutura resulta em um comportamento não ergódico em baixas temperaturas, caracterizado por dispersão de tempos de

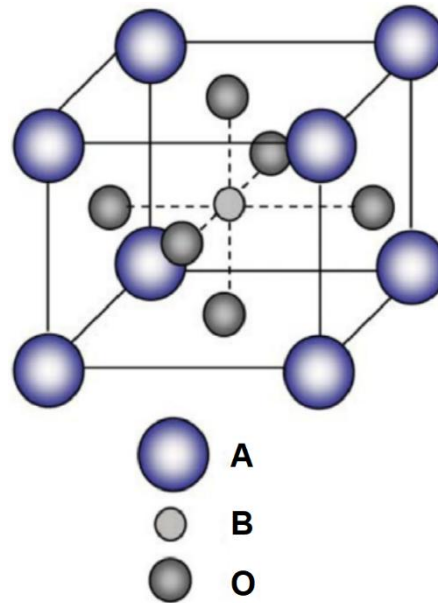
relaxação e congelamento de regiões polares, fenômenos esses que são ausentes em ferroelétricos tradicionais. Do ponto de vista de aplicabilidade, as propriedades microestruturais, incluindo defeitos cristalinos, exerce papel fundamental. Por exemplo, foi reportado que em sistemas como $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3\text{--BaTiO}_3$, transições de fase estruturais (de ortorrômbico para tetragonal) próximas ao contorno de fase morfotrópica influenciam diretamente as propriedades dielétricas e piezoelétricas, resultando em desempenho otimizado (LI, 2015).

Em síntese, as principais propriedades que definem e diferenciam os materiais ferroelétricos incluem: a presença de uma polarização espontânea reversível, a existência de um ciclo de histerese $P\text{--}E$, uma transição de fase no ponto de Curie, a formação e dinâmica de domínios ferroelétricos, e uma resposta não linear e fortemente dependente do campo elétrico, da temperatura e da frequência. Tais características, detalhadas pela literatura científica, não só os distinguem de outros materiais dielétricos, mas também fundamentam sua versatilidade e aplicação em uma vasta gama de tecnologias avançadas, desde dispositivos eletrônicos e fotônicos até soluções energeticamente eficientes e ambientalmente seguras.

2.2.1.1. Propriedades estruturais

Os materiais ferroelétricos de maior interesse tecnológico apresentam composição química geral ABO_3 , característica das estruturas do tipo perovskita. Nessa estrutura, os íons metálicos ocupam dois tipos distintos de sítios cristalográficos (A e B). O sítio A, geralmente ocupado por cátions de maior raio iônico, localiza-se nos vértices da cela unitária, enquanto o sítio B, ocupado por cátions menores, posiciona-se no centro do cubo. Os ânions de oxigênio encontram-se no centro das faces, formando octaedros (BO_6) em torno dos átomos localizados no sítio B. A Figura 2 apresenta a estrutura perovskita com simetria cúbica, destacando os cátions A (coloridos) nos vértices, os cátions B (em cinza claro) no centro da célula cúbica e os ânions de oxigênio (em cinza escuro) situados nas faces.

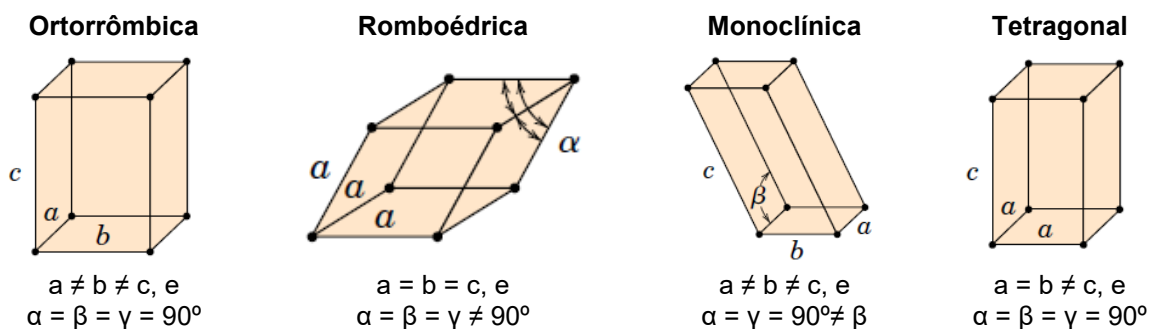
Figura 2: Representação da estrutura perovskita ABO_3 com simetria cúbica. As esferas coloridas indicam os cátions A, a esfera cinza claro representa o cátion B, e as esferas cinzas escuro correspondem aos ânions de oxigênio, organizados de forma a constituir um octaedro.



Fonte: Adaptado de Sunarso (SUNARSO, 2017)

Em materiais ferroelétricos com estrutura perovskita, o surgimento da ferroeletricidade está fundamentalmente associado ao deslocamento do cátion localizado no sítio B em relação ao centro do octaedro (BO_6). Quando a estrutura apresenta simetria cúbica, o arranjo atômico é centrossimétrico, caracterizando o estado paraelétrico (acima de T_C). A ocorrência desse deslocamento rompe a centrossimetria e dá origem à polarização espontânea, resultado do alinhamento coletivo dos dipolos permanentes na mesma direção. Tal comportamento manifesta-se apenas em temperaturas inferiores à temperatura de Curie (T_C), condição em que a célula unitária passa a ser não centrossimétrica, apresentando simetria diferente da cúbica. Nessa condição, a estrutura pode assumir distintas simetrias cristalinas, conforme apresentado na Figura 3.

Figura 3: Simetrias da célula unitária na estrutura perovskita.



Fonte: Adaptado de Callister (CALLISTER, 2014)

A formação e a estabilidade da estrutura perovskita dependem diretamente da compatibilidade geométrica entre os íons que a constituem. Nesse contexto, o fator de tolerância empírico (t), permite avaliar a viabilidade estrutural a partir dos raios iônicos dos cátions A e B e do ânion correspondente. A equação (1), que define t , continua a ser amplamente empregada como guia para projetar composições capazes de formar e preservar a fase perovskita sob condições específicas. Os parâmetros R_A , R_B e R_O correspondem aos raios iônicos dos íons A, B e O, respectivamente. Quando t é igual a 1, a estrutura apresenta um empacotamento ideal, no qual cátions e ânions estão perfeitamente ajustados, com todas as distâncias A–O sendo $\sqrt{2}$ vezes maiores que as distâncias B–O. Valores de t superiores a 1 indicam maior liberdade de movimento dos íons dentro do octaedro B–O. Em geral, a estabilidade da perovskita é mantida quando t varia aproximadamente entre 0,8 e 1,1; fora desse intervalo, a estrutura tende a sofrer distorções ou a reorganizar-se em outra topologia cristalina (GHOSH, 2022).

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} \quad (1)$$

Diversos estudos têm demonstrado que a estabilidade e as propriedades ferroelétricas da estrutura perovskita estão diretamente relacionadas à natureza e ao tamanho dos cátions que ocupam os sítios A e B. Pequenas variações nos raios iônicos, ou na composição química, podem induzir distorções na rede cristalina, modificando a simetria estrutural e, conseqüentemente, as propriedades dielétricas e ferroelétricas do material (ZHANG, 2007). Essas distorções estão intimamente associadas ao deslocamento do cátion B dentro do octaedro BO_6 , mecanismo responsável pela geração de polarização espontânea. Além disso, a possibilidade de substituição química em ambos os sítios confere grande versatilidade às perovskitas, permitindo ajustes finos de suas características estruturais e funcionais em aplicações tecnológicas específicas.

2.2.1.2. Estrutura de domínios e ciclo de histerese

A formação de domínios ferroelétricos é um fenômeno essencial para a estabilidade energética dos materiais. Abaixo da temperatura de Curie (T_C), um material ferroelétrico apresenta polarização espontânea. No entanto, se todos os

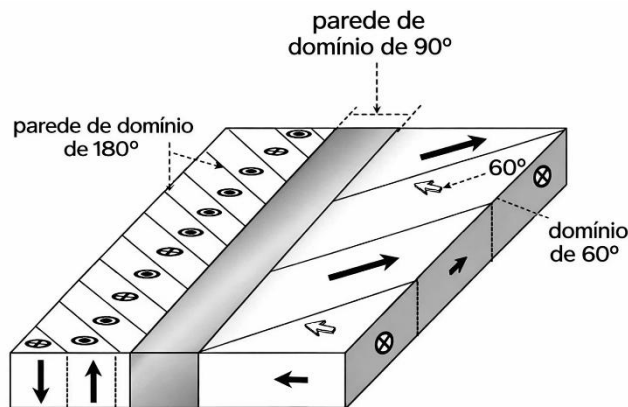
dipolos estiverem alinhados na mesma direção, a energia eletrostática do sistema seria extremamente elevada, resultando em uma instabilidade energética. Para reduzir essa energia, o material se organiza em regiões denominadas domínios, cada uma contendo muitos dipolos alinhados de forma uniforme na mesma direção). Os domínios são separados por paredes de domínio, que representam as regiões onde a orientação dos dipolos muda de uma direção para outra. Em materiais multiaxiais, como o BaTiO_3 , podem existir domínios polarizados ao longo de diferentes eixos cristalográficos, formando paredes de 90° ou 180° , dependendo do ângulo entre as direções de polarização de domínios adjacentes (KAO, 2004).

O movimento das paredes de domínio sob a aplicação de um campo elétrico externo alternado é responsável pela comutação da polarização. Campos elétricos favorecem o crescimento de domínios cuja polarização está alinhada à direção do campo, promovendo o deslocamento lateral das paredes de domínio. Esse movimento é fundamental para a reversão da polarização e depende de fatores como a intensidade do campo, a temperatura e a presença de defeitos no material. Especificamente, paredes de 180° movem-se mais facilmente, pois envolvem apenas a reversão cooperativa dos dipolos, enquanto paredes de 90° requerem campos críticos mais elevados e podem demandar a nucleação de novos domínios, acompanhada de uma deformação mecânica (KAO, 2004).

Em cerâmicas policristalinas, a formação de domínios ferroelétricos é influenciada pela orientação aleatória dos grãos presentes no material, bem como pela simetria cristalina da fase presente. Diferentemente de monocristais, a configuração de domínios em materiais cerâmicos é complexa e variada, com ângulos entre polarizações adjacentes determinados pela estrutura cristalina. Por exemplo, em cerâmicas de PLZT com fase romboédrica, a estrutura de domínios ferroelétricos é determinada pelas oito direções possíveis do vetor de polarização espontânea (P_s) ao longo das diagonais da célula unitária distorcida. Sob aplicação de um campo elétrico, ocorre a comutação (chaveamento) desses domínios, que pode envolver rotações de 180° ou inferiores (71° ou 109°). As rotações menores que 180° são particularmente importantes, pois alteram a orientação média dos domínios e, conseqüentemente, a birrefringência remanescente média ($\langle \Delta n \rangle$), parâmetro crucial para aplicações eletro-ópticas (MALDONADO, 1972). Em materiais com estrutura ortorrômbica, tais como cerâmicas de $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$ (KNN), são observados domínios separados por paredes de 60° , 90° , 120° e 180° (RUBIO-MARCOS, 2012). A Figura 4 ilustra

esquemáticamente alguns desses tipos de domínios ferroelétricos, incluindo configurações antiparalelas (180°) e angulares (90°), comuns em sistemas ferroelétricos com simetria tetragonal ou ortorrômbica (ARL, 1980).

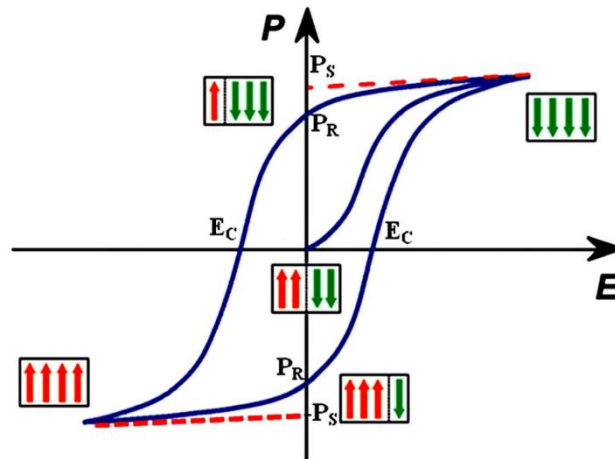
Figura 4: Representação esquemática da estrutura tridimensional de domínios ferroelétricos, domínios antiparalelos com paredes de 180° ; domínios com paredes de 60° e 90° .



Fonte: Adaptado de Rubio-Marcos (RUBIO-MARCOS, 2012)

Como mencionado anteriormente, os materiais ferroelétricos distinguem-se por apresentarem uma relação não linear entre o vetor de polarização e o campo elétrico aplicado. Essa resposta, que caracteriza a dependência $P-E$, representada pela curva de histerese (JAFFE, 1971), é ilustrada na Figura 5. A curva de histerese expressa macroscopicamente o comportamento coletivo dos domínios ferroelétricos. Quando um campo elétrico alternado é aplicado, a polarização não responde de forma linear, descrevendo um ciclo fechado. Em campos de baixa intensidade, o aumento da polarização é aproximadamente linear, dominado pela componente induzida pelo campo. À medida que o campo aumenta, os domínios passam a se orientar na direção do campo, resultando em uma variação não linear de P . No estado de saturação, a maioria dos domínios encontra-se alinhada, e a polarização atinge seu valor máximo (P_s). Ao reduzir o campo a zero, a polarização retorna a um valor remanescente (P_r), inferior à polarização espontânea, devido ao retorno parcial dos domínios às suas orientações originais (KAO, 2004).

Figura 5: Curva característica de materiais ferroelétricos, representando a relação não linear entre o campo elétrico aplicado (E) e a polarização (P). Os pontos E_C , P_r e P_s indicam, respectivamente, o campo coercitivo, a polarização remanescente e a polarização de saturação.



Fonte: Adaptado de Lone (LONE, 2019).

A área interna do ciclo de histerese representa a energia dissipada pelo material sob a forma de calor em cada ciclo de comutação, sendo influenciada pelo movimento das paredes de domínio e pela reversão de dipolos metaestáveis. O campo necessário para reduzir a polarização a zero é denominado campo coercivo (E_C), cujo valor depende de fatores como temperatura, frequência do campo aplicado e espessura do material. Em cristais monodomínio, o ciclo tende a apresentar forma mais quadrada; já em cerâmicas policristalinas, a orientação aleatória dos grãos e as tensões internas promovem ciclos mais arredondados, com valores de P_r e E_C modificados (KAO, 2004).

2.2.1.3. Propriedades dielétricas e transição de fases

Os materiais ferroelétricos podem sofrer transições de fase estruturais associadas a modificações na simetria da cela unitária, o que provoca alterações significativas em suas propriedades físicas, evidenciadas, sobretudo, por medidas da permissividade dielétrica em função da temperatura (JAFPE, 1971; XU, 1991). Nesses sistemas, a permissividade dielétrica apresenta um comportamento anômalo nas proximidades da temperatura crítica. Dependendo da natureza do material, a transição pode ocorrer de forma abrupta ou contínua, caracterizando processos de primeira e

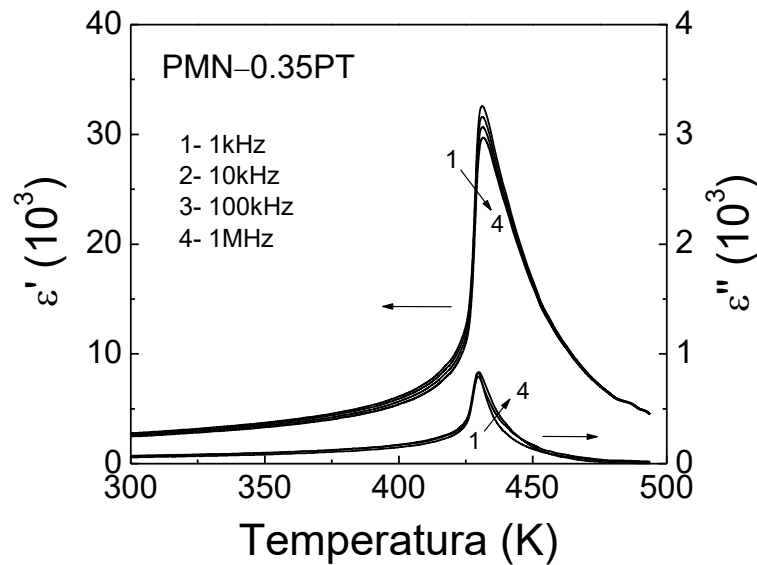
segunda ordem, respectivamente. Além disso, acima da temperatura de transição de fases, o material passa a obedecer à lei de Curie-Weiss (JONKER, 1983).

O fenômeno da ferroeletricidade ocorre exclusivamente em materiais cuja estrutura cristalina não é centrossimétrica. A passagem de uma fase centrossimétrica (paraelétrica) para outra não centrossimétrica (ferroelétrica) pode ser identificada por meio da dependência da permissividade dielétrica em função da temperatura. A temperatura em que essa transformação estrutural se estabelece é denominada ponto, ou temperatura, de Curie (T_C). Em materiais ferroelétricos classificados como “normais”, observa-se um valor máximo da permissividade dielétrica em T_C ; acima dessa temperatura, o material passa para o estado paraelétrico, deixando de apresentar ferroeletricidade. Nessa região, a permissividade dielétrica segue o comportamento descrito pela lei de Curie-Weiss, expressa na equação (2), em que T é a temperatura, C corresponde à constante de Curie, T_0 representa a temperatura de Curie-Weiss, ε_0 é permissividade dielétrica do vácuo e ε_r representa a permissividade dielétrica relativa (DEC, 1998).

$$\varepsilon_r = \frac{C}{T - T_0} = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \quad (2)$$

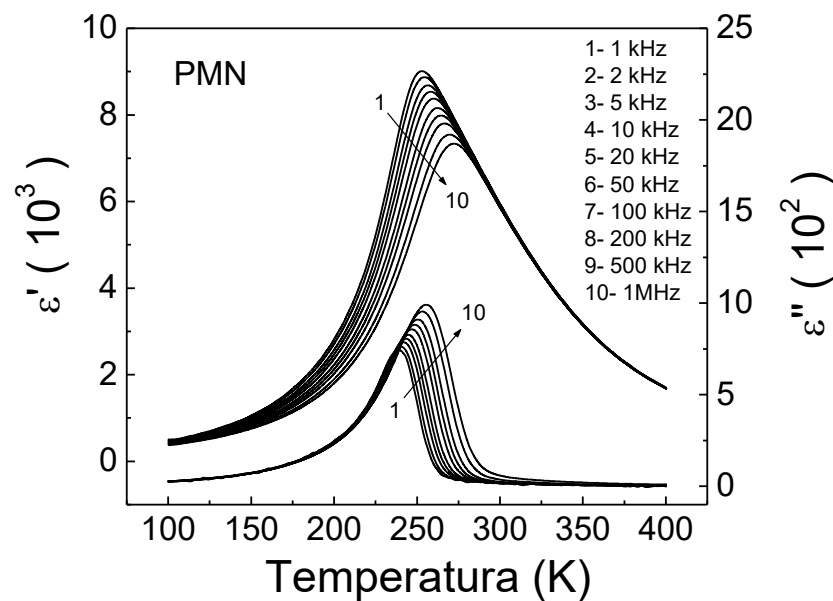
A variação da permissividade dielétrica em função da temperatura também revela aspectos estruturais e dinâmicos do material. Em sistemas ferroelétricos considerados “normais”, a curva $\varepsilon_r(T)$ exibe um pico bem definido em T_C , com baixa dependência com a frequência do campo aplicado e uma transição relativamente abrupta, conforme ilustrado na Figura 6 para o sistema $0,65[\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3] - 0,35\text{PbTiO}_3$ (PMN–35PT). Em materiais com maior grau de desordem estrutural (ou submetidos à dopagem), a transição torna-se difusa, produzindo um pico mais alargado da permissividade dielétrica, podendo ocorrer um deslocamento do máximo com a frequência, como mostrado na Figura 7 para o sistema cerâmico $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3$ (PMN). Nesses casos, a diferença entre T_m (temperatura de máxima permissividade dielétrica) e T_0 pode tornar-se expressiva, indicando a existência de regiões polares nanométricas e de uma distribuição de temperaturas de transição de fase locais (TANG, 2004).

Figura 6: Dependência da permissividade dielétrica com a temperatura para um ferroelétrico 'normal' (PMN-35PT).



Fonte: Adaptado de Guerra (GUERRA, 2004).

Figura 7: Variação das componentes real (ϵ') e imaginária (ϵ'') da permissividade dielétrica em função da temperatura, obtida em diferentes frequências, para um material ferroelétrico do tipo relaxor (PMN).



Fonte: Adaptado de Guerra (GUERRA, 2009).

A elevada permissividade dielétrica observada em materiais ferroelétricos, frequentemente alcançando valores na faixa de milhares ou até dezenas de milhares, resulta da combinação entre polarização espontânea, resposta de domínio e modos

suaves (soft-modes) da rede cristalina. No modelo de modo suave, a aproximação da T_C está associada à redução da frequência de um modo óptico até valores próximos de zero, o que leva ao aumento acentuado da susceptibilidade elétrica e, conseqüentemente, a uma elevada ϵ_r (HLINKA, 2013). Essa característica torna os materiais ferroelétricos particularmente atrativos para aplicações em capacitores de alta permissividade dielétrica e em dispositivos microeletrônicos. Contudo, demanda atenção quanto à estabilidade térmica e à dispersão com frequência.

Em síntese, a transição de fases ferroelétrica-paraelétrica manifesta-se como uma anomalia dielétrica, a partir da qual se identifica a T_C , enquanto o formato da curva $\epsilon_r(T)$ revela se a transição é abrupta ou difusa. A compreensão da dependência da permissividade dielétrica com a temperatura e frequência possibilita classificar os materiais ferroelétricos como “normais” ou “relaxores”, além de permitir sua otimização em aplicações que exigem estabilidade térmica e controle da resposta dinâmica. Assim, a análise conjunta dos comportamentos termodinâmico e dielétrico torna-se fundamental tanto para o desenvolvimento quanto para a aplicação de materiais ferroelétricos, constituindo ferramenta indispensável para o ajuste de suas propriedades funcionais em dispositivos eletroeletrônicos.

2.2.1.4. Aplicações dos materiais ferroelétricos

A versatilidade dos materiais ferroelétricos, aliada aos avanços na síntese, processamento e integração, sustenta sua utilização em áreas como armazenamento de energia, sensoriamento, atuação e conversão de energia. Esta seção apresenta algumas das principais aplicações discutidas na literatura dos materiais ferroelétricos, abrangendo desde dispositivos de memória não volátil até sistemas de processamento avançado e tecnologias de transdução.

No campo das memórias não voláteis, esses materiais são amplamente empregados. Se destacam, por exemplo, tecnologias que utilizam a comutação bipolar da polarização para armazenar informações de forma estável, com baixo consumo energético e alta velocidade de escrita (MIKOLAJICK, 2021). Entre elas, se destacam: as memórias ferroelétricas de acesso aleatório (FeRAMs), que usam capacitores ferroelétricos como elemento ativo; transistores de efeito de campo ferroelétricos (FET), que incorporam uma camada ferroelétrica no canal para controlar estados lógicos; e junções de tunelamento ferroelétricas, cuja barreira de tunelamento varia conforme o estado de polarização.

Tem se reportado que as memórias ferroelétricas de acesso aleatório, geralmente baseadas em capacitores de PZT (ou SBT), apresentam tempos de operação rápidos e longa resistência a ciclos de leitura e gravação (SETTER, 2006). Por outro lado, se destaca a importância das memórias capacitivas ferroelétricas, nas quais a modulação da capacitância permite leitura não destrutiva e elevado rendimento energético, superando limitações de memórias resistivas (ZHOU, 2025).

Além do armazenamento tradicional, essas tecnologias habilitam novos paradigmas computacionais. As memórias capacitivas ferroelétricas demonstram potencial para computação em memórias, na qual operações de multiplicação e acumulação são realizadas pela carga elétrica, resultando em aceleração de redes neurais com consumo extremamente baixo. De forma semelhante, os transistores de efeito de campo ferroelétricos apresentam potencial para computação neuromórfica e para aplicações de segurança em dispositivos de Internet das Coisas, devido à sua operação com múltiplos níveis e compatibilidade com processos de fabricação de semicondutores. As junções de tunelamento ferroelétricas também apresentam vantagens de velocidade e eficiência em sinapses artificiais (YU, 2025).

No campo dos capacitores, as aplicações baseiam-se na alta permissividade dielétrica e na resposta não linear desses materiais. Os capacitores ferroelétricos constituem os elementos centrais de memórias ferroelétricas de acesso aleatório e são utilizados em memórias associativas de conteúdo e arquiteturas de computação em memória, nas quais a histerese da polarização é explorada para operações lógicas. Além disso, esses capacitores são investigados para armazenamento de energia, como em supercapacitores e sistemas híbridos, onde a polarização reversível e rápida aumenta a densidade de potência. Materiais baseados em óxido de háfnio antiferroelétrico e o nitreto de alumínio dopado com escândio apresentam potencial para capacitores de alta densidade energética, mesmo sob condições térmicas severas (YU, 2025).

Outra área em que esses materiais são amplamente utilizados é a de sensores e atuadores, em virtude dos efeitos piezoelétrico e piroelétrico característicos. A piezoeletricidade manifestada em cerâmicas como o PZT permite sua aplicação em transdutores eletromecânicos, capazes de converter sinais elétricos em deformação mecânica (atuadores) ou tensão mecânica em sinais elétricos (sensores) (CROSS, 1996). Também se destaca o uso desses dispositivos em sistemas microeletromecânicos, como microsensores e microatuadores, além de transdutores

ultrassônicos empregados em imageamento médico, que se beneficiam da alta força gerada e do baixo consumo (SETTER, 2006). A piroeletricidade também é explorada em dispositivos como capacitores baseados em $\text{Hf}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ (HZO) utilizados em processamento direto no sensor, nos quais variações de temperatura realizam operações de multiplicação e acumulação com consumo de energia quase nulo.

Na região de alta frequência, também se relata o emprego de filmes ferroelétricos em ressonadores acústicos de onda volumétrica, utilizados como filtros em sistemas de comunicação móvel, valorizados pela miniaturização e estabilidade térmica (SETTER, 2006). De forma semelhante, materiais como o $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ são empregados em variadores sintonizáveis para dispositivos de micro-ondas, permitindo ajuste rápido de fase, filtros e antenas reconfiguráveis com baixo consumo de energia.

No campo da conversão de energia, o efeito fotovoltaico anômalo em materiais ferroelétricos tem recebido grande atenção. A tensão de circuito aberto nesses sistemas pode superar a energia do bandgap devido ao forte campo elétrico interno associado à polarização espontânea, favorecendo o desenvolvimento de células solares com estruturas simplificadas e sem a necessidade de junções semicondutoras tradicionais (LIU, 2016). Por outro lado, se destaca também que a incorporação de polímeros ferroelétricos, como o P(VDF-TrFE), em células solares orgânicas aumenta a extração de cargas e ajusta os níveis de energia, contribuindo para maior eficiência (YUAN, 2014). Embora limitações como a baixa condutividade elétrica e o alto bandgap reduzam o desempenho, pesquisas focadas na formação de heteroestruturas buscam superar esses desafios.

As aplicações emergentes continuam ampliando o impacto desses materiais. Os transistores de capacitância negativa, por exemplo, visam reduzir limites termodinâmicos de consumo em dispositivos nanoeletrônicos. Em computação neuromórfica, a histerese controlada de transistores de efeito de campo ferroelétricos e de junções de tunelamento ferroelétricas permite a implementação de sinapses e neurônios artificiais de forma eficiente. A recente constatação da ferroeletricidade em óxidos como o HfO_2 e em nitretos como o AlScN tem sido especialmente relevante, permitindo a integração desses materiais com processos avançados de semicondutores e superando limitações de materiais ferroelétricos perovskitas tradicionais (YU, 2025).

Em síntese, as aplicações dos materiais ferroelétricos abrangem desde elementos clássicos da eletrônica, como capacitores de alto desempenho e memórias

não voláteis, até tecnologias de fronteira voltadas a inteligência artificial, sensoriamento e conversão de energia. A combinação de propriedades intrínsecas, como ferroeletricidade, piezoeletricidade e piroeletricidade, com o avanço contínuo na engenharia de materiais e processos, reforça o papel central desses materiais na evolução das tecnologias pós-Moore, habilitando dispositivos cada vez mais compactos, eficientes e multifuncionais.

2.3. O sistema (Pb,La)(Zr,Ti)O₃ – PLZT

O sistema (Pb,La)(Zr,Ti)O₃, conhecido como PLZT, é material derivado da família PZT (titanato-zirconato de chumbo), modificada pela adição de lantânio (La³⁺) como dopante. O desenvolvimento pioneiro desse material foi realizado por Haertling em 1969 (HAERTLING, 1999), nos Sandia National Laboratories, após aproximadamente uma década de pesquisas envolvendo materiais à base de PZT. A primeira composição de destaque, Pb_{0,92}La_{0,08}(Zr_{0,65}Ti_{0,35})_{0,98}O₃ (PLZT 8/65/35), tornou-se um marco por apresentar simultaneamente transparência óptica e excelentes propriedades eletro-ópticas. A dopagem com lantânio, um íon aliovalente, promove a formação de vacâncias de chumbo, o que facilita a sinterização e contribui para a obtenção de corpos cerâmicos densos, homogêneos e praticamente isentos de poros, condição essencial para a transparência óptica. O uso da técnica de prensagem a quente (*hot-pressing*) aplicada a pós preparados por co-precipitação foi decisivo para alcançar microestruturas de alta qualidade (SANTOS, 2001)

Do ponto de vista estrutural, o PLZT cristaliza na estrutura perovskita, podendo exibir simetria cúbica, tetragonal ou romboédrica, dependendo da composição (La/Zr/Ti) e da temperatura. A adição de lantânio desloca o contorno de fase morfotrópico (MPB) e induz o comportamento relaxor, caracterizado por uma transição de fase difusa e forte dependência com a frequência. Sua estabilidade estrutural depende das condições de síntese, incluindo o uso de excesso de PbO para compensar a volatilização do chumbo durante a sinterização e a elevada homogeneidade química obtida por rotas de precipitação, que evitam a formação de fases secundárias (SANTOS, 2001).

O PLZT também apresenta propriedades funcionais notáveis, como alta transparência óptica na região do visível, forte efeito eletro-óptico (aplicado em moduladores de luz, dispositivos de proteção e *shutters*), elevada permissividade dielétrica, além de propriedades piezoelétricas e piroelétricas expressivas (XU, 1991).

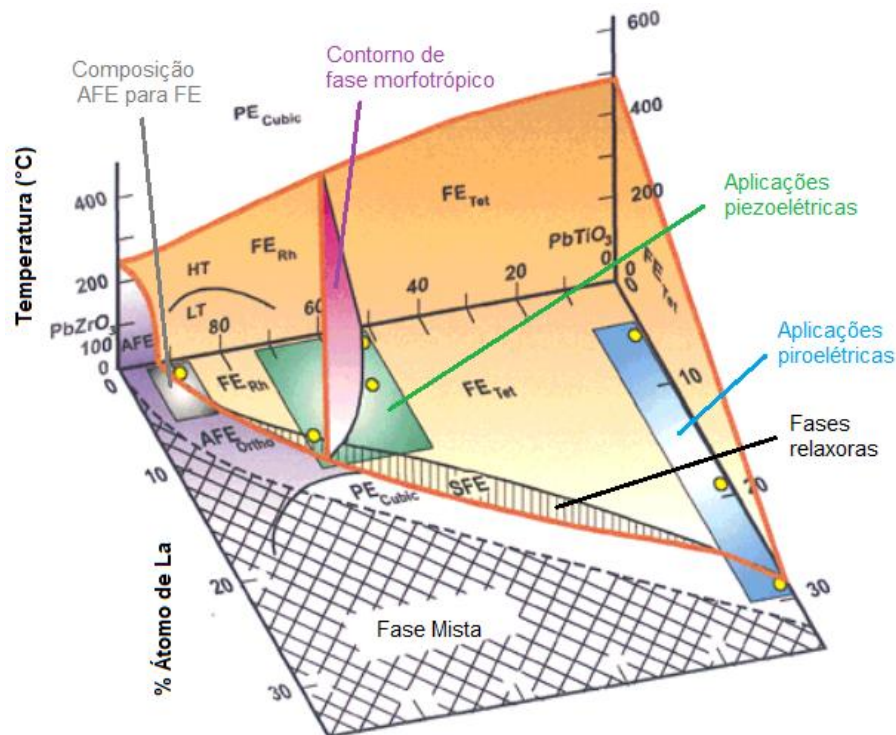
Sua natureza relaxora, associada a uma temperatura de congelamento bem definida, possibilita ajustar suas propriedades ferroelétricas mediante o controle do campo elétrico e da temperatura, ampliando sua versatilidade em aplicações optoeletrônicas, sensores e dispositivos de memória (JAFFE, 1971; XU, 1991).

A introdução de íons La^{3+} no sistema PZT altera profundamente o equilíbrio de cargas da rede perovskita, uma vez que a substituição do Pb^{2+} exige mecanismos de compensação. De acordo com Kuscer et al. (KUSCER, 2007), essa compensação ocorre predominantemente por meio da formação de vacâncias na estrutura. Dois mecanismos principais podem ocorrer: (i) na compensação associada ao sítio A, cada dois íons La^{3+} incorporados resultam na formação de uma vacância catiônica nesse sítio; (ii) quando o processo envolve o sítio B, quatro íons La^{3+} são necessários para originar uma vacância catiônica. As formulações correspondentes desses mecanismos são descritas pelas equações estequiométricas $\text{Pb}_{1-3x/2}\text{La}_x(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ (para vacâncias no sítio A) e $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})_{1-x/4}\text{O}_3$ (quando as vacâncias se formam no sítio B). Estudos indicam que ambos os mecanismos podem coexistir e que sua predominância depende da composição: materiais com maior teor de Zr tendem a apresentar vacâncias no sítio A, enquanto composições mais ricas em Ti favorecem à formação de vacâncias no sítio B. A pressão parcial de PbO durante o tratamento térmico também influencia esse equilíbrio, já que a volatilização de PbO altera significativamente o ambiente químico e a distribuição das vacâncias na rede cristalina (KUSCER, 2007).

O sistema PLZT pode ser obtido em diferentes morfologias e espessuras, incluindo filmes finos (da ordem de submicrômetros) (LIN, 2012), filmes espessos (HU, 2016) e cerâmicas densas (SPANDANA, 2023). O diagrama de fases apresentado na Figura 8 evidencia como suas propriedades e possíveis aplicações dependem diretamente da composição química do material. No diagrama de fases do PLZT mostrado na Figura 8, cada região corresponde a uma simetria cristalina específica e, portanto, a diferentes funcionalidades tecnológicas podem ser atingidas. As áreas com maior teor de PbTiO_3 , representadas em azul, são associadas a aplicações pirolétricas, enquanto as regiões identificadas em verde correspondem a composições empregadas em transdutores ultrassônicos. As faixas hachuradas (SFE) indicam materiais com caráter relaxor, e a zona cinza representa composições com comportamento combinado de fases ferroelétricas e antiferroelétricas. A presença de excesso de lantânio, combinada a determinadas proporções de Zr/Ti, pode induzir a

formação de fases secundárias, usualmente $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ e $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Já a área rosa marca o limite do contorno de fase morfotrópico entre diferentes simetrias. Por sua vez, a fase cúbica paraelétrica (PE_{cubic}) e a fase antiferroelétrica ortorrômbica ($\text{AFE}_{\text{Ortho}}$) aparecem demarcadas em branco e roxo, respectivamente.

Figura 8: Diagrama de fases do sistema PLZT, destacando as aplicações associadas às diferentes variações composicionais.



Fonte: Adaptado de Haertling (HAERTLING, 1999).

Com base na análise apresentada por Meitzler (MEITZLER, 1973), o diagrama de fases do PLZT resulta da interação entre composição, temperatura e estado de polarização, dando origem a múltiplas fases estruturais e diferentes características funcionais. Para composições acima de aproximadamente 12% de átomos de lantânio, o material apresenta fase paraelétrica cúbica. Em regiões composicionais de temperatura intermediárias surge uma fase não cúbica e polar, embora com polarização espontânea insuficiente para gerar domínios bem definidos (MEITZLER, 1973).

A fase paraelétrica de simetria cúbica ocorre em temperaturas acima da linha de transição que separa as regiões alaranjada e branca do diagrama. Sua estabilidade

em altas temperaturas está diretamente associada à incorporação de lantânio na estrutura cristalina. Essas diferentes fases estruturais ampliam o espectro de aplicações do PLZT, conforme detalhado no item 2.3.2 (MEITZLER, 1973).

2.3.1. Sistema PLZT modificado

O sistema cerâmico PLZT $(\text{Pb,L a})(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$, desenvolvido inicialmente por Haertling, tem sido amplamente estudado e modificado com o objetivo de otimizar suas propriedades para aplicações em armazenamento de energia, dispositivos eletro-ópticos e transdutores. Neste contexto, ajustes na composição química, por meio de dopagens ou substituições iônicas, constituem estratégias consolidadas para controlar suas características estruturais e elétricas.

Uma dessas modificações é a substituição parcial de Pb^{2+} por Ba^{2+} no sítio A da estrutura perovskita. Zhang et al. (ZHANG, 2014) investigaram essa estratégia em composições de $(\text{Pb}_{0,925-x}\text{La}_{0,05}\text{Ba}_x)(\text{Zr}_{0,525}\text{Sn}_{0,30}\text{Ti}_{0,09})\text{O}_3$ e observaram que o aumento do teor de bário suprimiu a formação da fase pirocloro, elevou a permissividade dielétrica máxima e reduziu a temperatura de transição antiferroelétrica (AFE) para paraelétrica (PE). Além disso, o campo de comutação diminuiu, favorecendo maior densidade de energia armazenada.

Outra rota amplamente explorada é a substituição de Zr^{4+} por Sn^{4+} no sítio B da rede perovskita. Neste sentido, Jiang et al. (JIANG, 2013), ao estudarem cerâmicas de $(\text{Pb}_{0,87}\text{Ba}_{0,1}\text{La}_{0,02})(\text{Zr}_x\text{Sn}_{0,95-x}\text{Ti}_{0,05})\text{O}_3$, identificaram que a variação da razão Zr/Sn influencia de maneira significativa o volume da célula unitária, a polarização de saturação e os campos de transição AFE–FE. Nesse trabalho, a composição com $x = 0,675$ apresentou a maior densidade de energia recuperável ($1,4 \text{ J/cm}^3$), atribuída ao aumento do volume da célula unitária e à otimização da histerese dupla característica de materiais antiferroelétricos.

Resultados complementares foram obtidos por Choi et al. (CHOI, 2022) em composições de $(\text{Pb}_{0,88}\text{La}_{0,12})(\text{Zr}_{1-x}\text{Sn}_x)_{0,86}\text{Ti}_{0,14}\text{O}_3$. Nesse estudo, o incremento de Sn^{4+} levou à redução da permissividade dielétrica e do tamanho de grão, mas aumentou significativamente o campo de ruptura elétrica, atingindo 9 kV/mm . Esse comportamento foi associado ao aumento do fator de tolerância, que reduz a estabilidade da fase antiferroelétrica e diminui a polarização, mas melhora a resistência dielétrica, resultando em maior densidade de energia armazenada ($3,5 \text{ J/cm}^3$) e eficiência de 80% para $x = 0,4$.

Além das substituições iônicas, a adição de óxidos alternativos de sinterização constitui uma abordagem relevante para melhorar a densificação e o desempenho final das cerâmicas PLZT. Choi et al. (CHOI, 2022) relataram que a inclusão de PbO e ZnO possibilitou a sinterização a 950°C, ampliando a compatibilidade com eletrodos de cobre em capacitores multicamadas, o que é essencial para integração em dispositivos eletrônicos avançados.

Técnicas de processamento avançado também têm sido adotadas para aprimorar o comportamento microestrutural e as propriedades funcionais destes materiais. Wu et al. (WU, 2021), ao utilizarem moldagem por injeção de pós com revestimento de estearato de bismuto, observaram melhor dispersão das partículas, redução da viscosidade da massa e aumento da densidade e das propriedades piezoelétricas após a sinterização. A decomposição do estearato de bismuto gerou Bi₂O₃, que atuou como auxiliar de sinterização, enquanto a incorporação de Bi³⁺ na rede cristalina elevou a tetragonalidade e aumentou a constante piezoelétrica d₃₃ para 731 pC/N.

No campo óptico e eletro-óptico, modificações específicas também têm sido exploradas. Xu et al. (XU, 2019), estudando cerâmicas transparentes de PLZT (9/65/35) dopadas com Ba²⁺, verificaram redução da histerese ferroelétrica, diminuição da temperatura de máxima permissividade (T_m) e aumento da transmitância. Esses efeitos foram atribuídos à ausência de hibridização orbital entre Ba²⁺ e O²⁻, que enfraquece a ordem de longo alcance e facilita a resposta dos domínios ao campo elétrico.

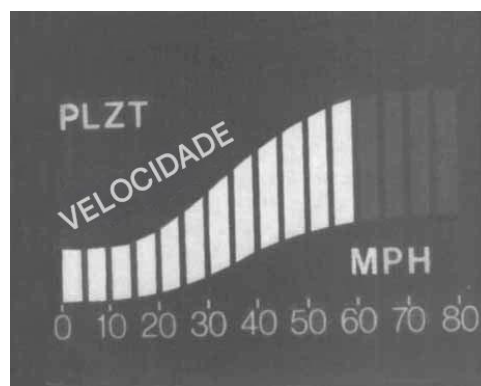
Em conjunto, as diversas rotas de modificação, substituições iônicas, aditivos de sinterização e técnicas avançadas de processamento, permitem ajustar de forma precisa as propriedades estruturais, dielétricas, ferroelétricas, ópticas e de armazenamento de energia do PLZT. Essas estratégias visam aumentar a permissividade, reduzir as perdas dielétricas, otimizar a transição de fases e elevar a densidade de energia armazenada, consolidando o sistema PLZT como um material versátil e promissor para aplicações de alto desempenho nos ramos da eletrônica e optoeletrônica.

2.3.2. Aplicações do PLZT

Os materiais baseados em PLZT têm sido amplamente utilizados em diferentes tecnologias devido à combinação de propriedades ferroelétricas, piezoelétricas,

piroelétricas e eletro-ópticas. De acordo com a revisão clássica de Haertling (HAERTLING, 1987), as cerâmicas transparentes de PLZT se tornaram especialmente relevantes em aplicações ópticas, incluindo *shutters* eletro-ópticos para proteção contra flash nuclear, moduladores espaciais de luz, portas lineares para impressão fac-símile e sistemas de visão estereoscópica. As Figuras 9 e 10 ilustram alguns desses dispositivos. A rápida modulação óptica, a estabilidade térmica e a alta resolução tornam o PLZT competitivo em aplicações que demandam controle preciso da luz, como filtros de cor, displays segmentados e moduladores coerentes para processamento óptico integrado (HAERTLING, 1987; HAERTLING, 1999).

Figura 9: Exemplo de display usando uma amostra de PLZT com tensão variável, desenvolvido pela Motorola.



Fonte: Adaptado de Haertling (HAERTLING, 1987).

Figura 10: Óculos protetores (identificados como EEU-2/P), contra ofuscamento por clarão (*flash blindness*), usando pequenas lentes baseadas em PLZT.



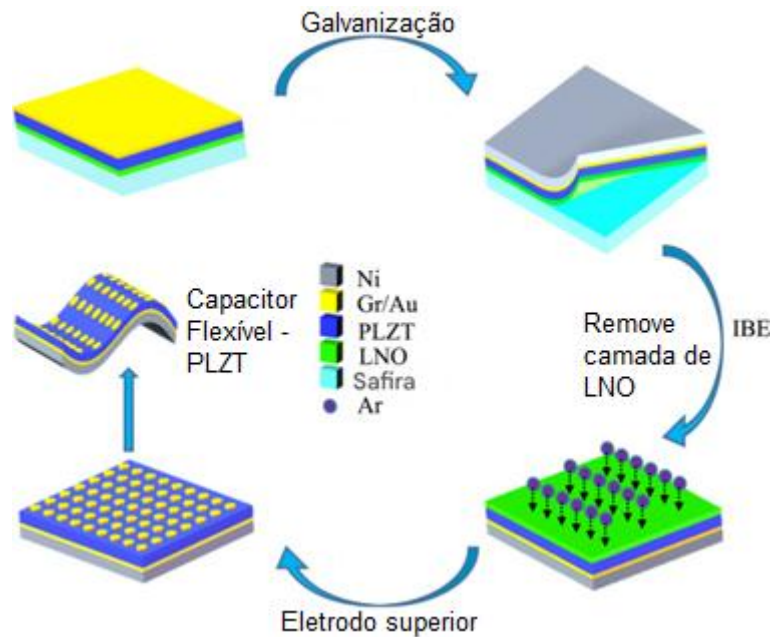
Fonte: Adaptado de Cutchen (CUTCHEN, 1980).

No campo dos moduladores ópticos e das memórias ferroelétricas, o PLZT também ocupa um papel de destaque. Haertling (HAERTLING, 1987) descreve a possibilidade de armazenamento de informação óptica por comutação de domínios assistida por luz (*photoassisted domain switching*), exemplificada pelo dispositivo “*Cerampic*”, que utiliza o efeito de espalhamento longitudinal para registrar imagens, embora ainda apresente limitações relacionadas à sensibilidade do material. Paralelamente, filmes finos de PLZT obtidos por técnicas como *sputtering* e deposição por laser pulsado vêm sendo empregados em moduladores de guia de onda baseados em reflexão interna total, comutadores ópticos de alta velocidade e acopladores para sistemas de comunicação óptica integrada. As memórias ferroelétricas baseadas em filmes finos de PLZT combinam elevada velocidade, não volatilidade e resistência à radiação, representando alternativas promissoras para substituir memórias magnéticas em aplicações aeroespaciais e militares (SCOTT, 1989).

As propriedades piezoelétricas e eletrostrictivas do PLZT também justificam seu uso em sensores e atuadores. Composições próximas ao contorno de fases morfotrópico tendem a apresentar coeficientes de acoplamento eletromecânico elevados e deformações induzidas por campo elétrico da ordem de 0,1%, conforme apresentado por Haertling (HAERTLING, 1987). Exemplos de aplicação incluem atuadores de precisão, tradutores para microscopia e mecanismos de correção de espelhos para telescópios. A ausência de necessidade de pré-polarização e a baixa histerese mecânica são vantagens importantes nesses dispositivos. Damjanovic (DAMJANOVIC, 1998) complementa que a contribuição extrínseca proveniente do movimento das paredes de domínio, somada à capacidade de ajuste das propriedades via dopagem, torna o PLZT particularmente adequado para sistemas que requerem alta resposta piezoelétrica e baixa perda dielétrica, como transdutores ultrassônicos e dispositivos micro-eletromecânicos (MEMS).

Outra aplicação de grande relevância tecnológica para o PLZT, especialmente em sua forma de filmes finos, é o uso em capacitores para armazenamento de energia. Composições relaxoras, como PLZT 8/52/48, apresentam ciclos de histerese estreitos e elevada densidade de energia recuperável, com eficiências de descarga que podem atingir 78% (HU, 2014). A Figura 11 apresenta um exemplo de capacitor flexível de filme fino baseado em PLZT antiferroelétrico.

Figura 11: Capacitor flexível de filme fino de PLZT antiferroelétrico para armazenamento de energia em uma ampla faixa de temperaturas.



Fonte: Adaptado de Li (LI, 2021).

Essas propriedades tornam o PLZT atrativo para capacitores utilizados em sistemas de energia renovável e veículos elétricos, nos quais se busca elevada densidade de energia, estabilidade e rápida resposta. A relevância da integração de filmes ferroelétricos, como o PLZT, em circuitos de silício, tem possibilitado a fabricação de capacitores não voláteis com alta densidade de integração (SCOTT, 1989).

Por fim, o potencial do PLZT em aplicações de óptica não linear também tem sido reportado (ZHANG, 2000). Filmes finos de PLZT podem apresentar índices de refração não linear da ordem de $1,3 \times 10^{-6}$ esu, o que os torna fortes candidatos para dispositivos fotônicos que exploram efeitos de terceira ordem. Assim, as diversas aplicações, desde dispositivos ópticos e de armazenamento até sensores, atuadores e capacitores, reforçam a versatilidade do sistema PLZT como um material funcional avançado, com potencial de expansão em tecnologias emergentes.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, são descritos os procedimentos experimentais adotados para a síntese dos pós precursores e para a preparação das cerâmicas pertencentes ao sistema $\text{Pb}_{0.87}\text{Ba}_{0.10}\text{La}_{0.02}(\text{Zr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3$, aqui referido como PBLZST (zirconato estanato titanato de chumbo, bário e lantânio). Apresentam-se também os métodos utilizados na caracterização estrutural e microestrutural, bem como o uso das técnicas aplicadas à investigação das propriedades dielétricas e ferroelétricas dos corpos cerâmicos obtidos.

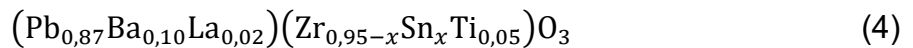
3.1 Confeção dos corpos cerâmicos

Um dos objetivos deste trabalho é a síntese de amostras cerâmicas de PBLZST. Para alcançar esse propósito, torna-se necessária a produção dos pós precursores, termo empregado neste estudo para designar os pós obtidos após as etapas de calcinação. Esses materiais constituem a base para o processo subsequente de conformação dos corpos cerâmicos densificados.

Nas composições investigadas, considerou-se a formação de vacâncias no sítio A da estrutura perovskita. Essa condição é expressa pela equação (3), a qual representa a fórmula estequiométrica nominal considerando a criação de vacâncias nesse sítio, aplicada ao sistema PLZT sem a presença de bário e estanho.



A equação (4) expressa a equação nominal estequiométrica finalmente utilizada para a preparação das cerâmicas de PBLZST, após a inclusão dos íons de Ba^{2+} e Sn^{4+} .



A Tabela 1 apresenta a nomenclatura adotada para cada amostra, relacionada ao teor de estanho, considerando $y = 0,02$ e $z = 0,05$ (ambos fixos), permitindo identificar as diferentes composições analisadas ao longo desta tese em função da concentração de estanho ($x = 0; 0,15; 0,20; 0,25; 0,30$ e $0,35$). O critério de

denominação segue o seguinte padrão: na amostra designada como PBLZST–15, por exemplo, o número 15 indica a presença de 0,15 mol de Sn^{4+} .

Tabela 1: Nomenclatura adotada para as composições das cerâmicas de PBLZST obtidas pelo método de reação de estado sólido.

Composição	Nomenclatura
$\text{Pb}_{0,87}\text{Ba}_{0,10}\text{La}_{0,02}(\text{Zr}_{0,95}\text{Ti}_{0,05})\text{O}_3$	PBLZST–0
$\text{Pb}_{0,87}\text{Ba}_{0,10}\text{La}_{0,02}(\text{Zr}_{0,80}\text{Sn}_{0,15}\text{Ti}_{0,05})\text{O}_3$	PBLZST–15
$\text{Pb}_{0,87}\text{Ba}_{0,10}\text{La}_{0,02}(\text{Zr}_{0,75}\text{Sn}_{0,20}\text{Ti}_{0,05})\text{O}_3$	PBLZST–20
$\text{Pb}_{0,87}\text{Ba}_{0,10}\text{La}_{0,02}(\text{Zr}_{0,70}\text{Sn}_{0,25}\text{Ti}_{0,05})\text{O}_3$	PBLZST–25
$\text{Pb}_{0,87}\text{Ba}_{0,10}\text{La}_{0,02}(\text{Zr}_{0,65}\text{Sn}_{0,30}\text{Ti}_{0,05})\text{O}_3$	PBLZST–30
$\text{Pb}_{0,87}\text{Ba}_{0,10}\text{La}_{0,02}(\text{Zr}_{0,60}\text{Sn}_{0,35}\text{Ti}_{0,05})\text{O}_3$	PBLZST–35

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

3.2 Síntese dos pós precursores

A obtenção dos corpos cerâmicos depende diretamente das características dos pós precursores obtidos do sistema PBLZST. Os reagentes químicos utilizados na síntese desses pós, empregando o método de reação em estado sólido (RES), estão listados na Tabela 2, a qual apresenta suas respectivas massas molares, fornecedores e graus de pureza.

Tabela 2: Reagentes utilizados na síntese dos pós-precursores para obtenção das cerâmicas de PBLZST pelo método de reação de estado sólido.

Reagentes	Fórmula Química	Marca	Pureza (%)
Óxido de Chumbo	PbO	Alfa Aesar	99,99
Óxido de Lantânio	La_2O_3	Alfa Aesar	99,99
Óxido de Zircônio	ZrO_2	Alfa Aesar	99
Óxido de Titânio	TiO_2	Alfa Aesar	99,9
Óxido de Estanho	SnO_2	Alfa Aesar	99,9
Carbonato de Bário	BaCO_3	Alfa Aesar	99,8

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Com o objetivo de definir, de forma preliminar, as composições químicas das amostras investigadas, foi realizada uma revisão bibliográfica voltada à identificação das formulações e das proporções dos elementos químicos reportadas recentemente na literatura para sistemas semelhantes. A partir dessa análise, estabeleceram-se as porcentagens relativas de cada elemento químico utilizadas neste trabalho, focadas em composições que não foram previamente reportadas, as quais serviram de base para os cálculos estequiométricos e para a síntese dos pós precursores do sistema PBLZST.

De modo geral, estudos da literatura indicam que a elevada pureza dos reagentes precursores exerce papel determinante na formação de uma fase perovskita com maior grau de homogeneidade estrutural (KINGERY, 1960). Trabalhos como os de Chaisan (CHAI SAN, 2007) e Benatia (BENATIA, 2024) destacam a relevância do controle das condições de calcinação no processamento por reação em estado sólido, evidenciando que parâmetros térmicos adequadamente definidos favorecem à formação da fase desejada e minimizam a ocorrência de fases secundárias. Nesse contexto, ainda que diferentes estratégias térmicas sejam relatadas na literatura, os resultados reforçam a importância de uma calcinação bem controlada como etapa essencial para a obtenção de pós precursores estruturalmente estáveis e adequados às etapas subsequentes de conformação e sinterização.

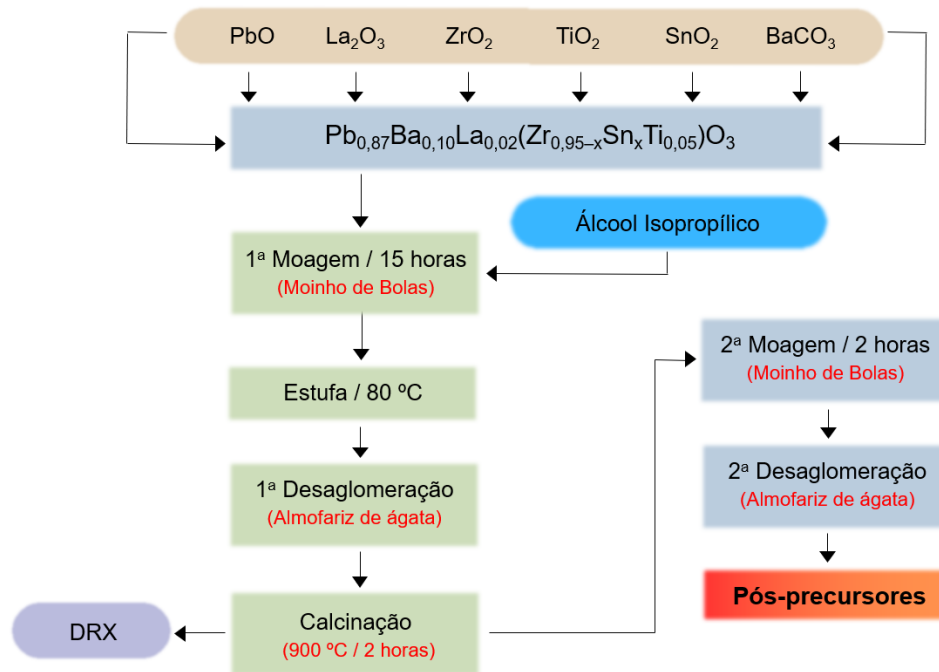
Sabendo que o método de reação em estado sólido (RES) se baseia na mistura íntima de reagentes sólidos e envolve, essencialmente, as etapas de moagem e calcinação (KINGERY, 1960), o procedimento adotado para a síntese dos pós precursores do sistema PBLZST foi conduzido em nove etapas sequenciais, descritas a seguir:

1. **Cálculos estequiométricos:** Foram realizados cálculos para determinar a massa de cada reagente necessária para as composições desejadas, considerando-se a pureza de cada reagente precursor, garantindo as proporções corretas na mistura final.
2. **Caracterização inicial dos reagentes:** Os reagentes precursores foram submetidos à difração de raios-X (DRX) para identificar as fases presentes e verificar possíveis características higroscópicas. O La_2O_3 , por exemplo, foi tratado termicamente a 950°C por 2 h.

3. **Pesagem dos reagentes:** As massas de cada reagente foram aferidas utilizando uma balança analítica (SHIMADZU, modelo AY220), com precisão de $\pm 0,2$ mg, assegurando a confiabilidade nos cálculos estequiométricos.
4. **Moagem inicial por via úmida:** Moagem mecânica realizada em moinho de bolas de fabricação própria no GFeMM, utilizando bolas de alumina com 8 mm de diâmetro, na proporção (em gramas) de 20:1 (massa das bolas:massa dos reagentes). Os reagentes foram colocados em frasco de polietileno, juntamente com álcool isopropílico como meio de moagem por via úmida, sendo o processo conduzido por 15 horas, com o objetivo de promover a homogeneização e a redução do tamanho das partículas.
5. **Secagem preliminar:** A mistura obtida foi seca a aproximadamente 80 °C por 24 h em estufa (FANEM, modelo 311 CG), removendo o solvente residual.
6. **Desaglomeração mecânica:** As partículas secas foram trituradas em almofariz e pistilo de ágata por 5 min, promovendo a quebra de aglomerados e uniformidade granulométrica.
7. **Calcinação:** Os pós foram submetidos à primeira etapa de tratamento térmico em cadinho de alumina com tampa. As amostras foram submetidas a uma rampa de aquecimento com taxa de 5 °C/min, atingindo a temperatura de 900 °C e mantidas por 2,0 horas. Após o término do processo, os pós foram novamente desaglomerados em almofariz e pistilo de ágata por 5 minutos, sendo uma pequena fração analisada por DRX, para verificação da fase desejada.
8. **Moagem final:** Os pós calcinados foram moídos em moinho de bolas por 2 h para reduzir ainda mais o tamanho das partículas e melhorar a homogeneidade. Em seguida, foram secos a 80 °C por 24 h.
9. **Desaglomeração final:** Os pós foram triturados novamente em almofariz e pistilo de ágata por 5 min.

Todas as etapas que compõem o processo de síntese dos pós-precursores do sistema PBLZST estão representadas de forma esquemática na Figura 12.

Figura 12: Fluxograma do processo de obtenção dos pós-precursores das cerâmicas PBLZST.

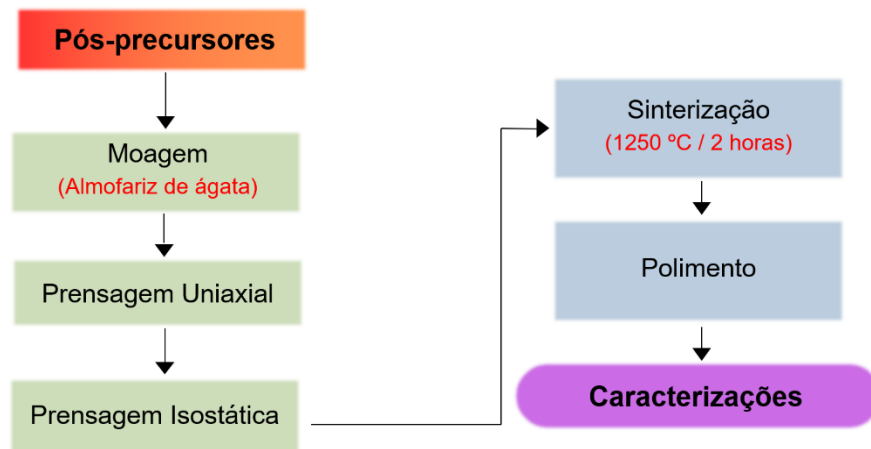


Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

3.3 Confeção das amostras cerâmicas de PBLZST

Após a obtenção dos pós-precursores destinados à produção dos corpos cerâmicos, realizou-se a conformação em pastilhas cilíndricas, com o objetivo de promover uma aglomeração uniforme das partículas e favorecer o processo de sinterização, permitindo a obtenção de amostras com maior densificação. O procedimento de conformação dos corpos cerâmicos compreendeu duas etapas de prensagem, uniaxial e isostática, seguidas pelo processo de sinterização. Os cinco passos correspondentes a esse procedimento são ilustrados esquematicamente na Figura 13, e descritos sequencialmente a seguir.

Figura 13: Fluxograma do processo de obtenção das amostras cerâmicas de PBLZST a partir dos pós-precursores produzidos pelo método de reação no estado sólido.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

1. **Moagem inicial:** Foram moídos 0,7 g dos pós precursores em almofariz e pistilo de ágata, visando facilitar a compactação e assegurar homogeneidade na mistura.
2. **Prensagem uniaxial:** A mistura obtida foi transferida para um molde metálico cilíndrico de aço inoxidável com 10 mm de diâmetro e submetida à prensagem uniaxial a 15 MPa por 5 min, garantindo a formação de pastilhas densas e uniformes.
3. **Prensagem isostática:** Em seguida, as pastilhas foram submetidas à prensagem isostática, aplicando uma pressão de 20 MPa durante 7 min, promovendo maior compactação e redução de porosidade interna.
4. **Sinterização:** Os corpos cerâmicos foram colocados em cadinhos de alumina e sinterizados em atmosfera rica em PbO. A temperatura atingiu 1250 °C, mantida por 2 h, seguindo uma rampa de aquecimento de 5 °C/min. O resfriamento ocorreu a 10 °C/min, condicionado à inércia térmica do forno. Este procedimento assegurou densificação e homogeneidade estrutural das pastilhas.
5. **Preparação para caracterização:** Após a síntese, as amostras foram caracterizadas estruturalmente por meio da técnica de difração de raios-X. Para essa análise, as superfícies foram polidas com pó de Al₂O₃, a fim de remover resíduos ou impurezas aderidos durante a sinterização.

Como os difratogramas foram obtidos a partir de amostras em forma de pó, os corpos cerâmicos foram previamente triturados em almofariz e pistilo de ágata. Para as demais caracterizações, as amostras cerâmicas foram conformadas com dimensões finais de, aproximadamente, 8 mm de diâmetro e 1 mm de espessura.

3.4 Técnicas de caracterização empregadas

Durante o desenvolvimento deste trabalho, diferentes técnicas de caracterização foram aplicadas às amostras cerâmicas. A difração de raios-X foi empregada para identificar as fases cristalinas e para o refinamento estrutural por meio do método de Rietveld. Complementarmente, realizaram-se medidas de Espectroscopia Raman e análises morfológicas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), além das medidas dielétricas, ferroelétricas e de densidade. Nas próximas seções deste capítulo, apresenta-se uma síntese dos princípios fundamentais de cada técnica empregada, bem como os procedimentos experimentais adotados para a coleta e interpretação dos resultados obtidos. É importante salientar que, para a realização das medidas elétricas (dielétricas e ferroelétricas), contatos elétricos foram aplicados sobre as superfícies das amostras usando de tinta de prata, e submetidas posteriormente a um tratamento térmico de 800 °C por 10 min, para a cura dos eletrodos, assegurando aderência adequada e estabilidade condutora durante as medições.

3.4.1 Medidas de difração de Raios-X (DRX)

A difração de raios-X (DRX) constitui uma das técnicas mais empregadas na investigação da estrutura de materiais cristalinos, devido à ampla variedade de informações que proporciona. Por meio dessa técnica, é possível determinar parâmetros de rede da cela unitária, o grau de cristalinidade, o tamanho médio dos cristalitos, eventuais orientações preferenciais e tensões residuais, além da identificação e quantificação das fases presentes no material (CULLITY, 1967). As análises podem ser realizadas à temperatura ambiente ou sob condições controladas de temperatura, dependendo dos objetivos experimentais e das capacidades do equipamento utilizado.

Neste trabalho, a técnica de DRX foi aplicada tanto aos pós-precursores, com o propósito de verificar a formação das fases cristalinas, quanto às amostras

cerâmicas, para as quais se conduziu uma análise estrutural mais detalhada. As medidas foram realizadas à temperatura ambiente usando um difratômetro SHIMADZU, modelo XRD-6000, operando a 40 kV e 30 mA, utilizando radiação $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). O experimento foi conduzido no modo $\theta-2\theta$, abrangendo o intervalo angular adequado para cada etapa de análise.

Para a caracterização dos pós-precursores do sistema PBLZST, empregou-se um intervalo de varredura de 20° a 80° (2θ), com passo de $0,02^\circ$, velocidade de $2^\circ/\text{min}$ e aquisição em modo contínuo (cps). Os difratogramas das amostras cerâmicas foram obtidos a partir dos mesmos pós, permitindo identificar as fases formadas durante o processamento. Para a análise estrutural por meio do método de Rietveld, as medidas foram realizadas utilizando-se um intervalo expandido de 2θ ($10-130^\circ$), com passo de $0,02^\circ$ e tempo de acumulação de 3 s por ponto, assegurando alta resolução e adequada estatística de contagem. Os difratogramas obtidos para o sistema PBLZST serviram de base para o refinamento estrutural pelo método de Rietveld, possibilitando ajustar os parâmetros cristalográficos e avaliar a qualidade do modelo estrutural em comparação com os dados experimentais (RIETVELD, 2014).

O método desenvolvido por Hugo M. Rietveld consiste em um procedimento computacional de ajuste entre dados observados e calculados, utilizando o método dos mínimos quadrados aplicado ao perfil completo do difratograma (RIETVELD, 2014). Ao contrário de abordagens anteriores, baseadas nas intensidades integradas dos picos, frequentemente comprometidas pela sobreposição de reflexões, o método de Rietveld utiliza todo o contorno dos picos, permitindo o refinamento simultâneo de parâmetros estruturais e de perfil. Entre suas vantagens, destacam-se a capacidade de lidar com sobreposições intensas, a inclusão de correções de assimetria e a possibilidade de refinamento de parâmetros como dimensões de cela unitária, fatores de estrutura e parâmetros instrumentais (RIETVELD, 2014).

O refinamento das cerâmicas de PBLZST foi realizado usando o software GSAS (General Structure Analysis System), desenvolvido pelo Laboratório Nacional de Los Alamos, que permite o refinamento simultâneo de múltiplos conjuntos de dados e fases cristalinas, empregando algoritmos de mínimos quadrados aplicados ao perfil do difratograma (TOBY, 2013). O GSAS dispõe de ferramentas como o editor EXPEDT, o programa POWPREP, responsável pela preparação dos dados, e o módulo GENLES, encarregado da execução dos ciclos de refinamento.

A qualidade do ajuste foi avaliada por parâmetros estatísticos amplamente utilizados em análises de Rietveld. O fator R_{wp} (ponderado) mede a discrepância entre dados observados e calculados; o R_{Bragg} avalia o ajuste entre intensidades integradas observadas e calculadas; e o R_{exp} representa o limite estatístico ideal esperado para o conjunto de dados. O parâmetro χ^2 , definido como a razão entre R_{wp} e R_{exp} , fornece uma medida global da qualidade do ajuste, sendo valores próximos a 1 considerados indicativos de convergência adequada. Outros indicadores, como o R_p (não ponderado) e o parâmetro D_{Wd} (Durbin-Watson d), empregado para verificar correlação nos resíduos, também foram analisados ao longo dos ciclos de refinamento.

A identificação das fases presentes nos pós cerâmicos foi realizada com base em padrões de difração disponíveis na base de dados “Inorganic Crystal Structure Database” (ICSD). Para o refinamento estrutural no GSAS, foram utilizados arquivos CIF (Crystallographic Information Files) correspondentes às simetrias investigadas, que serviram como modelos iniciais para o ajuste dos parâmetros estruturais e microestruturais.

3.4.2 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman se fundamenta no espalhamento inelástico da radiação incidente, processo no qual a interação da luz monocromática com o material provoca deslocamentos de frequência associados às vibrações internas de seus constituintes. Esse mecanismo gera um conjunto característico de bandas que funciona como uma assinatura espectral do material analisado, permitindo a identificação de alterações estruturais e químicas (KUDELSKI, 2008). Diferentemente do infravermelho, suas regras de seleção possibilitam acessar modos vibracionais complementares, além de permitir medições sem danificar a amostra, inclusive em sistemas biológicos, embalagens ou superfícies sensíveis, graças à baixa interferência da água e à possibilidade de uso de fibras ópticas em instrumentação portátil (KUDELSKI, 2008).

No presente estudo, a técnica foi utilizada para examinar eventuais modificações estruturais associadas à introdução de bário em concentração fixa e de estanho em proporções variáveis nas composições de PLZT, sendo sua aplicação complementar às análises obtidas por DRX. A caracterização foi conduzida nos

corpos cerâmicos sintetizados, permitindo avaliar de que maneira essas substituições influenciam as vibrações da rede cristalina.

As medições foram realizadas com radiação proveniente de um laser de argônio ($\lambda = 532 \text{ nm}$). Os espectros foram adquiridos no intervalo de 70 a 1000 cm^{-1} utilizando um espectrômetro HORIBA Scientific, modelo LabRAM HR Evolution, equipamento disponível no Laboratório de Multiusuários do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia.

3.4.3 Estudo da microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma técnica poderosa que utiliza um feixe de elétrons acelerados para explorar a superfície de materiais em escalas micro e nanométricas, possibilitando a obtenção de imagens detalhadas da topografia, morfologia e composição das amostras. O MEV pode operar com ampliações que chegam a $300.000\times$, permitindo visualizar estruturas que não são detectáveis por microscópios ópticos (MOHAMMED, 2018). Além disso, a formação da imagem depende da interação entre o feixe de elétrons e a amostra, produzindo sinais como elétrons secundários e retroespalhados, essenciais para a análise microestrutural. Quando acoplado a sistemas de espectroscopia por dispersão de energia (EDS), o MEV permite ainda a identificação qualitativa e quantitativa dos elementos presentes (MOHAMMED, 2018).

No presente estudo, o MEV foi empregado para caracterizar a microestrutura das cerâmicas de PBLZST, com foco em parâmetros como tamanho e forma dos grãos, presença de poros e detecção de fases secundárias. As análises foram conduzidas no Laboratório Multiusuários do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, utilizando um microscópio eletrônico de varredura Tescan, modelo Vega 3 LMU, equipado com filamento de tungstênio, operando com tensão de aceleração de 5 kV para aquisição de elétrons secundários.

Para garantir a condutividade elétrica da superfície das amostras, estas foram recobertas com uma camada fina de ouro por deposição via Sputtering e fixadas em suportes apropriados utilizando tinta condutora de prata. O tamanho médio dos grãos das cerâmicas foi determinado a partir das imagens obtidas, empregando-se o software ImageJ (SCHNEIDER, 2012) para o processamento das micrografias, permitindo quantificar com precisão a distribuição e dimensões dos grãos.

3.4.4 Medidas dielétricas

As medidas dielétricas constituem uma etapa fundamental na caracterização das cerâmicas ferroelétricas, uma vez que permitem acessar propriedades elétricas diretamente relacionadas ao comportamento estrutural desses materiais. A análise da permissividade dielétrica e do fator de perda ($\tan \delta$), em função da temperatura e da frequência, possibilita determinar parâmetros essenciais, tais como a temperatura de Curie (T_C), grandezas críticas para aplicações em sensores, atuadores e dispositivos de memória. Além disso, sistemas PLZT frequentemente apresentam transições de fase de natureza difusa, cujo grau de difusividade pôde ser avaliado por meio de um expoente crítico (γ), associado ao caráter relaxor e ao nível de heterogeneidade estrutural do material (PARK, 1999; ROY, 2007). Dessa forma, essas medições permitem estabelecer correlações entre microestrutura, composição química e propriedades dielétricas, contribuindo para a compreensão do desempenho funcional das amostras estudadas.

A investigação da resposta dielétrica em função da temperatura foi realizada com o auxílio de forno tubular Carbolite, modelo MTF 12/38/250, acoplado a um controlador de temperatura Eurotherm 2132, permitindo o monitoramento controlado da variação térmica na faixa de 25 a 300 °C. A permissividade dielétrica, em suas componentes real e imaginária (ε' e ε'' , respectivamente), foi registrada em uma ampla faixa de frequência do campo elétrico aplicado (100 Hz–1 MHz), utilizando-se uma ponte LCR Agilent E4980A. É necessário destacar que durante as medidas foram coletadas grandezas elétricas como admitância complexa ($Y^* = G + iB$), em suas componentes real (condutância, G) e imaginária (susceptância, B), a partir das quais foi possível determinar ε'' e ε' , respectivamente (GUERRA, 2004), usando as equações (5) e (6), onde f representa a frequência de medida, A é a área dos eletrodos depositados na superfícies das amostras e d representa a espessura das amostras.

$$\varepsilon' = \frac{Bd}{2\pi f A \varepsilon_0} \quad (5)$$

$$\varepsilon'' = \frac{Gd}{2\pi f A \varepsilon_0} \quad (6)$$

As amostras empregadas apresentavam geometria de capacitor, com faces plano-paralelas recobertas por eletrodos metálicos depositados em superfícies opostas, condição necessária para a aplicação da tensão alternada e para a leitura da resposta dielétrica resultante.

3.4.5 Medidas ferroelétricas

As medidas ferroelétricas desempenham papel central na caracterização de materiais ferroelétricos, pois permitem quantificar propriedades diretamente relacionadas ao comportamento de inversão de polarização. Entre os parâmetros extraídos a partir dos ciclos de histerese polarização versus campo elétrico (P - E) destacam-se a polarização remanescente (P_r), a polarização espontânea (P_s) e o campo coercitivo (E_c), grandezas essenciais para avaliar o desempenho desses materiais em dispositivos eletrônicos e fotônicos. Tais curvas são obtidas mediante a aplicação de um campo elétrico alternado, usualmente na faixa de kV/cm, enquanto se registra a resposta de polarização do material. Estudos reportados na literatura, mostram que ciclos mais estreitos e valores reduzidos de (E_c) em materiais de PLZT com camada de LNO indicam menor dissipação de energia e maior eficiência para aplicações em armazenamento de energia (MA, 2010). De modo semelhante, foi observado que a incorporação de Ba em composições PLZT modifica significativamente tanto a P_r como o E_c , evidenciando alterações na mobilidade dos domínios e no arranjo de fases (RAMAM, 2006).

A obtenção experimental desses ciclos geralmente emprega sistemas comerciais, como o Radiant Technologies Precision Premier II, nos quais as amostras com camadas condutivas são submetidas a campos elétricos intensos. Para evitar ruptura dielétrica durante a aplicação de altas tensões, é comum o uso de um meio isolante, como óleo de silicone. A morfologia do ciclo de histerese, mais estreito e alongado ou mais quadrado e largo, está diretamente relacionada ao tipo de aplicação: materiais que apresentam elevada P_r e E_c tendem a ser mais adequados para memórias ferroelétricas e sensores piezoelétricos, enquanto valores reduzidos de E_c e P_r moderada são preferíveis para capacitores de armazenamento de energia e moduladores eletro-ópticos (SETH, 1990). Assim, a análise ferroelétrica não apenas confirma a qualidade intrínseca do material, como também orienta sua adequação a diferentes dispositivos funcionais.

A caracterização das propriedades ferroelétricas das cerâmicas estudadas, com ênfase nos efeitos da adição de bário e estanho em composições de PLZT, foi conduzida por meio da análise dos ciclos de histerese. Para esse fim, utilizou-se um arranjo experimental baseado em uma versão adaptada do circuito Sawyer–Tower, integrada a um conjunto de equipamentos auxiliares. Nesta configuração, a função de excitação foi gerada por um gerador de funções Agilent 33220A, cuja saída foi posteriormente amplificada pelo amplificador de alta tensão TREK 610E. O monitoramento e registro das tensões foram realizados com um osciloscópio de quatro canais Agilent DSOX2004A, conectado a um computador. Considerando as altas tensões aplicadas, adotaram-se procedimentos de segurança, mantendo-se as amostras imersas em óleo mineral, que atuou como meio isolante e evitou a ocorrência de descargas elétricas indesejadas, principalmente pelas bordas das cerâmicas analisadas. As curvas de histerese obtidas para as amostras de PBLZST permitiram investigar os efeitos da concentração de estanho sobre o comportamento ferroelétrico das cerâmicas estudadas.

Por fim, vale ressaltar que para todas as composições estudadas, densidades relativas acima de 90% foram confirmadas utilizando o método de Arquimedes, empregando uma balança analítica Shimadzu AYU220.

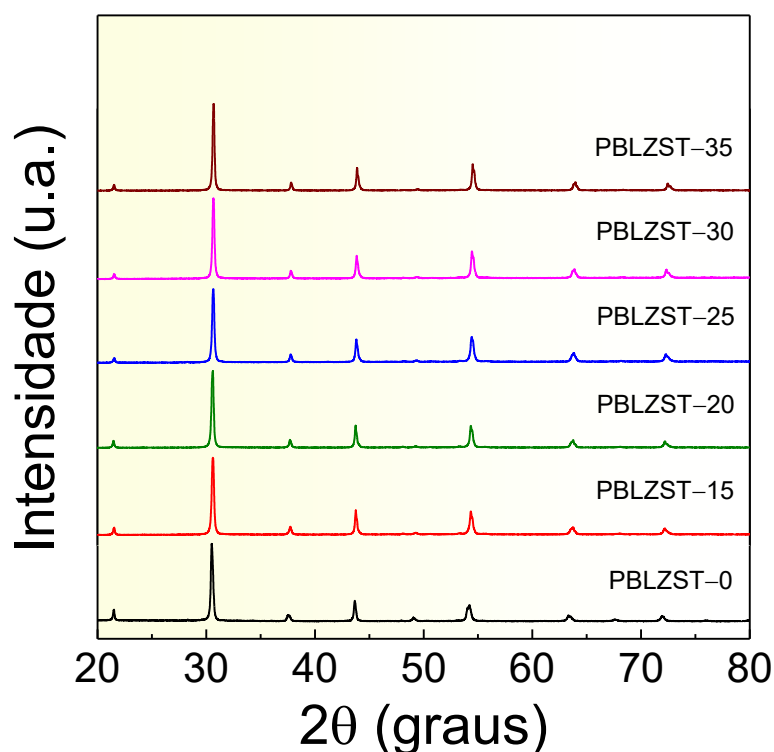
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados desta pesquisa serão apresentados de acordo com as técnicas de caracterização utilizadas: análise da difração de raios-X, espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura e medidas dielétricas com a finalidade de verificar as propriedades estruturais, microestruturais, dielétricas e ferroelétricas das cerâmicas de PBLZST.

4.1 Difração de Raios-X

A Figura 14 mostra os padrões de difração de raios-X obtidos à temperatura ambiente para as composições de PBLZST- x analisadas, e se confirma, para todos os casos, a formação da estrutura perovskita (ABO_3) sem a formação de fases secundárias. Os resultados sugerem, portanto, a incorporação bem-sucedida do conteúdo de Sn^{4+} na rede cristalina ABO_3 do sistema PBLZT e validam a formação efetiva de uma solução sólida única para as composições estequiométricas esperadas.

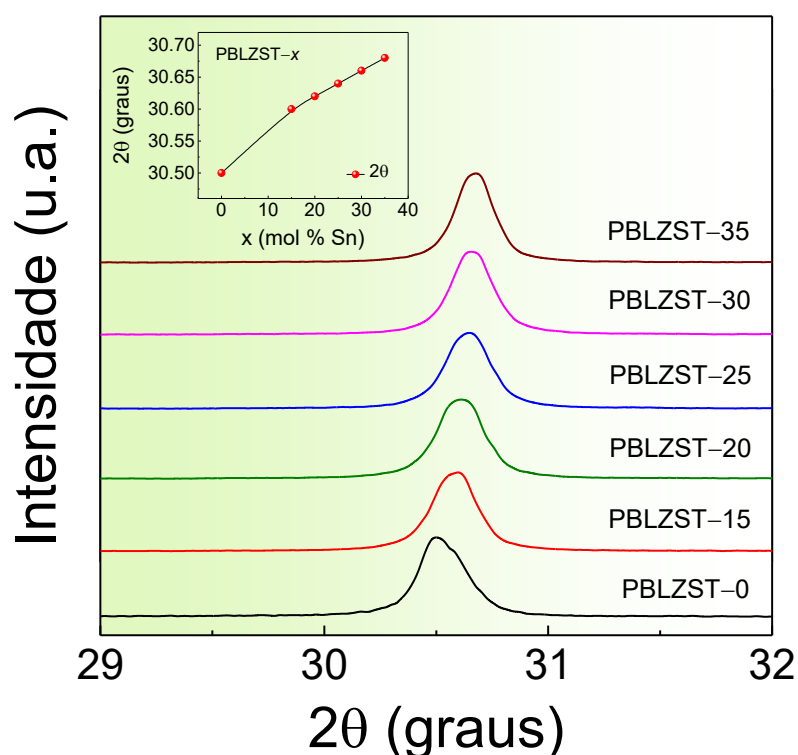
Figura 14: Padrões de difração de raios-X das cerâmicas (pulverizadas) de PBLZST- x analisadas, obtidos à temperatura ambiente.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

A Figura 15 mostra uma ampliação dos padrões de DRX obtidos na região de 2θ de 29° até 32° , em torno do pico de difração correspondente à reflexão principal. Para uma melhor observação, a figura inserida na Figura 15 representa a dependência de 2θ com a concentração de Sn. Como pode ser observado, os valores de 2θ obtidos se deslocam para ângulos mais altos com o aumento do conteúdo de Sn^{4+} , o que sugere uma contração da rede cristalina à medida que a concentração de dopagem aumenta.

Figura 15: Padrões de DRX experimentais expandidos na região 2θ de 29° até 32° . A Figura inserida representa a evolução composicional (x) de 2θ .



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

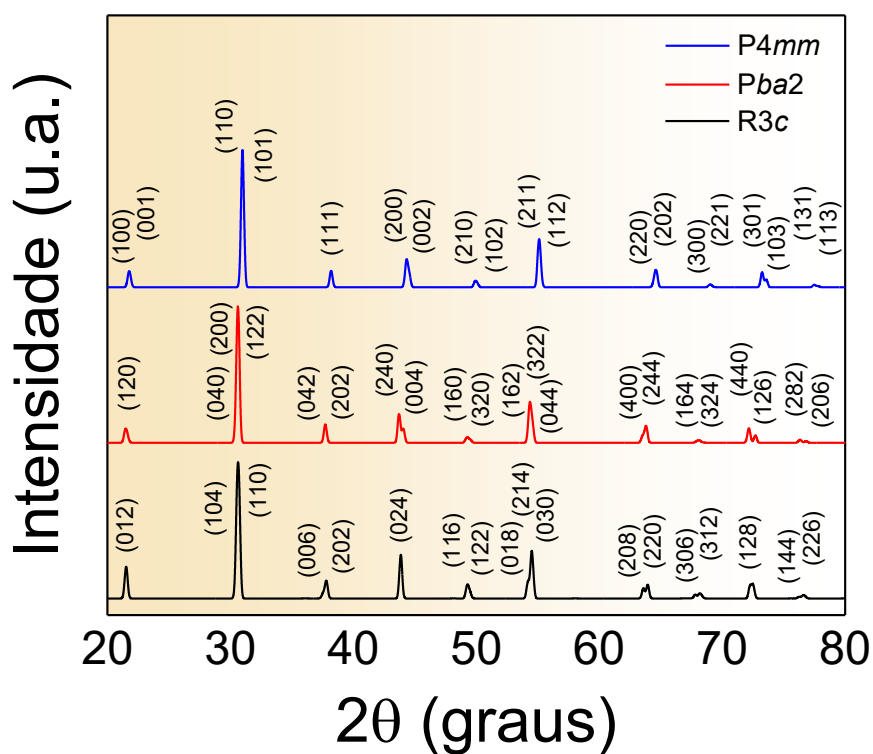
Este resultado pode ser explicado pela diferença no raio atômico entre os cátions dopantes e hospedeiros no sítio *B* octaédrico da estrutura perovskita (SHANNON, 1976). De fato, levando em consideração que o cátion Sn^{4+} possui um raio iônico menor ($0,69 \text{ \AA}$) do que o íon Zr^{4+} ($0,72 \text{ \AA}$) em sítio cristalográfico com coordenação 6, a substituição de Zr^{4+} por Sn^{4+} no sítio *B* leva a uma diminuição nos parâmetros de rede e, portanto, no volume da célula unitária. Neste contexto, seguindo a lei de Bragg (CULLITY, 1967), é esperado um ligeiro deslocamento em

direção a valores de 2θ mais elevados, promovendo assim uma contração na distância média das cadeias B–O, bem como uma redução na distância inter-planar (d). Este resultado também confirma que os íons de Sn^{4+} foram incorporados com sucesso na rede cristalina do sistema PBLZT para formar a solução sólida esperada.

Para uma descrição mais detalhada das análises qualitativas mencionadas anteriormente, bem como obter informações adicionais sobre a estrutura cristalina, um processo de refinamento estrutural foi realizado para todas as composições estudadas pelo método de Rietveld, usando o software GSAS-II (TOBY, 2013). Uma vez que não foram identificados traços de fases secundárias, três modelos estruturais iniciais foram considerados para o cálculo dos padrões de difração, os quais foram extraídos do Banco de Dados de Estruturas Cristalinas Inorgânicas (Inorganic Crystal Structure Database – ICSD, por sua siglas em Inglês) (ICSD, 2014): (i) fase ferroelétrica romboédrica (com grupo espacial $R3c$) (ICSD-86133) (CORKER, 1998), (ii) fase antiferroelétrica ortorrômbica (com grupo espacial $Pba2$) (ICSD-166842) (WONDERLING, 2002) e (iii) fase antiferroelétrica tetragonal (com grupo espacial $P4mm$) (ICSD-88588) (LIU, 1999). Para fins de comparação, os dados teóricos das três fases estruturais iniciais são mostrados na Figura 16, cujas indexações para os principais picos de difração foram realizadas com base em suas respectivas fichas teóricas do ICSD (CORKER, 1998; LIU, 1999; WONDERLING, 2002). Os resultados do refinamento pelo método de Rietveld para as cerâmicas analisadas são mostrados na Figura 17, onde os dados experimentais (observado) e teóricos (calculado) são representados por símbolos e linha sólida preta, respectivamente. A diferença entre os padrões observados e calculados é exibida pelas linhas sólidas azuis e as reflexões de Bragg são representadas por barras verticais. Os parâmetros da célula unitária (a , b e c) e os fatores de qualidade do ajuste (R_p , R_{wp} e χ^2) resultantes dos processos de refinamento são reportados na Tabela 1. Para todos os casos, a concordância observada entre os padrões teóricos e experimentais, juntamente com os excelentes valores obtidos para os fatores R e χ^2 , corrobora a qualidade dos processos de refinamento (TOBY, 2006)., onde os dados experimentais (observado) e teóricos (calculado) são representados por símbolos e linha sólida preta, respectivamente. A diferença entre os padrões observados e calculados é exibida pelas linhas sólidas azuis e as reflexões de Bragg são representadas por barras verticais. Os parâmetros da célula unitária (a , b e c) e os fatores de qualidade do ajuste (R_p , R_{wp} e χ^2) resultantes dos processos de refinamento são reportados na Tabela 1. Para todos os casos, a

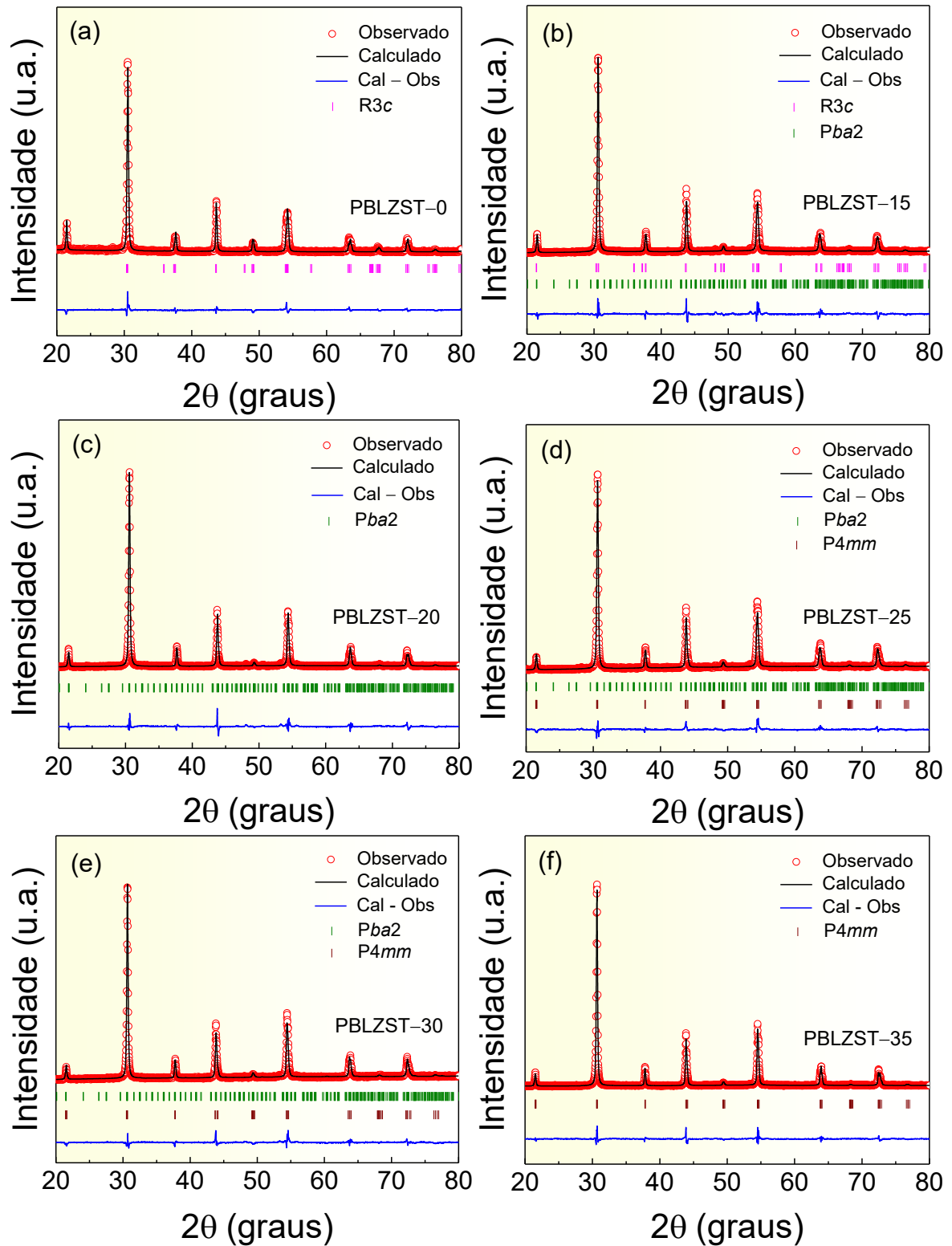
concordância observada entre os padrões teóricos e experimentais, juntamente com os excelentes valores obtidos para os fatores R e χ^2 , corrobora a qualidade dos processos de refinamento (TOBY, 2006).

Figura 16: Padrões de difração de raios-X teóricos para as simetrias romboédrica, ortorrômbica e tetragonal (com grupos espaciais $R3c$, $Pba2$ e $P4mm$, respectivamente), que foram extraídos do Banco de Dados de Estruturas Cristalinas Inorgânicas (ICSD) e usados como fases estruturais iniciais para os processos de refinamento das composições de PBLZST- x estudadas (CORKER, 1998; LIU, 1999; WONDERLING, 2002).



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 17: Padrões de DRX refinados para as composições de PBLZST-x analisadas.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 3: Parâmetros da célula unitária (a , b e c), porcentagem de fase (%) e parâmetros de qualidade de ajuste (R_{wp} , R_p e χ^2) obtidos após o processo de refinamento de Rietveld, para todas as amostras de PBLZST- x analisadas. GE refere-se ao grupo espacial correspondente a cada fase.

Amostra	GE	Parâmetros						
		Célula Unitária				Refinamento		
		Fase (%)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	R_{wp} (%)	R_p (%)	χ^2
PBLZST-0	R3c	100		5,880(5)		19,68	15,4	2,7
PBLZST-15	R3c	3		5,887(7)		6,73	5	3,1
	Pba2	97	5,841(5)	11,729(0)	8,268(3)			
PBLZST-20	Pba2	100	5,845(1)	11,704(6)	8,242(5)	7,33	5,33	3,3
PBLZST-25	Pba2	67	5,829(2)	11,705(7)	8,258(5)	7,3	5,54	2,8
	P4mm	33	4,136(3)		4,108(4)			
PBLZST-30	Pba2	57	5,826(7)	11,679(7)	8,259(5)	7,41	5,59	2,5
	P4mm	43	4,136(5)		4,104(7)			
PBLZST-35	P4mm	100	4,121(7)		4,106(2)	6,68	5,02	2,8

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Os resultados obtidos do refinamento revelam uma clara evolução da simetria cristalina em função da composição nas amostras de PBLZST- x . A amostra pura (PBLZST-0), por exemplo, exibe uma única fase ferroelétrica (FE) romboédrica (R3c), enquanto a composição PBLZST-15 mostra coexistência de fases ferroelétrica (FE) romboédrica (R3c) e antiferroelétrica (AFE) ortorrômbica (Pba2). Ao aumentar o conteúdo de Sn^{4+} , o sistema se estabiliza em uma única fase AFE ortorrômbica (Pba2), para a composição PBLZST-20, enquanto concentrações maiores de Sn^{4+} ($x = 0,25$ e $0,30$) promovem uma coexistência de duas fases AFE com simetrias ortorrômbica (Pba2) e tetragonal (P4mm). Finalmente, a amostra PBLZST-35 apresenta uma única fase AFE tetragonal (P4mm). Os resultados obtidos mostram uma transição estrutural gradual de uma fase FE romboédrica para uma fase AFE tetragonal na medida em que a concentração de Sn^{4+} aumenta de $x = 0$ para $x = 0,35$, com composições intermediárias ($x = 0,15$, $0,25$ e $0,30$) exibindo regiões com mistura de fases, onde coexistem as fases FE e AFE. Esta evolução contínua na simetria estrutural evidencia como a substituição de Sn^{4+} promove efetivamente a instabilidade

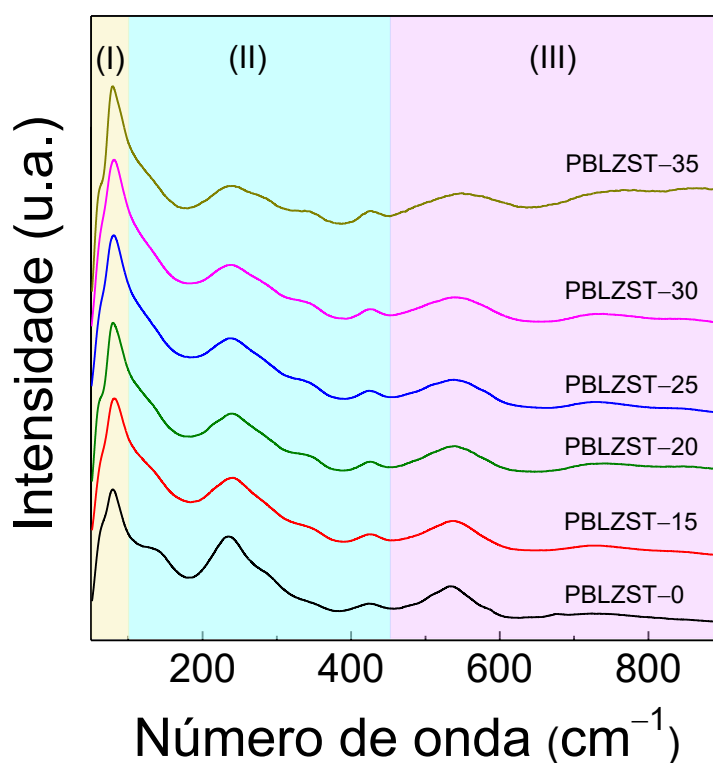
estrutural da rede perovskita no sistema PBLZT. De fato, devido à diferença no raio iônico entre os cátions Sn^{4+} e Zr^{4+} , tal incorporação modifica o ambiente em torno local da ligação B–O, bem como as geometrias dos octaedros BO_6 , arrastando assim o equilíbrio entre as distorções ferroelétricas e antiferroelétricas. Para composições com baixos conteúdos de Sn^{4+} , a distorção da rede favorece os deslocamentos fora do centro do sítio B, estabilizando a estrutura ferroelétrica romboédrica R3c. Com o aumento na concentração de Sn^{4+} , a deformação local progressiva e o padrão modificado da inclinação octaédrica induzem mudanças na inclinação do octaedro BO_6 , bem como na estabilidade da polarização, desestabilizando assim a distorção ferroelétrica de longo alcance, característica da estrutura romboédrica (R3c). Portanto, ambos os efeitos, a deformação cumulativa e o padrão modificado da inclinação octaédrica, reduzem inteiramente a distorção ferroelétrica romboédrica e estabilizam as configurações antipolares (NOHEDA, 2002). Ou seja, tal desestabilização favorece os deslocamentos catiônicos antipolares, possibilitando assim a formação das fases antiferroelétricas ortorrômbica e, eventualmente, tetragonal em níveis elevados de Sn^{4+} . Como consequência, a evolução para uma transição $\text{FE} \rightarrow \text{AFE}$ reflete a mudança da distorção da rede cristalina induzida pela polarização para uma estabilização da rede governada pela inclinação octaédrica e distorção antipolar. Portanto, o sistema evolui de uma estrutura FE romboédrica estável (baixo conteúdo de Sn^{4+}) para uma estrutura AFE tetragonal estável (alto conteúdo de Sn^{4+}), com algumas composições intermediárias mostrando mistura de fases. Este é de fato um comportamento típico de sistemas com estrutura do tipo perovskita cujas composições encontram-se próximas ao contorno de fase morfotrópica (NOHEDA, 2002).

4.2 Espectroscopia Raman

Com o propósito de aprofundar a compreensão acerca das modificações estruturais locais, bem como dos efeitos sobre a dinâmica vibracional da rede cristalina induzidos pela substituição dos cátions Zr^{4+} por íons de Sn^{4+} , empregou-se a espectroscopia Raman em temperatura ambiente como técnica complementar à difração de Raios-X (DRX). A Figura 18 mostra os espectros Raman coletados à temperatura ambiente para todas as amostras analisadas. Os resultados obtidos são consistentes com os reportados para o sistema PLZT, mostrando espectros similares que são caracterizados por bandas Raman alargadas, e confirmam que a fase perovskita foi obtida com sucesso para todas as composições investigadas (SOUZA

FILHO, 2002). O alargamento das bandas observado para todas as composições está associado à desordem composicional da estrutura perovskita, resultante da competição catiônica de elementos diferentes ocupando o mesmo sítio cristalográfico (BUIXADERAS, 2015; SOUZA FILHO, 2002; ROUQUETTE, 2004).

Figura 18: Espectros Raman obtidos à temperatura ambiente para as composições de PBLZST- x analisadas. Os resultados são separados em três regiões: (I) baixos valores de número de onda, (II) valores intermediários e (III) altos valores de número de onda.

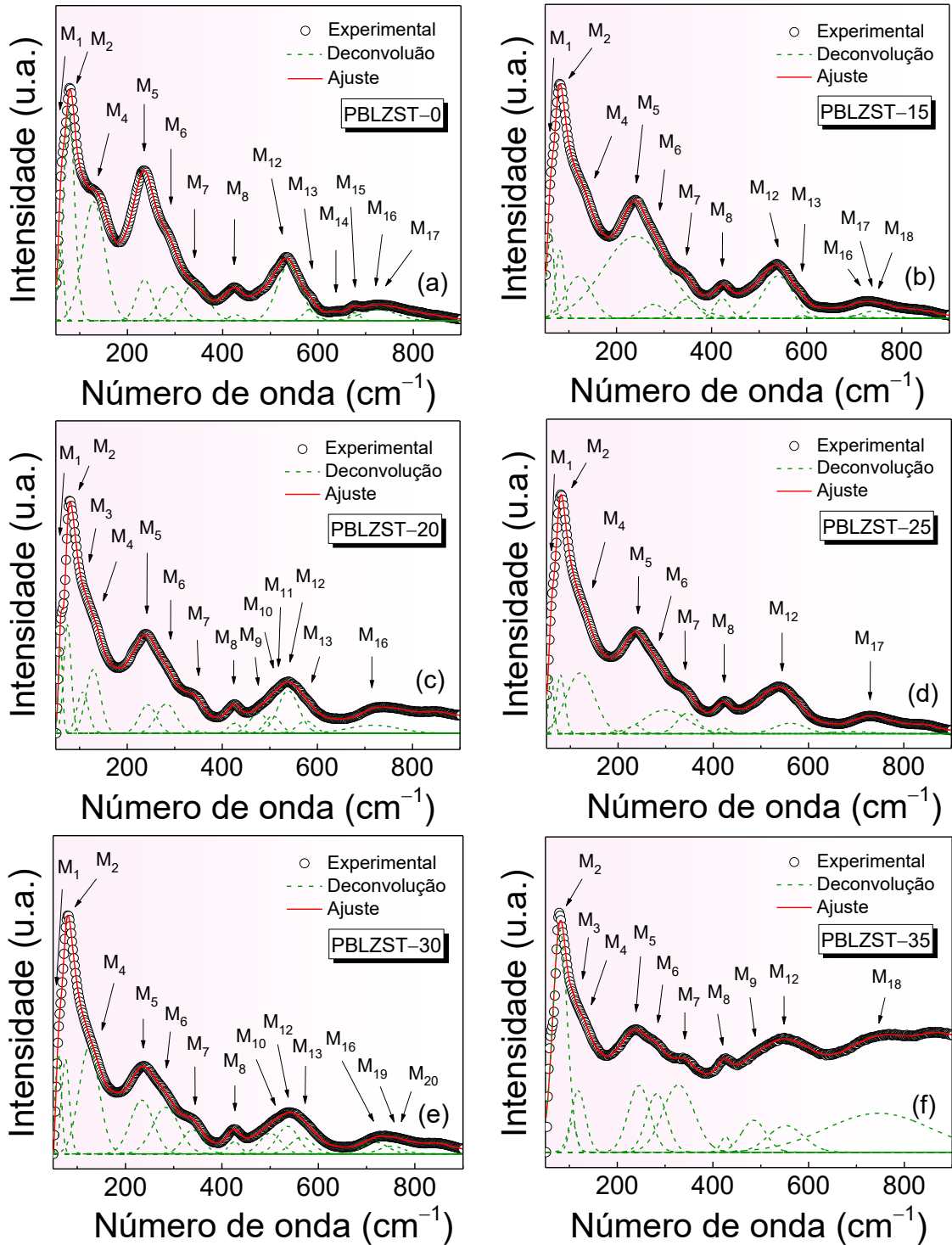


Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Para uma melhor análise da dinâmica vibracional da rede local, os espectros foram analisados usando uma abordagem fenomenológica baseada no método de localização da máxima curvatura na região espectral côncava para baixo (pontos CMCD), proposta por Buixaderas e colaboradores (BUIXADERAS, 2015). Portanto, as bandas observadas foram discutidas no contexto dos resultados reportados para os sistemas com estrutura tipo perovskita, baseados em PZT e PLZT (SOUZA FILHO, 2002; ROUQUETTE, 2004). Os resultados obtidos das análises são mostrados na Figura 19, onde os dados experimentais são representados por símbolos, enquanto o

ajuste dos espectros medidos é representado por linhas sólidas vermelhas. As linhas tracejadas verdes representam a curva ajustada decomposta em componentes Lorentzianas individuais.

Figura 19: Espectros Raman após o ajuste pelo método CMCD.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Os resultados obtidos revelaram até 20 modos Raman-ativos, correspondentes com as fases romboédrica ($R3c$), ortorrômbica ($Pba2$) e tetragonal ($P4mm$), em concordância com resultados teóricos reportados na literatura para os sistemas PZT e PLZT (BUIXADERAS, 2011; EL-HARRAD, 2002; SAMANTA, 2017). Como pode ser observado, os espectros evoluem continuamente com o aumento no conteúdo de Sn, refletindo a supressão gradual da distorção ferroelétrica romboédrica e a estabilização de distorções antiferroelétricas com simetrias ortorrômbica/tetragonal, resultado este que é consistente com os resultados previamente observados por DRX.

Embora uma perovskita cúbica ideal não possua modos Raman inativos, perovskitas complexas à base de Pb (incluindo compostos baseados em PZT) geralmente exibem, à temperatura ambiente, características Raman com bandas alargadas devido à desordem química local, formação de nano-regiões polares e/ou distorções por inclinação octaédrica (VIEHLAND, 1996; KNUDSEN, 2003; XUNHU, 1995). Consequentemente, os espectros mostrados na Figura 18 para as amostras de PBLZST- x investigadas foram analisados separando a resposta vibracional em três regiões espectrais: (I) baixos números de onda ($< 100 \text{ cm}^{-1}$), que são comumente dominados por vibrações externas da rede e movimentos antiferrodistortivos (AFD); (II) números de onda intermediários ($\sim 100\text{--}450 \text{ cm}^{-1}$), principalmente associados à flexão O-B-O e vibrações mistas dos sítios A e B; e (III) altos números de onda ($\sim 450\text{--}800 \text{ cm}^{-1}$), que estão correlacionados com os modos de estiramento/óptico longitudinal (LO) das unidades BO_6 (BUIXADERAS, 2008; RANDALL, 2021; OSADA, 2005). As posições das bandas Raman (em termos de número de onda, k) e as atribuições dos modos vibracionais (MV), extraídas da análise do método de Buixaderas, estão resumidas nas Tabelas 4–6, e sua dependência com a composição (x) é mostrada na Figura 20. A indexação dos MV foi realizada de acordo com os reportados anteriormente na literatura para as fases romboédrica (R), ortorrômbica (O) e tetragonal (T) (BUIXADERAS, 2008; BUIXADERAS, 2015; SOUZA FILHO, 2002; OSADA, 2005; RANDALL, 2021; ROUQUETTE, 2004).

Tabela 4: Número de onda (k) e modos de vibração (MV) das bandas Raman, para as composições PBLZST-0 e PBLZST-15.

Modes	PBLZST-0 (R3c)		PBLZST-15 (R3c + Pba2)	
	k (cm ⁻¹)	MV	k (cm ⁻¹)	MV
M₁	60,3	E(TO ₁)	60,7	A ₁ +B ₁ +(B ₂) _O
M₂	78,9	AFD	78,6	
M₃	—	—	—	—
M₄	139,5	A ₁ (TO ₁)	132,1	A ₁ (TO ₂),E(TO ₁ ,TO ₂ ,LO ₁) _O
M₅	234,8	E(TO ₂)	243	A ₁ (TO ₁) _O
M₆	290,1	B ₁	282,8	(B ₁) _R ,[B ₁ ,E(LO ₂ ,TO ₃)] _O
M₇	347,8	A ₁ (TO ₂)	347,5	A ₁ (TO ₂) _R
M₈	425,7	E(LO ₂)	423,8	E(LO ₂) _R
M₉	—	—	—	—
M₁₀	—	—	—	—
M₁₁	—	—	—	—
M₁₂	537,7	E(LO ₃)	540,5	A ₁ (TO ₃) _O
M₁₃	585,4	A ₁ (TO ₃)	589,1	A ₁ (TO ₃) _R
M₁₄	640,6	—	—	—
M₁₅	676,5	E(LO ₃)	—	—
M₁₆	710,1	-	712,5	A ₁ (LO ₃),E(LO ₄) _O
M₁₇	727,7	A ₁ (LO ₃)	736,5	A ₁ (LO ₃) _R
M₁₈	—	—	749,6	—
M₁₉	—	—	—	—
M₂₀	—	—	—	—

Fonte: Adaptado de BUIXADERAS, 2011; BUIXADERAS, 2011; EL-HARRAD, 2002; SAMANTA, 2017.

Tabela 5: Número de onda (k) e modos de vibração (MV) das bandas Raman, para as composições PBLZST-20 e PBLZST-25.

Modes	PBLZST-20 ($Pba2$)		PBLZST-25 ($Pba2+ P4mm$)	
	k (cm^{-1})	MV	k (cm^{-1})	MV
M₁	59,9	$A_1+B_1+B_2$	59,8	$(A_1+B_1+B_2)_o$
M₂	76,4		78,1	$E(\text{TO}_1)_T$
M₃	114,9	—	—	—
M₄	135,7	$A_1(\text{TO}_2), E(\text{TO}_1, \text{TO}_2, \text{LO}_1)$	130,4	$A_1(\text{TO}_1)_T$
M₅	240,3	$A_1(\text{TO}_1)$	236,7	$E(\text{TO}_2)_T$
M₆	285,3	$B_1, E(\text{LO}_2, \text{TO}_3)$	277,3	$[B_1, E(\text{LO}_2, \text{TO}_3)]_o$
M₇	350	$A_1(\text{TO}_2)$	345,1	$A_1(\text{TO}_2)_o, A_1(\text{TO}_2)_T$
M₈	425,5	$A_1(\text{LO}_2)$	419,8	$A_1(\text{LO}_2)_o$
M₉	476,5	$A_1(\text{LO}_3), E(\text{LO}_3, \text{TO}_4)$	—	—
M₁₀	510,9	$A_1+B_1+B_2$	—	—
M₁₁	516,9	$A_1(\text{TO}_3)$	—	—
M₁₂	540,9	$A_1(\text{TO}_3)$	548,3	$E(\text{TO}_4)_T$
M₁₃	577,9	—	—	—
M₁₄	—	—	—	—
M₁₅	—	—	—	—
M₁₆	714,5	$A_1(\text{LO}_3), E(\text{LO}_4)$	—	—
M₁₇	—	—	729,7	—
M₁₈	—	—	—	—
M₁₉	—	—	—	—
M₂₀	—	—	—	—

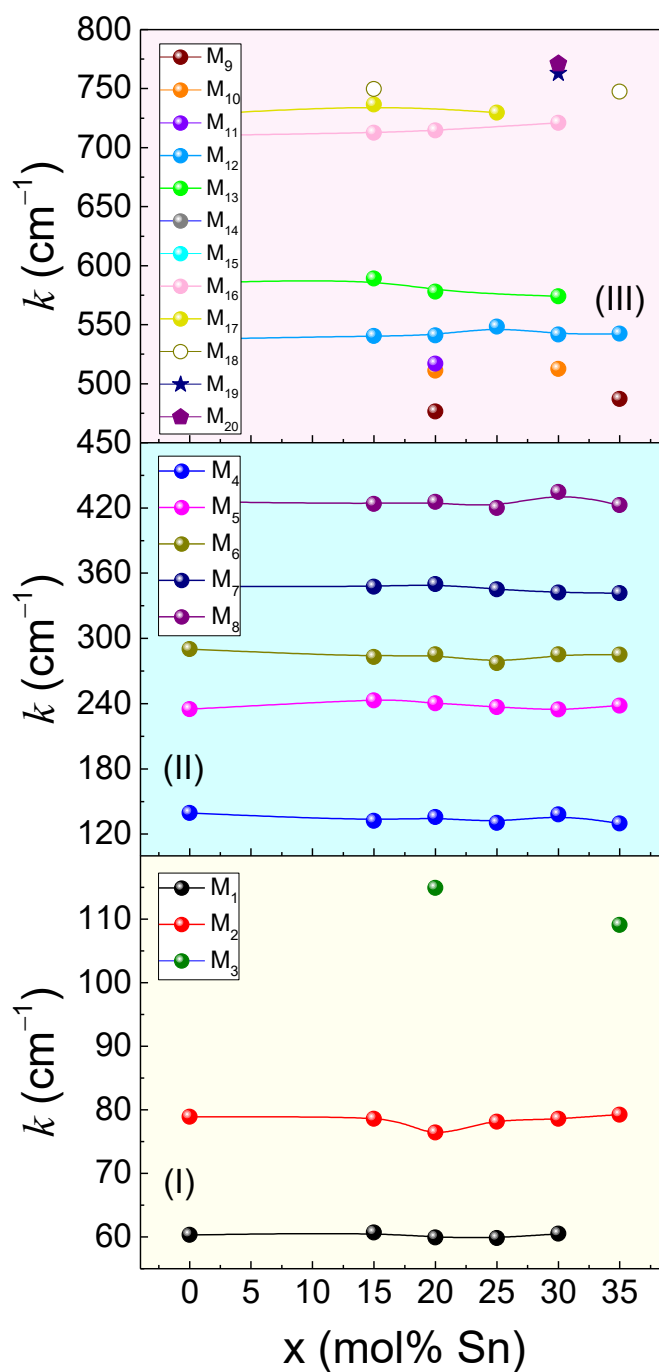
Fonte: Adaptado de BUIXADERAS, 2011; BUIXADERAS, 2011; EL-HARRAD, 2002; SAMANTA, 2017.

Tabela 6: Número de onda (k) e modos de vibração (MV) das bandas Raman, para as composições PBLZST-30 e PBLZST-35.

Modes	PBLZST-30 (Pba2+ P4mm)		PBLZST-35 (P4mm)	
	k (cm ⁻¹)	MV	k (cm ⁻¹)	MV
M₁	60,5	(A ₁ +B ₁ +B ₂) _o	—	—
M₂	78,6	E(TO ₁) _T	79,2	E(TO ₁)
M₃	—	—	109,1	E(LO ₁)
M₄	138	A ₁ (TO ₁) _T	129,9	A ₁ (TO ₁)
M₅	234,6	E(TO ₂) _T	238,2	E(TO ₂)
M₆	285,3	[B ₁ ,E(LO ₂ ,TO ₃)] _o	285,1	E(LO ₂),E(TO ₂),B ₁
M₇	342,1	A ₁ (TO ₂) _T	341,6	A ₁ (TO ₂)
M₈	434,6	A ₁ (LO ₂) _o	422,6	E(LO ₃)
M₉	—	—	487	A ₁ (LO ₂)
M₁₀	512,4	(A ₁ +B ₁ +B ₂) _o	—	—
M₁₁	—	—	—	—
M₁₂	541,6	A ₁ (TO ₃) _o ,E(TO ₄) _T	542,3	E(TO ₄)
M₁₃	573,9	—	—	—
M₁₄	—	—	—	—
M₁₅	—	—	—	—
M₁₆	721	[A ₁ (LO ₃),E(LO ₄)] _o	—	—
M₁₇	—	—	—	—
M₁₈	—	—	747,3	E(LO ₄)
M₁₉	762,9	—	—	—
M₂₀	771	—	—	—

Fonte: Adaptado de BUIXADERAS, 2011; BUIXADERAS, 2011; EL-HARRAD, 2002; SAMANTA, 2017.

Figura 20: Dependência do número de onda (k) com a composição (x), extraídos da Figura 19 e Tabelas 4–6.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Região I (baixos números de onda): modos Raman externos e inclinações AFD

As bandas Raman de baixos número de onda, centradas em torno de 60 cm^{-1} (M_1) e na região de 76–79 cm^{-1} (M_2), são tipicamente atribuídas às vibrações externas

envolvendo cátions do sítio A (Pb/Ba/La) com as cadeias de oxigênio e/ou inclinações/rotações dos octaedros BO_6 . Para a composição PBLZST-0, o modo M_1 está localizado em torno de $60,3 \text{ cm}^{-1}$, sendo atribuído a uma vibração do tipo $E(\text{TO}_1)$, enquanto este mesmo modo M_1 é observado em torno de $60,7 \text{ cm}^{-1}$ (indexado como contribuições do tipo $A_1+B_1+B_2$ relacionadas à simetria ortorrômbica) para a amostra PBLZST-15. Este ligeiro aumento é consistente com a contração da célula unitária inferida a partir dos resultados de DRX à medida que o íon de Sn^{4+} é incorporado na estrutura perovskita ABO_3 , o que aumenta a força restauradora para vibrações translações (e ou inclinações) coletivas. Para conteúdos mais altos de Sn, no entanto, o modo M_1 permanece próximo a 60 cm^{-1} , reforçando que esta característica persiste ao longo da série composicional analisada e é fundamentalmente governada pela rigidez global da estrutura perovskita, ao invés de ser atribuído à simetria de longo alcance (HU, 2023). Este tipo de vibrações observadas para baixos números de onda, relacionadas ao Pb, bem como dinâmicas de inclinação octaédrica similares, foram também reportadas para cerâmicas de PbZrO_3 e outros sistemas com estrutura perovskitas à base de Pb (HLINKA, 2014).

Continuando nesta mesma região espectral, observa-se que o modo M_2 mostra uma evolução mais interessante. Para a composição PBLZST-0 pura, por exemplo, o modo M_2 , atribuído a uma vibração do tipo AFD, é observado em torno de $78,9 \text{ cm}^{-1}$, o que é consistente com a presença da inclinação octaédrica em estruturas perovskitas com simetria romboédrica (com grupo espacial $R3c$). Com a inclusão do cátion Sn na estrutura PBLZT, no entanto, este modo M_2 permanece próximo a 78 cm^{-1} , mas sua atribuição reflete uma mudança para simetrias permitidas do tipo A_1/B (como pode ser claramente observado nas Tabelas 2-4). Este resultado reflete uma mudança no padrão de inclinação octaédrica à medida que a estrutura média transita em direção à fase antiferroelétrica (com grupo espacial $Pba2$). Já para a composição PBLZST-20, a banda M_2 aparece em torno de $76,4 \text{ cm}^{-1}$, enquanto para as composições PBLZST-25, PBLZST-30 e PBLZST-35 está localizada em $78,1$, $78,6$ e $79,24 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente. Este comportamento observado para $x \geq 0,25$ sugere que a contração da cadeia B-O, induzida pelo Sn (como evidenciado por DRX), predomina sobre a massa efetiva para esta vibração coletiva, levando às vibrações relacionadas à inclinação octaédrica mais rígidas para composições mais ricas em Sn. Estas mudanças observadas nos modos Raman para a região de baixos números de onda são coerentes com a evolução da simetria estrutural observada, e discutida,

anteriormente pelos resultados de DRX, uma vez que inclinações antiferrodistortivas (AFD) e deslocamentos antipolares são as principais características estruturais de sistemas antiferroelétricos baseados em PLZT (com grupos espaciais $P6_{32}$ e $P4mm$) (BUIXADERAS, 2011; HLINKA, 2014; HU, 2023).

Região II (números de onda intermediários): flexão octaédrica e vibrações cátion–oxigênio

Na região de números de onda intermediários, a aparição de vários modos Raman (M_4 – M_8) refletem a modificação progressiva dos octaedros BO_6 e os padrões de deslocamento dos sítios A/B da estrutura perovskita ABO_3 . A banda M_4 , observada no intervalo de 130 – 140 cm^{-1} , é comumente associada a modos do tipo $A_1(TO_1)$, que envolvem frequentemente vibrações do sítio B ao longo do eixo polar e/ou flexões octaédricas acopladas (SOUZA FILHO, 2002; ROUQUETTE, 2004). Para a amostra PBLZST–0, este modo M_4 está localizado em $139,5\text{ cm}^{-1}$ e se desloca para baixos números de onda até $130,4\text{ cm}^{-1}$ para a composição PBLZST–25, na medida em que aumenta o conteúdo de Sn. Uma redução similar no número de onda correspondente ao modo M_4 é observada a partir da composição PBLZST–30, com fases mistas $P6_{32}+P4mm$ ($\sim 138\text{ cm}^{-1}$), para a composição PBLZST–35 com única fase $P4mm$ ($\sim 129,9\text{ cm}^{-1}$). Este “amolecimento” geral observado no modo M_4 com o aumento do conteúdo de Sn sugere que a constante de força local, associada com a vibração do sítio B, é reduzida, o que é consistente com uma desestabilização progressiva do descentramento (off-centering) ferroelétrico de longo alcance (com fase $R3c$ dominante) e uma transição em direção a distorções antipolares/antiferroelétricas (com predomínio das fases $P6_{32}$ e $P4mm$). Ou seja, a incorporação do cátion Sn tende a suprimir o comportamento “suave” (soft) do tipo ferroelétrico do modo A_1 , pela modificação na vizinhança da ligação B–O local e do padrão de inclinação octaédrica. Por outro lado, o modo M_5 , observado na faixa de 234 – 243 cm^{-1} , é atribuído às vibrações do tipo $E(TO_2)$ ou $A_1(TO_1)$, que são geralmente sensíveis à flexão do octaedro BO_6 e às interações do sítio A com o oxigênio (A–O). É interessante notar que este modo M_5 mostra uma evolução não-monotônica, refletindo a competição entre os efeitos de massa efetiva e rigidez da ligação, bem como a presença de coexistência de fases. Observa-se, por exemplo, que na medida em que o conteúdo de Sn aumenta de PBLZST–0 para PBLZST–15, o modo M_5 se desloca de $234,8\text{ cm}^{-1}$ para 243 cm^{-1} , sugerindo o “endurecimento”, ou aumento da rigidez (provavelmente

causado pelo encurtamento das ligações e por tensões locais) (HU, 2023). Para a amostra PBLZST–20, no entanto, o modo M_5 foi observado em torno de $240,3 \text{ cm}^{-1}$ e depois diminui para a composição PBLZST–25 ($\sim 236,7 \text{ cm}^{-1}$) com mistura de fases. Ao aumentar o conteúdo de Sn, o modo M_5 foi observado em torno de $234,6 \text{ cm}^{-1}$, para a amostra PBLZST–30, e aumenta novamente para $238,2 \text{ cm}^{-1}$ (para a composição PBLZST–35). Este comportamento anômalo pode ser entendido considerando que: (i) as composições com mistura de fases ($x = 0,15; 0,25$ e $0,30$) possuem assinaturas de sobreposição de bandas vibracionais com diferentes padrões de simetria (distorção), e (ii) a substituição do íon Zr ($91,2 \text{ g/mol}$) pelo íon Sn mais pesado ($118,7 \text{ g/mol}$) tende a “amolecer” estes modos, ou seja, promover a diminuição do número de onda, com participação significativa dos cátions do sítio B, enquanto a distância reduzida (contração da rede) da ligação B–O tende a “endurecer”, ou seja, promover o aumento do número de onda, os modos dominados por vibrações de flexão/estiramento de oxigênio. Portanto, a coexistência destes fatores competitivos naturalmente produz os deslocamentos não monotônicos observados para o modo M_5 .

Por sua vez, os modos M_6 e M_7 (observados nos intervalos de $277\text{--}290 \text{ cm}^{-1}$ e $342\text{--}350 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente) são tipicamente atribuídos a vibrações tipo B_1 e/ou vibrações acopladas do tipo $E(\text{LO}_2, \text{TO}_3)$ e $A_1(\text{TO}_2)$, que são sensíveis à flexão octaédrica bem como à anisotropia da rede cristalina da estrutura perovskita (SOUZA FILHO, 2002). A banda M_6 (atribuída ao modo B_1) observada em torno de $290,1 \text{ cm}^{-1}$ para a composição PBLZST–0, se desloca para valores inferiores de números de onda após introduzir o cátion Sn para a concentração $x = 0,15$ ($282,8 \text{ cm}^{-1}$), e similarmente diminui de $285,3 \text{ cm}^{-1}$ (PBLZST–20) para $277,3 \text{ cm}^{-1}$ (PBLZST–25). Esta diminuição sistemática observada para concentrações baixas a intermediárias de Sn é consistente com o aumento da massa efetiva no sítio B e com o surgimento de distorções antiferroelétricas que redistribuem a tensão local e os ângulos de inclinação do octaedro BO_6 , respectivamente (HU, 2023). Para as composições mais ricas em Sn, no entanto, esta banda M_6 torna-se quase independente da concentração do dopante, variando de $285,3 \text{ cm}^{-1}$ para $285,07 \text{ cm}^{-1}$ para as composições PBLZST–30 e PBLZST–35, respectivamente, indicando que uma vez que a estrutura tipo AFE tetragonal é estabilizada, as dinâmicas de flexão local atingem um novo estado de equilíbrio (SOUZA FILHO, 2002). A banda M_7 permanece variando em torno de 345 cm^{-1} , mostrando uma diminuição global de $347,8 \text{ cm}^{-1}$ (PBLZST–0) para $341,6 \text{ cm}^{-1}$

(PBLZST–35). Esta variação observada no modo M_7 sugere que esta vibração é controlada principalmente pela geometria da estrutura de oxigênio, ao invés de estar associada com a composição química específica do cátion do sítio B, embora um “amolecimento” ainda seja esperado devido à substituição do Zr (menos pesado) pelo Sn (mais pesado), bem como devido à mudança no padrão de inclinação dos octaedros.

Por fim, a banda M_8 , detectada na região de $420\text{--}435\text{ cm}^{-1}$, que está atribuída às vibrações do tipo $E(\text{LO}_2)/A_1(\text{LO}_2)$, mostra uma das assinaturas mais claras da evolução estrutural com a concentração do dopante. Conforme observado nas Tabelas 2–4, para concentrações de Sn até $x = 0,25$, o modo M_8 se desloca gradualmente de $425,7\text{ cm}^{-1}$ (PBLZST–0) para $423,8\text{ cm}^{-1}$ (PBLZST–15), aumenta ligeiramente para $425,5\text{ cm}^{-1}$ (PBLZST–20), e então diminui novamente para $419,8\text{ cm}^{-1}$ (PBLZST–25). Já na composição PBLZST–30, que possui mistura de fases, esta banda M_8 é observada em torno de $434,6\text{ cm}^{-1}$, mostrando um aumento significativo, enquanto para a amostra PBLZST–35 que mostra uma única fase (simetria tetragonal, $P4mm$) o modo M_8 cai novamente para $422,6\text{ cm}^{-1}$. Esta mudança abrupta observada no valor do número de onda para o modo M_8 entre $x = 0,30$ e $0,35$ é coerente com os resultados de DRX previamente discutidos, confirmando que a composição PBLZST–35 é monofásica, enquanto a amostra PBLZST–30 ainda retém uma fração significativa da fase antiferroelétrica ortorrômbica ($Pba2$) com mistura de fases. Uma vez que as vibrações relacionadas aos modos LO_2 são fortemente afetadas pela anisotropia e ordenamento de longo alcance da estrutura cristalina (SOUZA FILHO, 2002; ROUQUETTE, 2004), o desaparecimento da contribuição ortorrômbica ($Pba2$) para a composição com maior conteúdo de Sn ($x = 0,35$) pode explicar plausivelmente não só o deslocamento observado para composição PBLZST–35, mas também a evolução observada no padrão de variação deste modo M_8 .

Região III (números de onda altos): estiramento interno do BO_6

A região de mais altos números de onda ($> 450\text{ cm}^{-1}$) é basicamente dominada por vibrações de estiramento interno dos octaedros de oxigênio (BO_6) sendo, portanto, particularmente sensível aos comprimentos e covalência das ligações B–O (BUIXADERAS, 2011; PELÁIZ-BARRANCO, 2016). Nesta região espectral, para o sistema PBLZST estudado os modos mais persistentes são os modos M_{12} e M_{13} (observados nos intervalos $537\text{--}548\text{ cm}^{-1}$ e $574\text{--}589\text{ cm}^{-1}$, respectivamente), que são

tipicamente atribuídos às vibrações de estiramento de oxigênio do tipo $A_1(\text{TO}_3)$ e/ou $E(\text{TO}_4)$ (PELÁIZ-BARRANCO, 2016). Estes modos tipicamente “endurecem” (isto é, exibem deslocamentos para números de onda mais altos) após a incorporação de Sn, em concordância com a contração média da rede observada por DRX. Por exemplo, o modo M_{12} se desloca de $537,7 \text{ cm}^{-1}$ (PBLZST-0) para $540,5 \text{ cm}^{-1}$ (PBLZST-15), permanece próximo a $540,9 \text{ cm}^{-1}$ na amostra PBLZST-20, e se desloca para maiores valores até $548,3 \text{ cm}^{-1}$ para a composição PBLZST-25 que possui mistura de fases. Para as composições PBLZST-30 e PBLZST-35, no entanto, o modo M_{12} aparece em torno de $541,6$ e $542,3 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente. Similarmente, o modo M_{13} se desloca de $585,4 \text{ cm}^{-1}$ (PBLZST-0) para $589,1 \text{ cm}^{-1}$ (PBLZST-15), mostrando um aumento no número de onda. Esta tendência observada em direção a números de onda mais altos para os modos de estiramento de oxigênio indica um aumento das constantes de força efetivas das ligações B–O, o que é esperado quando o cátion Sn^{4+} , com menor raio iônico, substitui o íon Zr^{4+} , reduzindo, portanto, a distância média das ligações B–O.

Na região de números de onda mais altos, aparecem bandas Raman adicionais (M_{16} a M_{20}), que mudam marcadamente suas posições com a concentração de Sn, refletindo o desdobramento (splitting) dependente da simetria dos modos do tipo LO_3/LO_4 , bem como aparição de efeitos de desordem local (PELÁIZ-BARRANCO, 2016). Por exemplo, na amostra PBLZST-0 é observada uma banda fraca em torno de $710,1 \text{ cm}^{-1}$ (M_{16}), enquanto para a composição PBLZST-15 esta banda é claramente observada em torno de $712,5 \text{ cm}^{-1}$, sendo atribuída à vibração do tipo $A_1(\text{LO}_3), E(\text{LO}_4)$. Já para a amostra PBLZST-20, a banda M_{16} está localizada em torno de $714,5 \text{ cm}^{-1}$ com atribuição similar, indicando um “endurecimento” gradual deste modo Raman com o aumento no conteúdo de Sn. O modo M_{17} também se desloca para números de onda mais altos com o aumento na concentração de Sn, variando de $727,7 \text{ cm}^{-1}$ (PBLZST-0) a $736,5 \text{ cm}^{-1}$ (PBLZST-15). Tal tendência é consistente com o fortalecimento estrutural das vibrações de estiramento das unidades de BO_6 devido à contração da rede cristalina, concomitante com a estabilização aumentada das distorções antiferroelétricas. No entanto, para amostras mais ricas em Sn, surgem novas características vibracionais. Isto é, a composição PBLZST-35 exibe uma banda em torno de $747,3 \text{ cm}^{-1}$ (M_{18}), atribuída ao modo $E(\text{LO}_4)$, enquanto a amostra PBLZST-30 exibe modos adicionais para maiores números de onda em torno de $762,9$ e 771 cm^{-1} (M_{19} e M_{20} , respectivamente). Estes modos de mais altos números

de onda são típicos de um aumento na anisotropia cristalina e do desdobramento dos modos LO–TO em perovskitas distorcidas, e são frequentemente intensificados em redes cristalinas locais com simetria tetragonal (BUIXADERAS, 2011; PELÁIZ-BARRANCO, 2016). Tanto o aparecimento, como a intensificação destes modos para composições com alto teor de Sn, portanto, confirmam os resultados prévios obtidos por DRX, em que a estrutura evolui para uma fase AFE tetragonal em $x = 0,35$, e que para $x = 0,30$ o sistema permanece em um regime de mistura de fases (ortorrômbico/tetragonal), onde coexistem múltiplas redes cristalinas locais com diferentes simetrias.

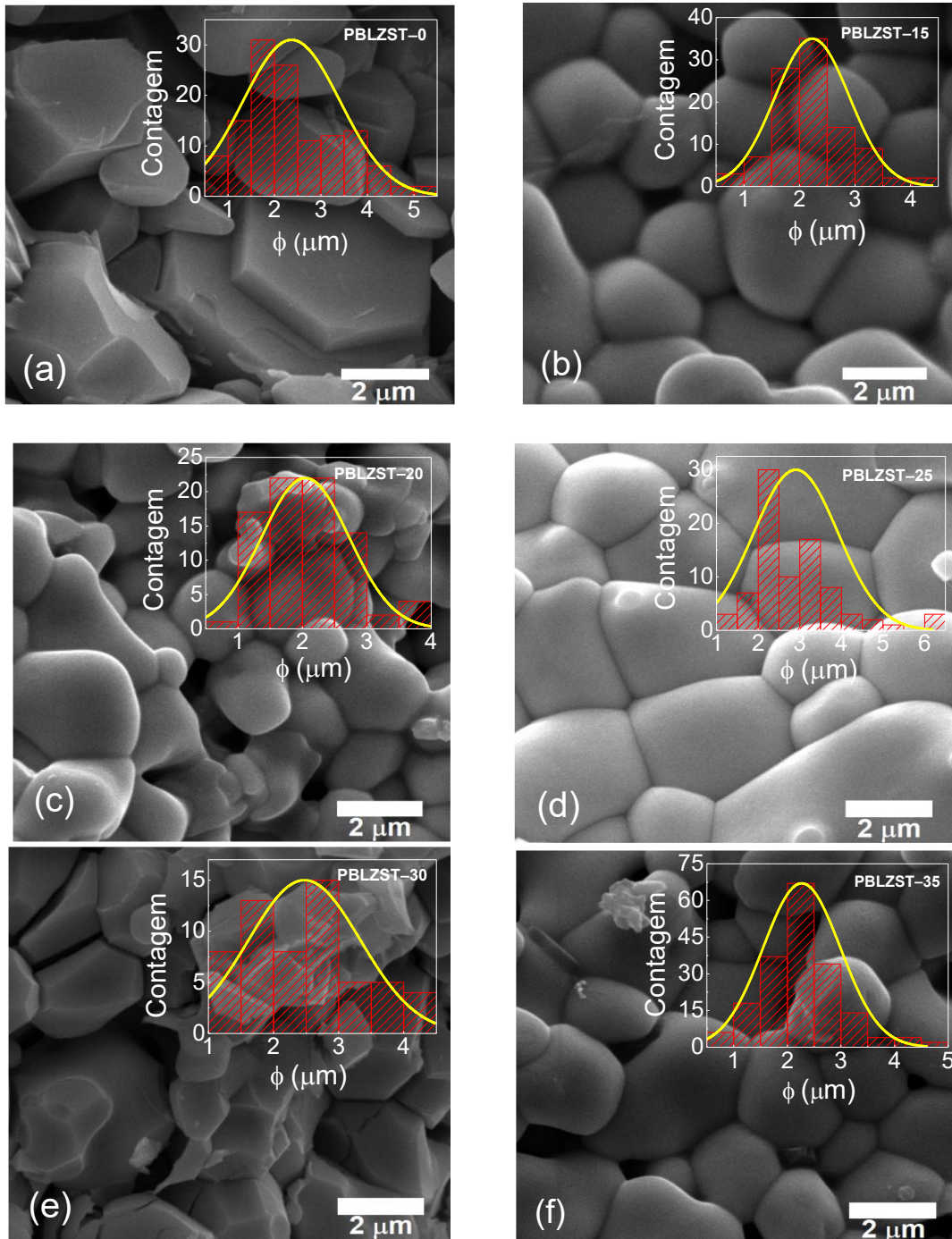
Como pode ser observado, os resultados, tanto por DRX como por espectroscopia Raman, fornecem uma descrição bem consistente da evolução das propriedades estruturais em função do conteúdo de Sn para as composições de PBLZST– x analisadas. A composição PBLZST–0, que revelou a presença da fase ferroelétrica romboédrica ($R3c$), mostra assinaturas de características vibracionais Raman, que são consistentes com a inclinação octaédrica (modo AFD próximo a 79 cm^{-1}) e vibrações características de frequências intermediárias (região II), refletindo uma rede perovskita distorcida, mas muito bem ordenada. Ao introduzir o Sn (para $x = 0,15$), a coexistência de fases detectada por DRX ($R3c + Pba2$) é confirmada também na resposta vibracional pelo aparecimento de contribuições tipo ortorrômbicas, e por deslocamentos e desdobramentos pronunciados em várias bandas (por exemplo, no modo M_4 e nos modos LO de altos números de onda), indicando uma distribuição heterogênea das distorções locais. Para $x = 0,20$, os resultados de DRX indicam uma única fase AFE ortorrômbica ($Pba2$), e o espectro Raman correspondentemente mostra um conjunto mais uniforme de bandas com atribuições tipo A_1/B bem definidas. À medida que o conteúdo de Sn aumenta (para $x = 0,25$ – $0,30$), os resultados de DRX revelam a coexistência de fases antiferroelétricas com simetrias ortorrômbica ($Pba2$) e tetragonal ($P4mm$), enquanto os espectros Raman mostram efeitos de sobreposição e deslocamentos não monotônicos dos modos, que são características típicas de sistemas com coexistência de fases. Finalmente, a composição com $x = 0,35$ revelou uma fase tetragonal ($P4mm$) pura por DRX, enquanto as características vibracionais obtidas são simplificadas em termos de atribuições de simetria, mostrando fônons típicos tetragonais do tipo E/A_1 (por exemplo, $E(LO_1)$ em $109,1\text{ cm}^{-1}$ e $E(TO_4)$ em $542,3\text{ cm}^{-1}$).

Portanto, os resultados obtidos a partir da espectroscopia Raman validam de forma satisfatória a modificação progressiva dos octaedros BO_6 e da dinâmica da rede à medida que o íon Sn substitui o cátion Zr no sítio B da estrutura perovskita, reforçando que a transição $\text{FE} \rightarrow \text{AFE}$ inferida por DRX é acompanhada por uma redistribuição sistemática das características vibracionais relacionadas com a inclinação e estiramento dos octaedros para as concentrações de Sn^{4+} analisadas. Estas características estruturais observadas confirmam o potencial das cerâmicas de PBLZST- x investigadas. Futuras aplicações onde as propriedades multifuncionais (comportamento ferroelétrico, dielétrico e armazenamento de energia) podem ser melhor exploradas e que, de fato, serão discutidas nas próximas seções.

4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A investigação da microestrutura das amostras, com foco no tamanho de grão, morfologia e presença de fase líquida, foi conduzida por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) nas cerâmicas estudadas. As micrografias obtidas são mostradas na Figura 21, juntamente com seus histogramas representativos da distribuição de tamanho médio dos grãos para as composições analisadas. Os resultados revelaram microestruturas altamente densas (com baixo nível de porosidade) e homogêneas para todas as amostras PBLZST- x analisadas, com grãos bem desenvolvidos e distribuições uniformes de tamanho de grão, indicando que a inclusão do cátion Sn não induz fases segregadas adicionais, nem crescimento anômalo do grão, para as composições estudadas.

Figura 21: Imagens de MEV obtidas para as cerâmicas de PBLZST- x estudadas. As distribuições do tamanho de grão são apresentadas nas figuras inseridas para cada composição.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Os valores obtidos para o tamanho médio de grão (ϕ), que foram estimados usando o método de interceptação linear implementado no software ImageJ

(SCHNEIDER, 2012), são reportados na Tabela 7, e a dependência de ϕ em função da concentração (x) é mostrada na Figura 22. Como pode ser observado, os valores estimados de tamanho de grão se enquadram dentro de um estreito intervalo em escala micrométrica ($\sim 2,0\text{--}2,9\ \mu\text{m}$), confirmando que todas as composições exibem respostas similares às condições de sinterização utilizadas e uniformidade microestrutural.

Tabela 7: Valores de tamanho médio de grão obtidos para as cerâmicas de PBLZST- x analisadas, determinados usando o método de interceptação linear, a partir do software ImageJ (SCHNEIDER, 2012).

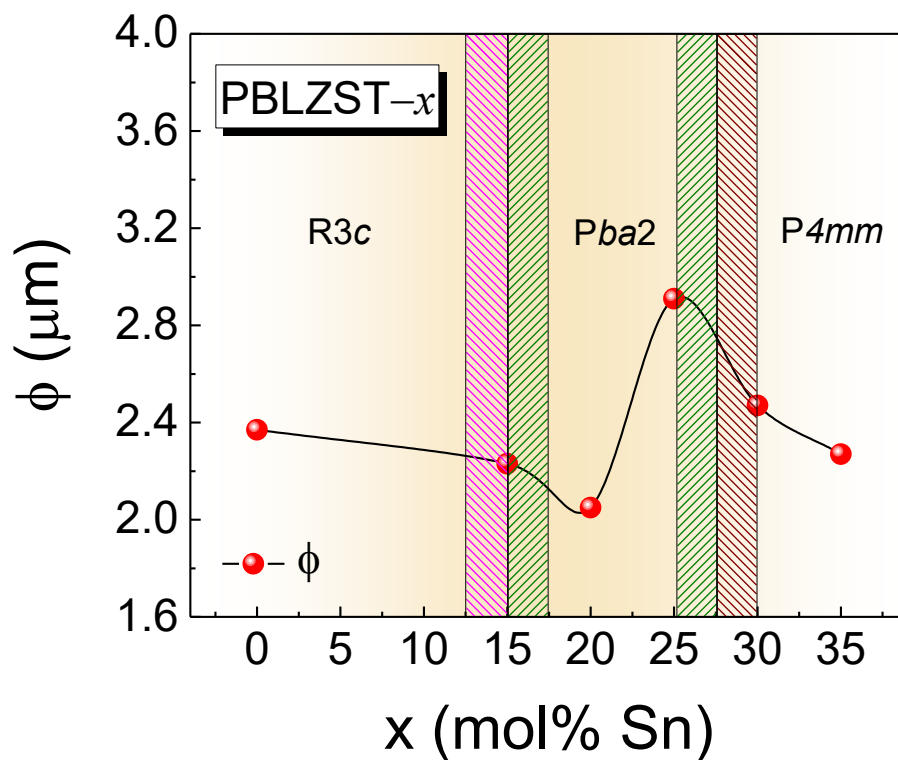
Amostras	$\phi\ (\mu\text{m})$
PBLZT-0	2,3(7)
PBLZST-15	2,2(3)
PBLZST-20	2,0(5)
PBLZST-25	2,9(1)
PBLZST-30	2,4(7)
PBLZST-35	2,2(7)

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Em particular, a composição PBLZST-0 apresentou um tamanho médio de grão em torno de $2,4\ \mu\text{m}$, que por sua vez diminui ligeiramente para $2,0\ \mu\text{m}$ (PBLZST-20). Esta tendência inicial, bem observada em ϕ para baixo conteúdo de Sn, pode ser associada com o aumento da desordem química no sítio B (mistura Zr/Sn) e aos campos de deformação associados, que podem reduzir a mobilidade do contorno de grão e retardar o crescimento dos grãos (WANG, 2007; ZHANG, 2014). Resultados similares enquanto à morfologia bem como a variações similares no tamanho de grão em função da concentração do dopante foram reportadas na literatura para cerâmicas à base de Pb modificadas com Sn, onde a adição de Sn^{4+} no sítio B modifica o transporte de massa e a mobilidade do contorno de grão durante o processo de densificação (WANG, 2007; ZHANG, 2014; CHOI, 2022; BRZEZIŃSKA, 2024). Em óxidos com estrutura do tipo perovskita, outros mecanismos que envolvem a segregação de defeitos pontuais, bem como impurezas relacionadas aos dopantes

nos contornos de grão, podem também dificultar a migração do contorno através de um efeito de arraste, promovendo assim microestruturas com grãos menores e mais uniformes (ZÄHLER, 2023). Tal comportamento é também consistente com a instabilidade estrutural observada a partir das propriedades estruturais (por DRX e Raman) para baixas concentrações de Sn (incluindo a coexistência de fases), bem como com o surgimento de modos Raman adicionais e alargamentos das bandas relacionados à desordem composicional local.

Figura 22: Dependência do tamanho médio do grão (ϕ) com a composição (x) para as cerâmicas de PBLZST- x estudadas. As fases ferroelétrica e antiferroelétrica, previamente detectadas com as diferentes simetrias estruturais ($R3c$, $Pba2$ e $P4mm$), são também identificadas.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

No entanto, observa-se um aumento notável em ϕ para maiores concentrações de Sn ($x \geq 0.25$), mostrando a composição PBLZST-25 um valor de tamanho de grão em torno de 2,9 μm , seguido por uma redução para 2,3 μm para a amostra PBLZST-35. Este aumento súbito em ϕ de PBLZST-20 para PBLZST-25 coincide justamente com a faixa composicional onde os resultados de DRX indicam um aumento na

instabilidade estrutural (isto é, um regime de transição de fases entre o estado FE romboédrico e o estado AFE tetragonal). Nesta região de transição FE→AFE, a redução da barreira de anisotropia efetiva necessária para promover o movimento do contorno dos grãos, e/ou mudanças adicionais no estado de equilíbrio dos defeitos, podem contribuir para o aumento na taxa de crescimento do grão, promovendo a formação de grãos maiores. Resultados similares foram também reportados na literatura em cerâmicas de PLZST, onde a adição do cátion Sn^{4+} promove a estabilização da ordem antiferroelétrica e, portanto, modifica a configuração energética da estrutura perovskita (DAN, 2018). Do ponto de vista do processamento de amostras cerâmicas, por exemplo, estas composições poderiam apresentar uma mobilidade ligeiramente maior no contorno do grão durante a sinterização (KINGERY, 1960), possibilitando assim um aumento moderado no tamanho do grão, preservando ainda distribuições uniformes no tamanho dos grãos (YURKOV, 1997). Por outro lado, a subsequente diminuição observada no tamanho de grão da composição PBLZST–25 para a amostra PBLZST–35 sugere que a estabilização da estrutura AFE tetragonal não promove maior alargamento dos grãos; ao contrário, a combinação dos efeitos de uma contração mais forte da rede (evidenciada pelo deslocamento sistemático do pico de DRX em direção a valores de 2θ mais altos) e a formação de uma cadeia de octaedros BO_6 cada vez mais rígida (confirmada pelo “endurecimento” das bandas Raman relacionadas ao modo de estiramento) está em concordância com a redução do mecanismo de transporte por difusão e/ou uma menor cinética de crescimento dos grãos para altas concentrações de Sn. A variação não monotônica observada em ϕ com o aumento do conteúdo de Sn, para composições intermediárias, pode ser, portanto, atribuída à correlação entre a substituição do sítio B (desordem química/deformação), coexistência de fases na região próxima à transição FE→AFE, bem como à contração da célula unitária evidenciada pelos resultados de DRX e confirmada por espectroscopia Raman. As características microestruturais observadas nas composições de PBLZST–x investigadas confirmam, portanto, que as tendências estruturais extraídas das análises de DRX e Raman são intrínsecas à evolução das fases presentes, promovida pelo aumento do conteúdo de Sn, ao invés de serem dominadas por efeitos microestruturais extrínsecos adicionais (não desejados).

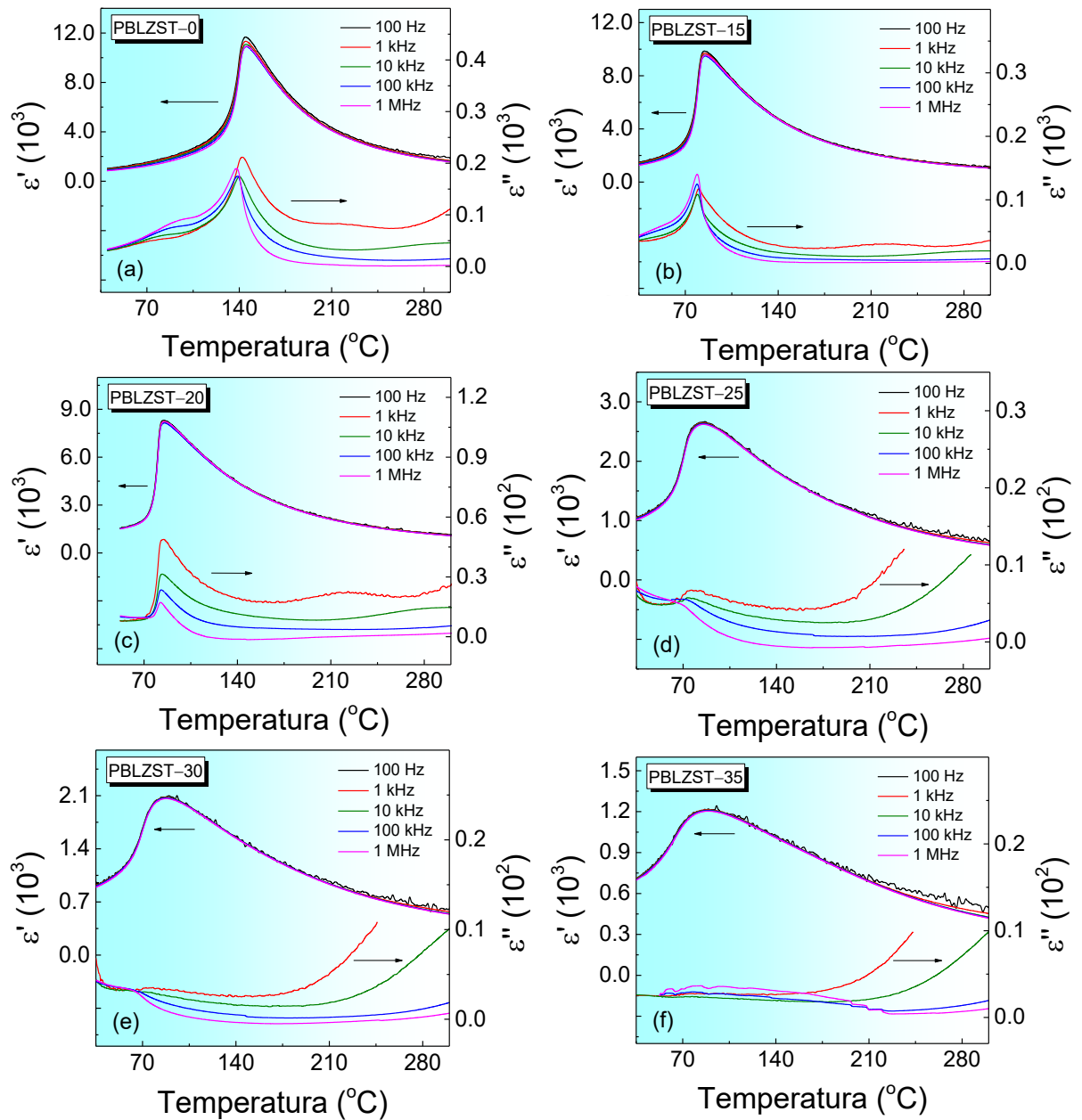
4.4 Propriedades Dielétricas

Com o objetivo de analisar as características relacionadas às transições de fases, as propriedades dielétricas foram examinadas em uma ampla faixa de temperaturas, considerando distintas frequências (f) do campo elétrico aplicado. Neste contexto, a dependência com a temperatura das componentes real (ϵ') e imaginária (ϵ'') da permissividade dielétrica fornece uma ferramenta sensível da estabilidade das fases presentes, bem como do grau de heterogeneidade estrutural em sistemas FE e AFE, permitindo assim explorar detalhadamente (do ponto de vista elétrico) as características das transições de fases estruturais. A Figura 23 mostra a dependência de ϵ' e ϵ'' com a temperatura para as composições de PBLZST- x analisadas, para várias frequências do campo elétrico aplicado. Como pode ser notado, uma notável anomalia dielétrica, caracterizada por um pico de máxima resposta dielétrica, é observada para todas as mostras. Este comportamento, corresponde à transição de fases típica da fase FE/AFE (de baixas temperaturas) para o estado paraelétrico (PE) de altas temperaturas, em torno de uma temperatura crítica (doravante denominada T_m) na permissividade dielétrica máxima (ϵ_m) (XU, 1991). Além disso, pode ser observado que o pico de máximo se torna progressivamente mais largo com o aumento do conteúdo de Sn, evidenciando uma transição de fases difusa (TFD), ao invés de mostrar uma anomalia acentuada (estreita) típica da transição observada nos chamados ferroelétricos "normais" em torno da temperatura de Curie (T_C) (UCHINO, 1982).

Para fins de comparação, a dependência com a temperatura de ϵ' e ϵ'' são mostradas na Figura 24, para todas as composições PBLZST- x estudadas apenas para a frequência de 1 kHz. Do ponto de vista fenomenológico, em materiais ferroelétricos e antiferroelétricos com estrutura do tipo perovskita, tal alargamento observado no pico de máxima permissividade dielétrica em torno de T_m é tipicamente associado à desordem composicional, ou seja, a ocupação competitiva no sítio B de cátions diferentes (neste caso, composto por Zr^{4+} , Ti^{4+} e Sn^{4+}) e heterogeneidades estruturais, que incluem a coexistência de diferentes regiões polares e anti-polares em uma faixa de composição bem restrita (SHVARTSMAN, 2006). Ambos os mecanismos produzem uma distribuição de temperaturas de transições locais (em torno de um valor médio, T_m) e efeitos de campo aleatório/ligação aleatória (*random bond-random field*), que alargam a anomalia dielétrica macroscópica e, portanto, suprimem a intensidade do pico (UCHINO, 1982; PIRC, 1999; SHVARTSMAN, 2006;

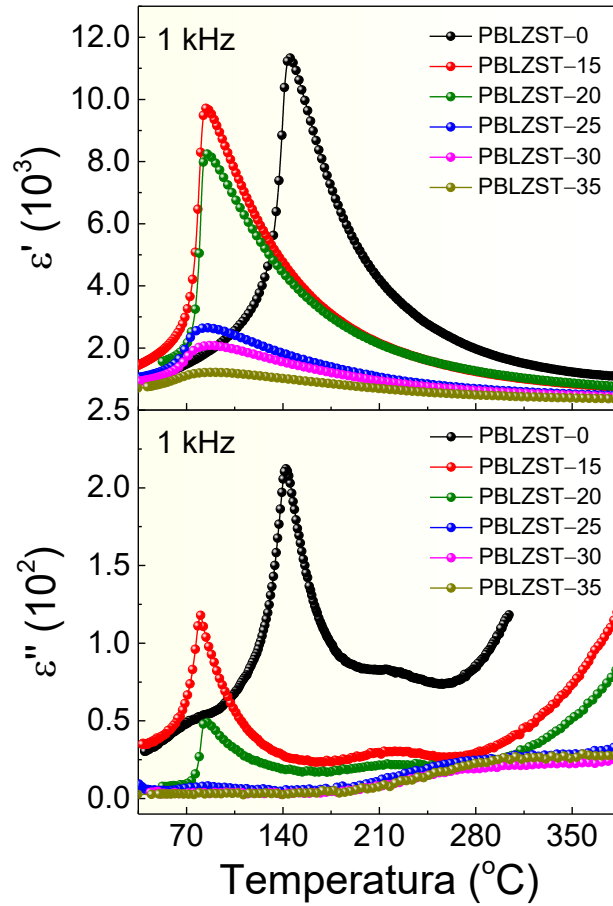
ZHOU, 2024). Resultados similares foram reportados para outros sistemas FE/AFE para composições próximas aos contornos de fase morfotrópicos (ou polimórficos), que provavelmente contêm regiões em nanoescala com diferentes parâmetros de ordem e comprimentos de correlação (CHEN, 2000; SHVARTSMAN, 2006; ZHOU, 2024; GUERRA, 2026).

Figura 23: Dependência das componentes real (ϵ') e imaginária (ϵ'') da permissividade dielétrica com a temperatura para as composições PBLZST- x estudadas, para diferentes frequências.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 24: Dependência das componentes real (ϵ') e imaginária (ϵ'') da permissividade dielétrica com a temperatura para as composições PBLZST-x estudadas, para 1 kHz.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

No intuito de quantificar o grau de difusividade da transição de fases, os dados experimentais da Figura 24 (obtidos a 1kHz) foram analisados usando a relação de Curie-Weiss modificada, de acordo com a Equação (7), onde γ ($1 \leq \gamma \leq 2$) representa o expoente de difusividade (sendo $\gamma = 1$ para uma transição de fases normal e $\gamma = 2$ para uma transição de fase inteiramente difusa) e Δ é usado para quantificar o alargamento do pico, definido como o coeficiente de difusividade (UCHINO, 1982). Os valores obtidos para γ e Δ são reportados na Tabela 8, junto com os valores de T_m e ϵ_m .

$$\frac{1}{\epsilon} - \frac{1}{\epsilon_m} = \frac{(T - T_m)^\gamma}{\Delta} \quad (7)$$

Os resultados obtidos mostram valores de γ e Δ que aumentam monotonamente com o incremento do conteúdo de Sn, confirmando que a transição de fases se torna, de fato, mais difusa à medida que o caráter tetragonal antiferroelétrico se fortalece (conforme confirmado a partir dos resultados das propriedades estruturais por DRX e Raman) e a desordem química local aumenta. No entanto, vale ressaltar que apesar do aumento observado no alargamento dos picos, a dependência de T_m com a frequência é comparativamente muito fraca (ver Figura 23), isto é, a temperatura da permissividade dielétrica máxima (T_m) não se desloca significativamente com o aumento na frequência, o que é característico de um comportamento do tipo TFD com dispersão em frequências muito limitada, ao invés de mostrar uma forte dependência com a frequência, que representa assinatura típica de uma transição de fases do tipo relaxora (CROSS, 1987; CHEN, 2000).

Tabela 8: Parâmetros de difusividade (γ e Δ), estimados a partir da Equação (7) e permissividade dielétrica máxima (ϵ_m) e sua respectiva temperatura (T_m), extraídos da dependência da temperatura da permissividade dielétrica mostrada na Figura 24, para as composições de PBLZST–x estudadas a 1 kHz.

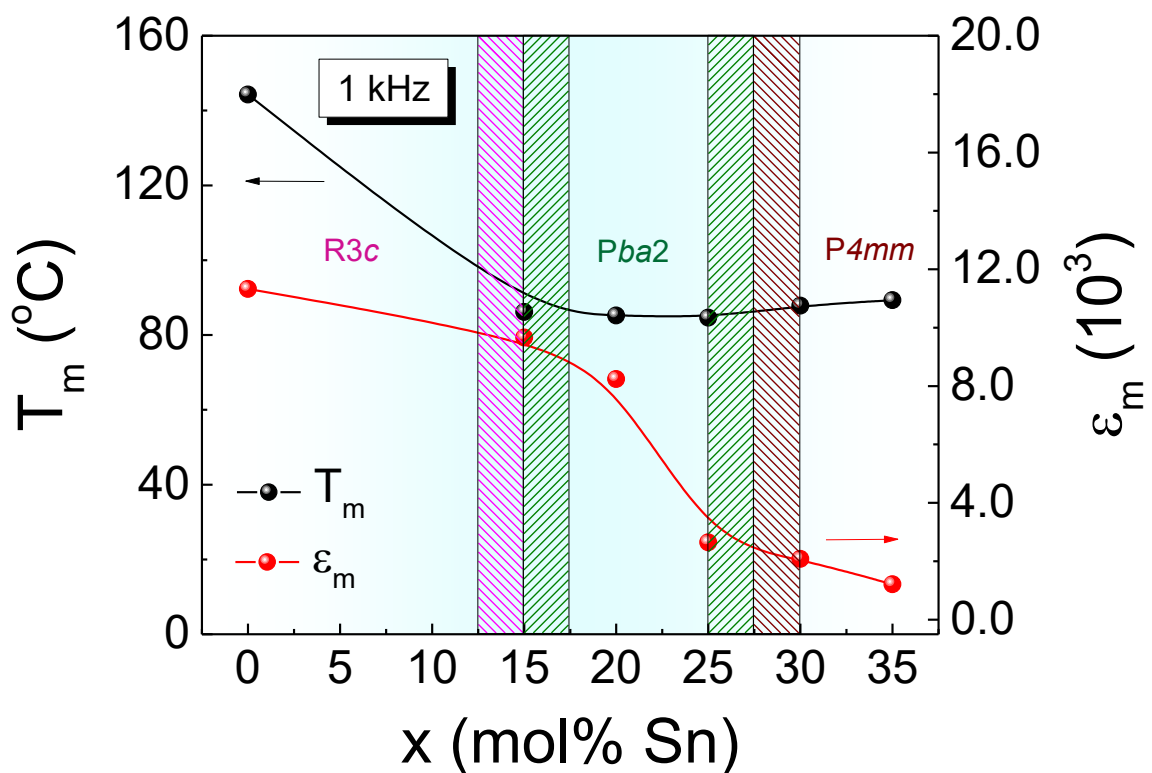
Amostras	γ	Δ (°C)	T_m (°C)	ϵ_m
PBLZT–0	1,39	56	144	11330
PBLZST–15	1,42	62	86	9665
PBLZST–20	1,45	68	85	8240
PBLZST–25	1,62	96	84	2647
PBLZST–30	1,75	133	88	2079
PBLZST–35	1,83	160	89	1215

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Por outro lado, a partir dos parâmetros dielétricos reportados na Tabela 8, pode ser também observado que ϵ_m diminui acentuadamente de 11330 (PBLZST–0) para 1215 (PBLZST–35), enquanto T_m diminui de 144 °C (PBLZST–0) para valores dentro um intervalo estreito de temperaturas de 84–89 °C para as composições contendo concentrações de Sn $x \geq 0,15$. Este comportamento, que pode ser melhor mostrado

na Figura 25, é consistente com a estabilização progressiva dos estados antipolares (tetragonais) após a incorporação de Sn no sítio B da estrutura perovskita para o sistema PBLZT, que enfraquece a instabilidade ferroelétrica de longo alcance característica da fase FE romboédrica ($R3c$), reduzindo, portanto, a permissividade dielétrica do material (TIRUMALASETTI, 2024, RAMAM, 2006).

Figura 25: Dependência da permissividade dielétrica máxima (ϵ_m) e sua correspondente temperatura (T_m) com a composição (x) para as amostras de PBLZST- x estudadas.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Notavelmente, este resultado está em concordância com os obtidos a partir das análises das propriedades estruturais, onde foi observado que os refinamentos de DRX indicam uma transição da fase ferroelétrica com simetria romboédrica ($R3c$), para a composição PBLZST-0, para uma fase antiferroelétrica predominantemente ortorrômbica ($Pba2$), para $x = 0,15-0,20$, seguida por uma região de mistura de fases ($Pba2 + P4mm$), para $x = 0,25-0,30$, e finalmente uma fase tetragonal única ($P4mm$) em $x = 0,35$. Neste sentido, os resultados obtidos da resposta dielétrica revelaram ser também consistentes com as assinaturas dos espectros Raman previamente discutidas para este sistema. De fato, na medida em que o conteúdo de Sn aumenta,

mudanças sistemáticas nos modos locais e vibrações relacionadas ao octaedro BO_6 foram observadas a partir dos espectros Raman, que são consistentes com o aumento das distorções octaédricas com o incremento do dopante do sítio B. Tais distorções locais tendem a reduzir a coerência da ordem polar de longo alcance e favorecer os arranjos antipolares (tetragonais), levando assim a uma transição de fases altamente difusa, com picos mais alargados na resposta dielétrica para temperaturas em torno de T_m . Em particular, a forte queda observada em ϵ_m para a composição PBLZST–35, com simetria tetragonal ($P4mm$), está associada com a diminuição da polarizabilidade da estrutura AFE estável para esta composição e com o predomínio dos deslocamentos antipolares. O comportamento observado é, portanto, consistente com o sistema se aproximando de uma transição de fases promovida pela concentração do dopante, onde fases concorrentes (ou parâmetros de ordem) tendem a se equilibrar. Em perovskitas complexas à base de chumbo, tal competição está frequentemente correlacionada com o aumento da difusividade da transição, mostrando anomalias dielétricas achatadas, em torno de T_m , na dependência da permissividade dielétrica com a temperatura (SMOLENSKY, 1984; BOKOV, 2006).

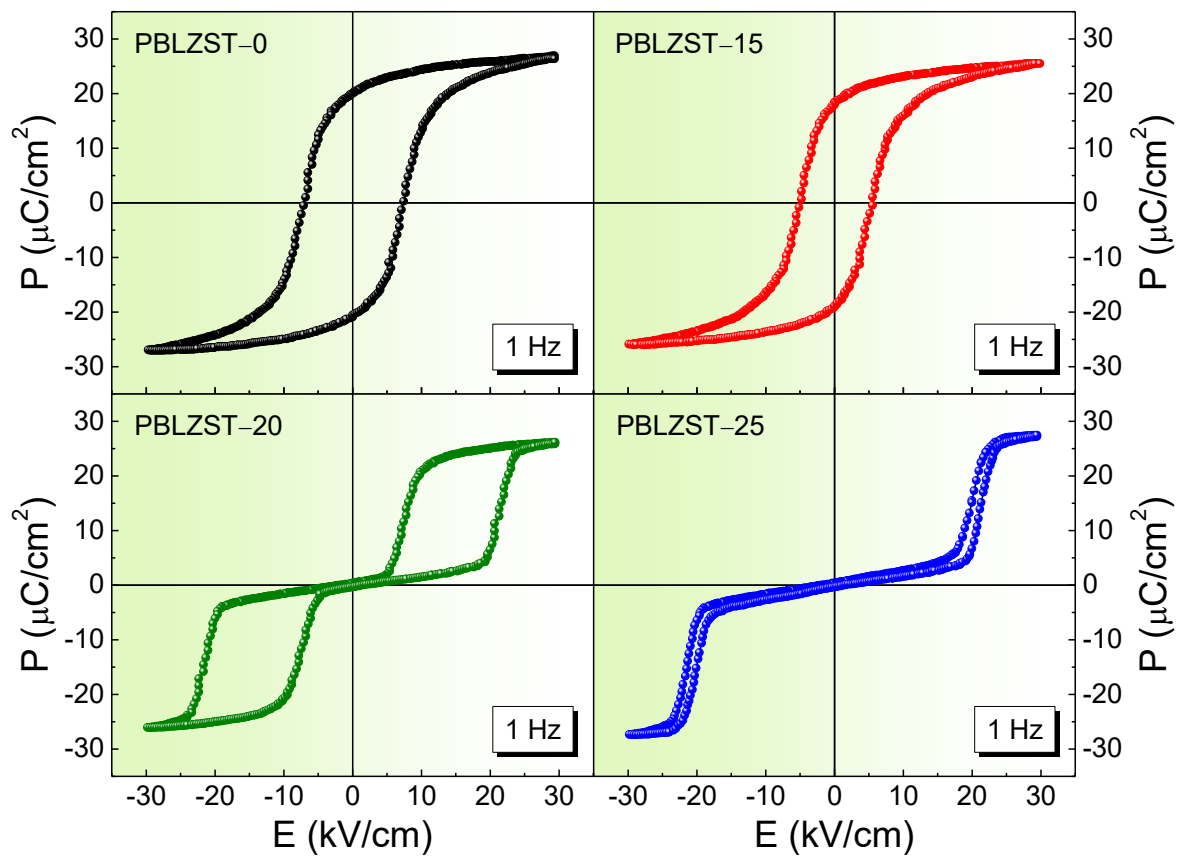
Do ponto de vista tecnológico, esta evolução observada na resposta dielétrica com o aumento do conteúdo de Sn, torna-se essencial no intuito de otimizar composições cerâmicas para aplicações dielétricas que requerem uma estabilidade térmica relativamente alta da permissividade dielétrica em um amplo intervalo de temperaturas (por exemplo, de temperatura ambiente até cerca de 100 °C). Por exemplo, uma transição com pico mais largado, juntamente com valores moderados de permissividade dielétrica, é benéfica para uso em capacitores dielétricos com alta estabilidade em uma ampla faixa de temperaturas (HAO, 2013). Portanto, em relação ao sistema PBLZST– x estudado, as composições intermediárias (com $x = 0,20\text{--}0,30$) se apresentam como materiais promissores, que oferecem características desejadas para potencial aplicação em capacitores dielétricos.

4.5 Resposta Ferroelétrica e Propriedades de Armazenamento de Energia

Conforme previamente discutido, uma característica essencial dos materiais ferroelétricos é sua resposta à aplicação de campo elétrico, expressa pela dependência da polarização em relação ao campo aplicado. A Figura 26 mostra os resultados obtidos das propriedades ferroelétricas a partir da dependência da polarização com o campo elétrico aplicado (ciclos de histerese P – E) para as

composições PBLZST-0, PBLZST-15, PBLZST-20 e PBLZST-25, à temperatura ambiente e 1 Hz. Os resultados evidenciam uma clara modificação nas curvas P - E promovida pela composição para as amostras analisadas, mostrando uma mudança no mecanismo responsável pelo chaveamento da polarização.

Figura 26: Ciclos de histerese (curvas P - E) obtidos à temperatura ambiente e 1 Hz, para as composições de PBLZST-0, PBLZST-15, PBLZST-20 e PBLZST-25.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Os parâmetros característicos, extraídos das curvas P - E apresentadas na Figura 26, são reportados na Tabela 9. Pode se observar que a composição PBLZST-0 exibe um ciclo de histerese tipicamente ferroelétrico (FE), com um valor de polarização remanescente significativamente alto ($\sim 20,6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) e um campo coercitivo bem discreto (em torno de $7,2 \text{ kV}/\text{cm}$), enquanto a amostra PBLZST-15 preserva um ciclo de histerese do tipo FE, mas com valores reduzidos de P_R ($\sim 18,6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) e E_C ($\sim 5,0 \text{ kV}/\text{cm}$). Em contrapartida, as composições PBLZST-20 e PBLZST-25 mostram ciclos P - E com valores de P_R (em torno de $0,9$ e $0,8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$,

respectivamente) e de E_C (em torno de 0,01 kV/cm) muito inferiores, quando comparados às composições PBLZST-0 e PBLZST-15, preservando em ambos os casos valores altos de polarização máxima (P_m).

Tabela 9: Parâmetros ferroelétricos obtidos a partir dos ciclos de histerese P – E a 1 Hz, para as composições PBLZST-0, PBLZST-15, PBLZST-20 e PBLZST-25: polarização remanescente (P_R), polarização máxima (P_m), campo coercitivo (E_C), campo elétrico máximo aplicado (E_m) e razão P_R/P_m , sendo $\Delta P = P_m - P_R$ e $\Delta E = E_m - E_C$.

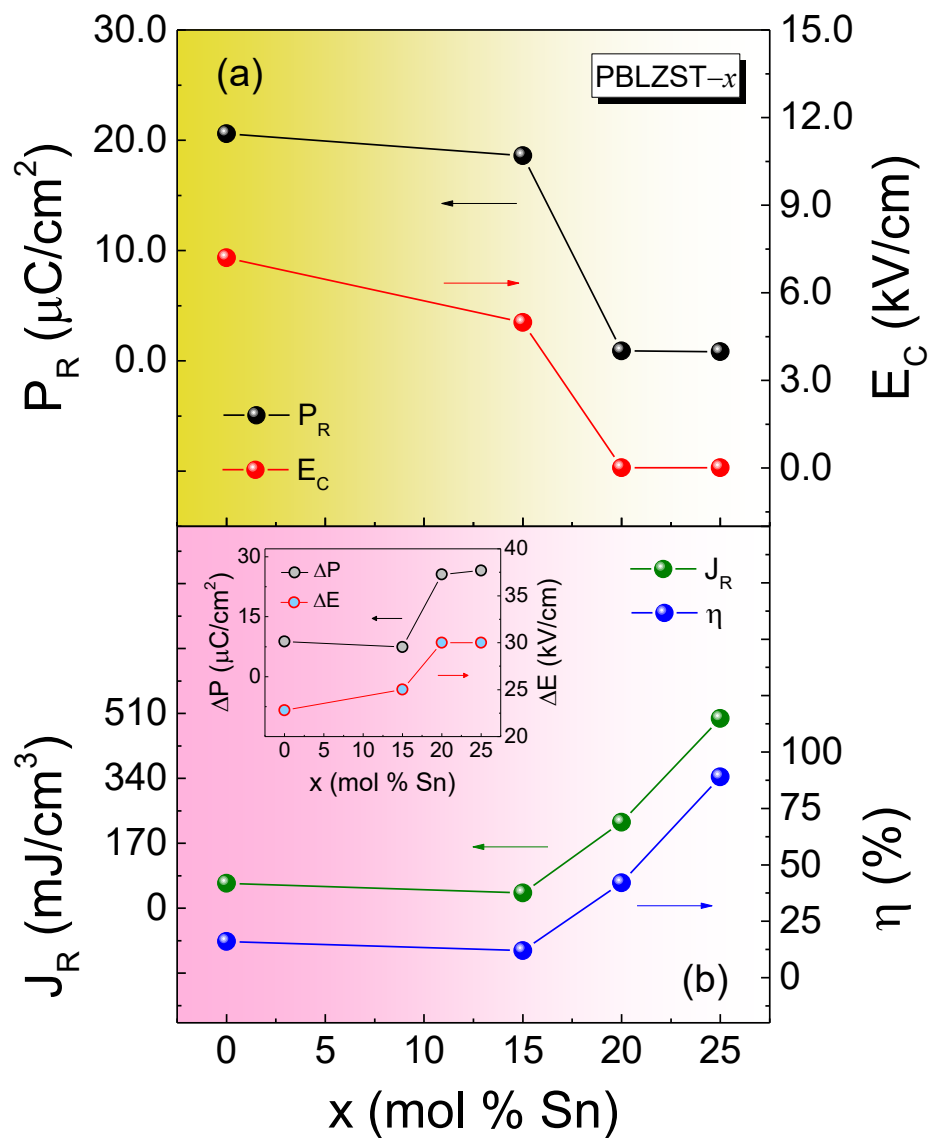
Amostras	P_R ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	P_m ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_C (kV/cm)	P_R/P_m	ΔP ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	ΔE (kV/cm)
PBLZST-0	20,6	29,4	7,2	0,70(0)	8,8	23
PBLZST-15	18,6	26,0	5,0	0,71(4)	7,4	25
PBLZST-20	0,9	26,5	0,01	0,03(3)	25,6	30
PBLZST-25	0,8	27,4	0,01	0,03(0)	26,6	30

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Estes comportamentos apresentados pelas amostras PBLZST-20 e PBLZST-25 são característicos de uma resposta do tipo antiferroelétrica (AFE), com fraca remanência e perdas de histerese reduzidas (CHEN, 2014), quando comparados com os FE normais. É interessante notar que um ciclo de histerese do tipo AFE muito mais estreito foi observado para a composição com a maior concentração de Sn ($x = 0,35$), revelando perdas dielétricas significativamente baixas. A supressão progressiva de ambos os parâmetros P_R e E_C com o aumento do conteúdo de Sn, que pode ser melhor observada na Figura 27(a), pode ser explicada em termos das mudanças estruturais reveladas previamente a partir das análises de DRX e espectroscopia Raman. De fato, para baixos conteúdos de Sn ($x = 0$ e 0,15), a estrutura é dominada pela distorção FE romboédrica (R3c), consistente com uma ordem polar de longo alcance e um processo robusto de inversão de domínio (chaveamento da polarização), resultado que é consistente com os ciclos de histereses obtidos para estas composições. O valor da razão P_R/P_m notavelmente grande obtido para estas composições ($\sim 0,70$ – $0,71$) indica uma pronunciada quadratura do ciclo P – E , que é

típica de composições das famílias baseadas em PLZT com características FE, quando o estado FE é estável à temperatura ambiente, como tem sido amplamente reportado na literatura (XU, 2017). No entanto, à medida que a concentração de Sn aumenta para a faixa composicional de $x = 0,20\text{--}0,25$, a estabilidade estrutural evolui em direção a estrutura cristalina com distorção tetragonal AFE.

Figura 27: (a) Dependência da polarização remanescente (P_R) e do campo elétrico coercitivo (E_C) com composição (x), extraídos dos ciclos P – E mostrados na Figura 26; (b) evolução composicional da densidade de energia recuperada (J_R) e eficiência (η), para as composições PBLZST–0, PBLZST–15, PBLZST–20 e PBLZST–25. A figura inserida mostra a evolução dos parâmetros ΔP e ΔE .



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Esta transição foi de fato também confirmada a partir dos resultados de espectroscopia Raman, pela evolução e redistribuição dos modos Raman externos de baixa frequência (em termos de números de onda) e vibrações relacionadas ao octaedro BO_6 de números de onda intermediários, refletindo assim mudanças claras na massa efetiva do sítio B (Zr/Sn/Ti) e na rigidez das ligações associadas ao sítio B, bem como na simetria local. Por outro lado, a queda concomitante observada para ambos os parâmetros P_R e E_C sugere que o estado polar induzido por campo se torna altamente reversível, isto é, a polarização é revertida após a remoção do campo elétrico, produzindo um ciclo de histerese do tipo AFE com remanência mínima (JIANG, 2013).

Desde um ponto de vista microscópico, a inclusão do Sn^{4+} no sítio B da estrutura perovskita modifica tanto o volume da célula unitária quanto a distribuição da constante de força local, promovendo assim uma desordem química e reduzindo assim a configuração energética para a formação de uma configuração de domínio FE estável (JIANG, 2013; CHAUHAN, 2015). Em perovskitas baseadas em zirconato de chumbo, por exemplo, tal variação composicional é bem conhecida por promover a competição de fases $\text{FE} \leftrightarrow \text{AFE}$ e produzir regiões com mistura de fases (ou regiões de transição), onde uma transição de fases reversível induzida por campo elétrico torna-se dominante (JIANG, 2013; YU, 2019; LIU, 2017). Consequentemente, as diferenças entre a polarização máxima e remanescente ($\Delta P = P_m - P_R$) e entre o campo elétrico máximo aplicado e o campo coercitivo ($\Delta E = E_m - E_C$), conforme reportado na Tabela 9 e melhor mostrado na Figura 27(b) inserida, aumentam notavelmente de 8,8 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ para 26,6 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (ΔP) e de 23 kV/cm para 30 kV/cm (ΔE), respectivamente, indicando um estreitamento progressivo dos ciclos de histerese de PBLZST-0 para PBLZST-25, e evidenciando assim o surgimento de uma região de inversão reversível, favorável ao armazenamento de energia na região de composições intermediárias (PBLZST-20 e PBLZST-25) (CHAUHAN, 2015; ZHANG, 2015; YU, 2019). É importante ressaltar que para composições com conteúdo mais altos de Sn ($x \geq 0,30$), não foi possível obter os ciclos de histerese $P-E$, sob as mesmas condições de medida, o que indica que as correntes de fuga se tornam suficientemente altas para mascarar a resposta intrínseca da polarização para estas composições. Este comportamento é consistente com o aumento da condução eletrônica/iônica tipicamente observada em sistemas de zirconato-estanho de chumbo para altas concentrações de dopantes, onde defeitos químicos (incluindo vacâncias de oxigênio),

bem como o aumento na mobilidade de portadores de carga, pode contribuir para um aumento da corrente medida à temperatura ambiente e impedir medições de histerese estáveis (XU, 2017; LIU, 2017).

Com base nos resultados obtidos da caracterização ferroelétrica (ciclos de histerese P – E), foi avaliado o desempenho para armazenamento de energia das composições analisadas. Portanto, os parâmetros característicos, isto é, a densidade de energia recuperada (J_R) e a eficiência de armazenamento de energia (η), foram obtidos a partir das equações (8) e (9), respectivamente, por integração numérica das áreas sob os ramos de carga e descarga nas curvas P – E , sendo J_L a densidade de energia dissipada durante o processo de descarga, conforme amplamente reportado na literatura (LIU, 2019; YAO, 2017; WANG, 2021).

$$J_R = \int_{P_R}^{P_m} E dP \quad (8)$$

$$\eta = \frac{J_R}{J_R + J_L} \times 100\% \quad (9)$$

A Figura 27(b) mostra a dependência de ambos os parâmetros J_R e η com a composição (x), para o campo elétrico máximo aplicado ($E_m = 30$ kV/cm). Os resultados obtidos revelam que, enquanto as composições com comportamento FE ($x = 0$ e $0,15$) exibem eficiência relativamente baixa, devido à sua alta polarização remanescente e ciclos de histerese mais largos (refletindo-se em maiores perdas), o início do comportamento típico AFE obtido para $x = 0,20$ melhora significativamente tanto a resposta de energia recuperável quanto a eficiência. No entanto, dentro das condições medidas utilizadas, o melhor desempenho para armazenamento de energia foi obtido para a composição PBLZST–25, onde o ciclo P – E extremadamente estreito (com valores de P_R e E_C muito pequenos) conduz a um valor mais alto de J_R com elevada eficiência, aproximando-se de 90%. Os valores obtidos de J_R e η para esta composição (497 mJ/cm³ e $89,4\%$, respectivamente), mesmo para um campo elétrico máximo aplicado relativamente baixo (30 kV/cm), revelam ser consideravelmente superiores aos reportados na literatura para outros sistemas FE e AFE livres de

chumbo e à base de chumbo, quando aplicados campos elétricos máximos muito mais elevados (80–300 kV/cm) (BADAPANDA, 2017; LIU, 2018; YU, 2019; DAI, 2020). Este aumento observado para J_R e η é consistente com o princípio geral de armazenamento de energia em cerâmicas antiferroelétricas, que promove a maximização na mudança da polarização reversível (ΔP), minimizando ao mesmo tempo a largura do ciclo de histerese e remanência (ΔP e ΔE mais altos), o que reduz as perdas por dissipação durante o ciclo de carga-descarga (CHAUHAN, 2015; YAO, 2017; WANG, 2021). Este resultado, portanto, confirma o excelente desempenho de armazenamento de energia para esta composição (PBLZST–25), e revela ser um sistema promissor para aplicações de dispositivos avançados voltados para armazenamento de energia.

5 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos ao longo deste trabalho permitiram estabelecer uma correlação clara entre composição, estrutura cristalina, microestrutura e propriedades elétricas no sistema $\text{Pb}_{0.87}\text{Ba}_{0.10}\text{La}_{0.02}(\text{Zr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3$. A substituição progressiva do íon Zr^{4+} pelo Sn^{4+} no sítio B da estrutura perovskita promove uma evolução estrutural contínua, partindo de uma fase ferroelétrica com simetria romboédrica ($R3c$) estável para $x = 0$, passando por regiões com coexistência de fases ferroelétrica e antiferroelétrica ($R3c + Pba2$), seguida pela estabilização de uma fase antiferroelétrica com simetria ortorrômbica ($Pba2$), até finalmente alcançar uma fase antiferroelétrica com simetria tetragonal pura ($P4mm$) para $x = 0,35$.

- A análise por difração de raios-X, corroborada pelos refinamentos de Rietveld, evidenciou que essa transição estrutural está diretamente associada à contração da rede cristalina, decorrente do menor raio iônico do Sn^{4+} em relação ao Zr^{4+} , o que altera os ângulos de inclinação dos octaedros BO_6 e favorece deslocamentos antipolares.
- A espectroscopia Raman confirmou também essa evolução estrutural ao revelar modificações sistemáticas nas dinâmicas vibracionais da rede, incluindo mudanças nos modos associados às inclinações octaédricas, às vibrações de flexão das cadeias O–B–O e aos modos de estiramento interno dos octaedros BO_6 . A redistribuição e o deslocamento dos modos Raman reforçam a supressão progressiva da distorção ferroelétrica e a estabilização de estados antiferroelétricos com o aumento do teor de Sn.
- As análises microestruturais mostraram que todas as composições apresentam microestruturas densas, homogêneas e com tamanhos de grão em escala micrométrica (μm), indicando que os efeitos observados nas propriedades estruturais são essencialmente intrínsecos e governados pela evolução estrutural induzida pela composição, e não por efeitos microestruturais indesejados.
- As propriedades dielétricas revelaram uma transição de fases progressivamente difusa com o aumento do conteúdo de Sn, que está associada ao aumento da desordem química no sítio B da estrutura perovskita, dada pela concorrência de íons diferentes no mesmo sítio cristalográfico, e à

coexistência de diferentes simetrias estruturais. A diminuição sistemática da permissividade dielétrica máxima (ϵ_m) e da temperatura de máxima permissividade dielétrica (T_m), com estabilização em torno de 85–90 °C para as composições ricas em Sn, refletem a transição de um estado ferroelétrico para um estado antiferroelétrico predominante.

- A resposta ferroelétrica (FE) e antiferroelétrica (AFE), avaliada por meio dos ciclos de histerese P – E , demonstrou uma supressão progressiva da polarização remanescente (P_R) e do campo coercitivo (E_C) com o aumento do teor de Sn. As composições intermediárias ($x = 0,20$ e $0,25$) exibem ciclos de histerese estreitos e altamente reversíveis, característicos de materiais antiferroelétricos que são idôneos para aplicações em dispositivos de armazenamento de energia.
- Dentre as composições investigadas, a amostra PBLZST–25 destacou-se por apresentar o melhor desempenho para armazenamento de energia, combinando elevada eficiência ($\sim 90\%$) com baixa perda energética, e valores relativamente altos de densidade de energia recuperada (497 mJ/cm^3) mesmo sob campos elétricos relativamente baixos ($\sim 30 \text{ kV/cm}$). Esses resultados posicionam o sistema PBLZST– x como um candidato promissor para dispositivos de armazenamento de energia baseados em cerâmicas antiferroelétricas.

6 PERSPECTIVAS FUTURAS

Como perspectivas futuras deste trabalho, destacam-se inicialmente estudos voltados a uma otimização mais refinada das composições próximas à região de transição FE–AFE, particularmente no intervalo $0,20 \leq x \leq 0,30$, onde a coexistência de fases favorece propriedades funcionais aprimoradas.

Investigações adicionais sob campos elétricos mais elevados, quando possível diante das limitações experimentais, poderão fornecer uma avaliação mais completa do potencial de armazenamento de energia, permitindo comparar diretamente o desempenho do sistema PBLZST– x com outros materiais líderes da literatura.

Estudos complementares envolvendo a engenharia de defeitos, controle da estequiometria de oxigênio e análises de condução elétrica poderão contribuir para

reduzir as correntes de fuga observadas nas composições mais ricas em Sn, viabilizando a obtenção de ciclos P – E estáveis nessas amostras.

Além disso, análises sob condições operacionais mais próximas de aplicações reais, incluindo estabilidade térmica, ciclagem elétrica de longo prazo e resposta sob diferentes frequências, são também fundamentais para avaliar a confiabilidade do material estudado.

Por fim, os resultados obtidos nesta tese abrem um caminho para estudos comparativos com sistemas livres de chumbo (ou até híbridos), bem como para a exploração do sistema PBLZST– x em dispositivos multifuncionais, integrando as propriedades dielétricas, ferroelétricas e de armazenamento de energia.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARLT, G.; SASKO, P. Domain configuration and equilibrium size of domains in BaTiO₃ ceramics. **Journal of Applied Physics**, v. 51, n. 9, p. 4956-4960, 1 set. 1980. <http://dx.doi.org/10.1063/1.328372>

BADAPANDA, T.; CHATERJEE, S.; MISHRA, Anupam; RANJAN, Rajeev; ANWAR, S. Electric field induced strain, switching and energy storage behaviour of lead free Barium Zirconium Titanate ceramic, **Physica B**, v. 521, p. 264-269, 15 sept. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2017.07.013>

BENATIA, Amina; GOUITAA, Najwa; LAMCHARFI, Taj-Dine; ABDI, Farid; HADDAD, Mustapha. Effect of calcination temperature and duration on structural and dielectric properties of CaFeO_{3-δ}. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 17, n. 1, p. 105407, jan. 2024. <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2023.105407>

BOKOV, A.A.; YE, Z.-G. Recent progress in relaxor ferroelectrics with perovskite structure, **Journal of Materials Science**, v. 41, jan. 2006, p. 31-52. <https://doi.org/10.1007/s10853-005-5915-7>

BRZEZIŃSKA, Dagmara; BOCHENEK, Dariusz; ZUBKO, Maciej; NIEMIEC, Przemysław; MATUŁA, Izabela. Properties of Sn-Doped PBZT Ferroelectric Ceramics Sintered by Hot-Pressing Method, **Materials** 17, n. 20, p. 5072, 14 out. 2024. <https://doi.org/10.3390/ma17205072>

BUIXADERAS, E.; GREGORA, I.; KAMBA, S.; PETZELT, J.; KOSEC, M. Raman spectroscopy and effective dielectric function in PLZT x/40/60, **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 20, p. 345229, 7 ago. 2008. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/34/345229>

BUIXADERAS, E.; BERTA, M.; KOZIELSKI, L.; GREGORA, I. Raman spectroscopy of Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O₃ graded ceramics around the morphotropic phase boundary. **Phase Transitions**, v. 84, n. 5-6, p. 528-541, 18 mar. 2011. <https://doi.org/10.1080/01411594.2011.552049>

BUIXADERAS, E.; BOVTUN, V.; VELJKO, S.; SAVINOV, M.; KUŽEL, P.; GREGORA, I.; KAMBA, S.; REANEY, I. Ultrabroadband dielectric spectroscopy and phonons in $(\text{Pb}_{1-x/2}\text{La}_x)(\text{Zr}_{0.9}\text{Ti}_{0.1})\text{O}_3$. **Journal of Applied Physics**, v. 108, n. 10, 15 nov. 2010. <https://doi.org/10.1063/1.3501105>

BUIXADERAS, E.; GREGORA, I.; SAVINOV, M.; HLINKA, J.; JIN, L.; DAMJANOVIC, D.; MALIC, B. Compositional behavior of Raman-active phonons in $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ ceramics. **Physical Review B**, vol. 91, n. 9, p. 014104, 13 jan. 2015. <http://dx.doi.org/10.1103/physrevb.91.014104>

BUSCH, Georg. Early history of ferroelectricity. **Ferroelectrics**, v. 74, n. 1, p. 267-284, ago. 1987. <http://dx.doi.org/10.1080/00150198708201307>

CALLISTER, William D.; RETHWISCH, David G. **Materials Science and Engineering: An Introduction**. 9. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2014

CHAI SAN, Wanwilai; KHAMMAN, Orawan; YIMNIRUN, Rattikorn; ANANTA, Supon. A Two-Stage Solid-State Reaction to Lead Zirconate Titanate Powders. **Ferroelectrics**, v. 356, n. 1, p. 242-246, 24 set. 2007. <http://dx.doi.org/10.1080/00150190701512763>

CHAUHAN, Aditya; PATEL, Satyanarayan; VAISH, Rahul; BOWEN, Chris. Anti-Ferroelectric Ceramics for High Energy Density Capacitors. **Materials**, v. 8, n. 12, p. 8009-8031, 25 nov. 2015. <http://dx.doi.org/10.3390/ma8125439>

CHEN, I.W. Structural origin of relaxor ferroelectrics – revisited, **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 61, n. 2, p. 197–208, fev. 2000. [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(99\)00282-6](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(99)00282-6)

CHEN, Shengchen; WANG, Xiucan; YANG, Tongqing; WANG, Jinfei. Composition-dependent dielectric properties and energy storage performance of $(\text{Pb},\text{La})(\text{Zr},\text{Sn},\text{Ti})\text{O}_3$ antiferroelectric ceramics. **Journal of Electroceramics**, v. 32, p. 307–310, jun. 2014. <http://dx.doi.org/10.1007/s10832-014-9900-x>

CHEN, Yanjun; HE, Longqiang; WANG, Yongjun; LI, Yanmei; WANG, Xiaohua; HONG, Dapeng; WU, Haitao; WU, Ze; SHAN, Lianwei. Polarization mechanism and piezo-photocatalytic application of ferroelectric materials. **Molecular Catalysis**, v. 585, p. 115338, out. 2025. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mcat.2025.115338>

CHEN, Yijie; SUN, Dazhi; ZHU, Yinyin; ZENG, Xia; LING, Liang; QIU, Pingsun; HE, Xiyun. The effect of Sn^{4+} doping on the electrostrictive property of PLZT (9/65/35) transparent electro-optical ceramics. **Ceramics International**, v. 46, n. 5, p. 6738-6744, abr. 2020. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.163>

CHOI, Jeoung-Sik; KIM, Dong-Chul; SHIN, Hyo-Soon; YEO, Dong-Hun; LEE, Joon-Hyung. Effects of the Sn^{4+} Substitution and the Sintering Additives on the Sintering Behavior and Electrical Properties of PLZT. **Applied Sciences**, v. 12, n. 5, 2 mar. 2022. <http://dx.doi.org/10.3390/app12052591>

CORKER, D.L.; GLAZER, A.M.; WHATMORE, R.W.; STALLARD, A.; FAUTH, F. A neutron diffraction investigation into the rhombohedral phases of the perovskite series $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 10, p. 6251–6269, abr. 1998. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/10/28/007>

CROSS, Leslie Eric. Relaxor ferroelectrics. **Ferroelectrics**, v. 76, n. 1, p. 241–267, 1987. <https://doi.org/10.1080/00150198708016945>

CROSS, Leslie Eric. Ferroelectric materials for electromechanical transducer applications. **Materials Chemistry and Physics**, v. 43, n. 2, p. 108-115, fev. 1996. [http://dx.doi.org/10.1016/0254-0584\(95\)01617-4](http://dx.doi.org/10.1016/0254-0584(95)01617-4)

CULLITY, B.D. **Elements of X-ray diffraction**, Addison-Wesley Publishing Company, Inc., London, 1967. [http://refhub.elsevier.com/S0921-4526\(23\)00787-1/sref43](http://refhub.elsevier.com/S0921-4526(23)00787-1/sref43).

CUTCHEN, J. Thomas. PLZT thermal/flash protective goggles: Device concepts and constraints. **Ferroelectrics**, v. 27, n. 1, p. 173-178, jan. 1980. <http://dx.doi.org/10.1080/00150198008226093>

DAI, Xunhu; XU, Z.; LI, Jie-Fang; VIEHLAND, Dwight. Effects of lanthanum modification on rhombohedral $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ ceramics: Part I. Transformation from normal to relaxor ferroelectric behaviors. **Journal of Materials Research**, v. 11, n. 3, p. 618-625, mar. 1996. <http://dx.doi.org/10.1557/jmr.1996.0075>

DAI, Zhonghua; XIE, Jinglong; LIU, Weiguo; WANG, Xi; ZHANG, Lin; ZHOU, Zhijian; LI, Jinglei; REN, Xiaobing. Effective Strategy to Achieve Excellent Energy Storage Properties in Lead-Free BaTiO_3 -Based Bulk Ceramics. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 12, n. 27, p. 30289-30296, 12 jun. 2020. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c02832>

DAN, Yu; XU, Haojie; ZOU, Kailun; ZHANG, Qingfeng; LU, Yinmei; CHANG, Gang; HUANG, Haitao; HE, Yunbin. Energy storage characteristics of $(\text{Pb},\text{La})(\text{Zr},\text{Sn},\text{Ti})\text{O}_3$ antiferroelectric ceramics with high Sn content. **Applied Physics Letters**, v. 113, n. 6, p. 063902, 6 ago. 2018. <https://doi.org/10.1063/1.5044712>

DAMJANOVIC, Dragan. Ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of ferroelectric thin films and ceramics. **Reports on Progress in Physics**, v. 61, n. 9, p. 1267-1324, 1 set. 1998. <http://dx.doi.org/10.1088/0034-4885/61/9/002>

DAWBER, M.; RABE, K. M.; SCOTT, J. F. Physics of thin-film ferroelectric oxides. **Reviews of Modern Physics**, v. 77, n. 4, p. 1083-1130, 17 out. 2005. <http://dx.doi.org/10.1103/revmodphys.77.1083>

DEC, J.; KLEEMANN, W. From barrett to generalized quantum curie–weiss law. **Solid State Communications**, v. 106, n. 10, p. 695-699, abr. 1998. [http://dx.doi.org/10.1016/s0038-1098\(98\)00072-6](http://dx.doi.org/10.1016/s0038-1098(98)00072-6)

DENG, Caozhuang; ZHANG, Yi; YANG, Dan; ZHANG, Haizhong; ZHU, Minmin. Recent Progress on Barium Titanate-Based Ferroelectrics for Sensor Applications.

Advanced Sensor Research, v. 3, n. 6, p. 2300168, 22 fev. 2024.
<http://dx.doi.org/10.1002/adsr.202300168>

EL-HARRAD, I.; RIDAH, A. Effect of the unit-Cell volume variation on the ferroelectricity in barium-Doped Lead zirconate ceramics. **Ferroelectrics**, v. 265, n. 1, p. 211-223, jan. 2002. <https://doi.org/10.1080/00150190208260621>

GHOSH, Sukanya; SHANKAR, Hari; KAR, Prasenjit. Recent developments of lead-free halide double perovskites: a new superstar in the optoelectronic field. **Materials Advances**, v. 3, n. 9, p. 3742-3765, 30 mar. 2022.
<http://dx.doi.org/10.1039/d2ma00071g>

GUERRA, José de los Santos. **Dispersão dielétrica em materiais ferroelétricos**. Tese de Doutorado. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, SP. 2004.
<https://repositorio.ufscar.br/handle/20.500.14289/4944>

GUERRA, J.D.S.; ARAÚJO, E.B.; GUARANY, C.A; LIMA, E.C. Investigation on dielectric response of PMN ceramics around paraelectric–ferroelectric diffuse phase transition. **Materials Science and Technology**, v. 25, n. 11, p. 3160-320, 1 nov. 2009. <https://doi.org/10.1179/026708309X12474766656263>

GUERRA, José D.S.; DORNELAS, Ramon G.F.; LOPEZ-BLANCO, Samuel; SUÑOL, Francesc; SILVA, Atair C.; VENET, Michel; GARCIA, José E. Electrocaloric and energy storage properties of barium stannate titanate system: A multifunctional approach. **Materials Chemistry and Physics**, v. 350, p. 131904, 15 fev. 2026. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2025.131904>

HAO, Xihong. A review on the dielectric materials for high energy-storage application, **Journal of Advanced Dielectrics**, v. 3, n. 1, p. 1330001, 8 abril 2013.
<https://doi.org/10.1142/S2010135X13300016>

HAERTLING, Gene H. PLZT electrooptic materials and applications—a review. **Ferroelectrics**, v. 75, n. 1, p. 25-55, set. 1987.
<http://dx.doi.org/10.1080/00150198708008208>

HAERTLING, Gene H. Dielectric and ferroelectric properties of acetate-derived PBZT and PSZT thin films. **Integrated Ferroelectrics**, v. 7, n. 1-4, p. 279-289, fev. 1995. <https://doi.org/10.1080/10584589508220239>

HAERTLING, Gene H. Ferroelectric Ceramics: History and Technology. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 82, n. 4, p. 797-818, abr. 1999. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb01840.x>

HLINKA, J.; HEHLEN, B.; KANIA, A.; GREGORA, I. Soft Mode in cubic PbTiO₃: by hyper-Raman Scattering. **Physical Review B**, v. 87, n. 6, p. 064101, 4 fev. 2013. <http://dx.doi.org/10.1103/physrevb.87.064101>

HLINKA, J.; OSTAPCHUK, T.; BUIXADERAS, E.; KADLEC, C.; KUŽEL, P.; GREGORA, I.; KROUPA, J.; SAVINOV, M.; DRAHOKOUPIL, J.; DEC, J. Multiple soft-mode vibrations of lead zirconate. **Physical Review Letters**, v. 112, p. 197601, 12 maio 2014. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.112.197601>

HU, Zhongqiang; MA, Beihai; LI, Meiya; KORITALA, Rachel E.; BALACHANDRAN, Uthamalingam. Ferroelectric PLZT thick films grown by poly(1-vinylpyrrolidone-co-vinyl acetate) (PVP/VA)-modified sol-gel process. **Materials Research Bulletin**, v. 75, p. 167-171, mar. 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.11.049>.

HU, Zhongqiang; MA, Beihai; LIU, Shanshan; NARAYANAN, Manoj; BALACHANDRAN, Uthamalingam. Relaxor behavior and energy storage performance of ferroelectric PLZT thin films with different Zr/Ti ratios. **Ceramics International**, v. 40, n. 1, p. 557-562, jan. 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.05.139>.

HU, Jia; LI, Wenhua; TANG, Xingui; SHEN, Zhihao; WANG, Kaiyuan; JIANG, Yanping; GUO, Xiaobin. Effect of Sn⁴⁺ doping on antiferroelectric and energy storage properties of PbHfO₃ thin films prepared by a sol-gel process. **Surfaces and Interfaces**, v. 42, p. 103457, nov. 2023. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfin.2023.103457>

ICSD. **Inorganic Crystal Structure, Database** (ICSD-2014), FIZ Karlsruhe, Germany. 2014. <https://icsd.products.fiz-karlsruhe.de/>

IHLEFELD, Jon F. **Ferroelectricity in Doped Hafnium Oxide: Materials, Properties and Devices**: Chapter 1 - Fundamentals of Ferroelectric and Piezoelectric Properties. Charlottesville: Woodhead Publishing, 2019. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102430-0.00001-2>

JAFFE, B.; COOK, W. R.; JAFFE, H. **Piezoelectric Ceramics**. 1. ed. New York: Academic Press, 1971.

JESUS, Karine Felix Santos de. **Desenvolvimento e estudo de materiais baseados em AgNbO_3 para armazenamento de energia**. 2021. 162 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Física, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2021. <http://doi.org/10.14393/ufu.di.2021.483>

JIANG, Shenglin; ZHANG, Ling; ZHANG, Guangzu; LIU, Sisi; YI, Jinqiao; XIONG, Xue; YU, Yan; HE, Jungang; ZENG, Yike. Effect of Zr:Sn ratio in the lead lanthanum zirconate stannate titanate anti-ferroelectric ceramics on energy storage properties, **Ceramics International**, v. 39, n. 5, p. 5571-5575, julho 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.12.071>

JONKER, G.H. On the dielectric curie-weiss law and diffuse phase transition in ferroelectrics. **Materials Research Bulletin**, v. 18, n. 3, p. 301-308, mar. 1983. [http://dx.doi.org/10.1016/0025-5408\(83\)90117-4](http://dx.doi.org/10.1016/0025-5408(83)90117-4)

KAO, Kwan Chi. **Dielectric Phenomena in Solids**. Elsevier Academic Press, London, 2004. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-396561-5.X5010-5>

KINGERY, William David. **Introduction to ceramics**. Wiley, New York, 1960. <https://archive.org/details/introductiontoce00king>

KITTEL, Charles. **Introduction to Solid State Physics**. 8th Ed. John Wiley & Sons, Inc, New Jersey, 2005. <http://metal.elte.hu/~groma/Anyagtudomany/kittel.pdf>

KNUDSEN, Jesper; WOODWARD, D.I.; REANEY, Ian M. Domain variance and superstructure across the antiferroelectric/ferroelectric phase boundary in $\text{Pb}_{1-1.5x}\text{La}_x(\text{Zr}_{0.9}\text{Ti}_{0.1})\text{O}_3$. **Journal of Materials Research**, v. 18, n. 2, p. 262-271, fev. 2003. <http://dx.doi.org/10.1557/jmr.2003.0037>.

KOJIMA, Seiji; OHTA, Naomi; DONG, Xianlin. Stability of Antiferroelectric and Ferroelectric Phases in Low Ti Concentration $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 38, n. 9, p. 5674-5678, 1 set. 1999. <https://doi.org/10.1143/JJAP.38.5674>

KUDELSKI, Andrzej. Analytical applications of Raman spectroscopy. **Talanta**, v. 76, n. 1, p. 1-8, 30 junho 2008. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2008.02.042>

KUSCER, Danjela; KORZEKWA, Joanna; KOSEC, Marija; SKULSKI, Ryszard. A- and B-compensated PLZT x/90/10: Sintering and microstructural analysis. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, n. 16, p. 4499-4507, jan. 2007. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.04.014>

LAND, C.E.; TEACHER, P.D.; HAERTLING, G.H. Electrooptic Ceramics. **Applied Solid State Science**, v. 4, p. 137-233, 1974. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-12-002904-4.50010-3>

LEE, Eun Gu; PARK, Jin Seong; LEE, Jae Gab. Ferroelectric properties of crystalline oriented $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ thin films prepared by sol-gel technique. **Thin Solid Films**, v. 312, n. 1-2, p. 228-231, jan. 1998. [http://dx.doi.org/10.1016/s0040-6090\(97\)00591-9](http://dx.doi.org/10.1016/s0040-6090(97)00591-9)

LEVIN, Igor; COCKAYNE, Eric; LUFASO, Michael W.; WOICIK, Joseph C.; MASLAR, James E. Local Structures and Raman Spectra in the $\text{Ca}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ Perovskite Solid Solutions. **Chemistry of Materials**, v. 18, n. 3, p. 854-860, 5 jan. 2006. <http://dx.doi.org/10.1021/cm0523438>

LI, Xiaobing; CHEN, Chao; DENG, Hao; ZHANG, Haiwu; LIN, Di; ZHAO, Xiangyong; LUO, Haosu. The Growth and Properties of Lead-Free Ferroelectric Single Crystals. **Crystals**, v. 5, n. 2, p. 172-192, 25 mar. 2015. <http://dx.doi.org/10.3390/cryst5020172>

LI, Yaqing; GENG, Wenping; ZHANG, Le; YANG, Xiangyu; QIAO, Xiaojun; ZHENG, Dongwan; ZHANG, Liaoyuan; HE, Jian; HOU, Xiaojuan; CHOU, Xiujian. Flexible PLZT antiferroelectric film capacitor for energy storage in wide temperature range. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 868, p. 159129, 5 jul. 2021. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159129>

LIN, Jing-Fung; JENG, Jiann-Shing; CHEN, Wen-Ruey; WU, Bing-Hsun. Measurement of optical and surface properties of PLZT thin films. **Optik**, v. 123, n. 3, p. 276-279, fev. 2012. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijleo.2011.03.022>

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

LIU, Yang; WANG, Shufeng; CHEN, Zhijian; XIAO, Lixin. Applications of ferroelectrics in photovoltaic devices. **Science China Materials**, v. 59, n. 10, p. 851-866, out. 2016. <http://dx.doi.org/10.1007/s40843-016-5102-0>

LIU, Hongchao; TORAYA, Hideo. Study on a new tetragonal phase of Nb-doped lead titanate zirconate by synchrotron X-ray powder diffraction, **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 60, p. 729-735, jun. 1999. [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(98\)00346-1](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(98)00346-1)

LIU, Zhen; BAI, Yang; CHEN, Xuefeng; DONG, Xianlin; NIE, Hengchang; CAO, Fei; WANG, Genshui. Linear composition-dependent phase transition behavior and energy storage performance of tetragonal PLZST antiferroelectric ceramics, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 691, p. 721-725, 15 jan. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.328>

LIU, Pin; ZHANG, Yujing; ZHU, Yiwei; FAN, Baoyan; LI, Wenru; ZHANG, Haibo; JIANG, Shenglin. Structure Variation and Energy Storage Properties of Acceptor Modified PBLZST Antiferroelectric Ceramics, **Journal of the American Ceramic Society**, v. 102, p. 1912-1920, 19 set. 2018. <https://doi.org/10.1111/jace.16094>

LIU, Xiaohui; LI, Yong; HAO, Xihong. Ultra-high energy-storage density and fast discharge speed of $(\text{Pb}_{0.98-x}\text{La}_{0.02}\text{Sr}_x)(\text{Zr}_{0.9}\text{Sn}_{0.1})_{0.995}\text{O}_3$ antiferroelectric ceramics prepared via the tape-casting method, **Journal of Materials Chemistry A**, v. 7, p. 11858-11866, 8 abr. 2019. <https://doi.org/10.1039/C9TA02149C>

LONE, Irfan Hussain; ASLAM, Jeenat; RADWAN, Nagi R. E.; BASHAL, Ali Habib; AJLOUNI, Amin F. A.; AKHTER, Arifa. Multiferroic ABO_3 Transition Metal Oxides: a Rare Interaction of Ferroelectricity and Magnetism. **Nanoscale Research Letters**, v. 14, n. 1, p. 142, 24 abr. 2019. <http://dx.doi.org/10.1186/s11671-019-2961-7>

MA, Beihai; NARAYANAN, Manoj; TONG, Sheng; BALACHANDRAN, U. Fabrication and characterization of ferroelectric PLZT film capacitors on metallic substrates. **Journal of Materials Science**, v. 45, n. 1, p. 151-157, jan. 2010. <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-009-3910-0>

MALDONADO, J. R.; MEITZLER, A. H. Ferroelectric domain switching in rhombohedral-phase PLZT ceramics. **Ferroelectrics**, v. 3, n. 1, p. 169-175, fev. 1972. <http://dx.doi.org/10.1080/00150197208235305>

MEITZLER, A.H.; O'BRYAN, H.M. Polymorphism and penferroelectricity in PLZT ceramics. **Proceedings of the IEEE**, v. 61, n. 7, p. 959-966, 31 jul. 1973. <http://dx.doi.org/10.1109/proc.1973.9185>

MENDEZ-GONZÁLEZ, Y.; PELÁIZ-BARRANCO, A.; CURCIO, A.L.; RODRIGUES, A.D.; GUERRA, J.D.S. Raman spectroscopy study of the La-modified $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.92}\text{Ba}_{0.08}\text{TiO}_3$ lead-free ceramic system. **Journal of Raman**

Spectroscopy, v. 50, n. 7, p. 1044-1050, 17 abr. 2019.
<https://doi.org/10.1002/jrs.5603>

MIKOLAJICK, T.; SLESAZECK, S.; MULAOSMANOVIC, H.; PARK, M. H.; FICHTNER, S.; LOMENZO, P. D.; HOFFMANN, M.; SCHROEDER, U. Next generation ferroelectric materials for semiconductor process integration and their applications. **Journal of Applied Physics**, v. 129, n. 10, p. 100901, 11 mar. 2021.
<http://dx.doi.org/10.1063/5.0037617>

MOHAMMED, Azad; ABDULLAH, Avin. **Scanning Electron Microscopy (SEM): A Review**. Proceedings of 2018 International Conference on Hydraulics and Pneumatics-HERVEX, Baile Govora, Romania, 7-9 November 2018. p. 77-85, 2018. <https://fluidas.ro/hervex/proceedings2018/77-85.pdf>

NGUYEN, Minh D.; TONG, Hien D.; VU, Hung N. Tailoring the position of the inserted Al_2O_3 insulating layer in the relaxor PLZT films for high-performance energy-storage applications. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 43, n. 14, p. 6021-6030, nov. 2023. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2023.06.051>

NOHEDA, Beatriz. Structure and high-piezoelectricity in lead oxide solid solutions, **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 6, n. 1, p. 27-34, fev. 2002. [https://doi.org/10.1016/S1359-0286\(02\)00015-3](https://doi.org/10.1016/S1359-0286(02)00015-3)

OSADA, Minoru; NISHIDA, Ken; WADA, Syunshuke; OKAMOTO, Shoji; UENO, Risako; FUNAKUBO, Hiroshi; KATODA, Takashi. Domain distributions in tetragonal $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ thin films probed by polarized Raman spectroscopy. **Applied Physics Letters**, v. 87, p. 232902, out. 2005.
<https://doi.org/10.1063/1.2139844>

PAN, Wuyi; ZHANG, Qiming; BHALLA, Amar; CROSS, Leslie E. Field-Forced Antiferroelectric-to-Ferroelectric Switching in Modified Lead Zirconate Titanate Stannate Ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 72, n. 4, p. 571-578, abr. 1989. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1989.tb06177.x>

PARK, Hyu-Bum; PARK, Chan Young; HONG, Young-Sik; KIM, Keon; KIM, Si-Joong. Structural and Dielectric Properties of PLZT Ceramics Modified with Lanthanide Ions. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 82, n. 1, p. 94-102, jan. 1999. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb01728.x>

PELÁIZ-BARRANCO, A.; GONZÁLEZ-ABREU, Y.; GAGOU, Y.; SAINT-GRÉGOIRE, P.; GUERRA, J.D.S. Raman spectroscopy investigation on $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Zr}_{0.90}\text{Ti}_{0.10})_{1-4}\text{O}_3$ ceramic system. **Vibrational Spectroscopy**, v. 86, p. 124-127, set. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2016.06.014>

PIRC, R.; BLINC, R. Spherical random-bond–random-field model of relaxor ferroelectrics. **Physical Review B**, v. 60, p. 13470-13478, 15 nov. 1999. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.60.13470>

RAMAM, K.; MIGUEL, V. Microstructure, dielectric and ferroelectric characterization of Ba doped PLZT ceramics. **European Physical Journal Applied Physics**, v. 35, n. 1, p. 43-47, 23 jun. 2006. <http://dx.doi.org/10.1051/epjap:2006065>

RANDALL, Clive A.; FAN, Zhongming; REANEY, Ian; CHEN, Ling-Qing; TROLIER-MCKINSTRY, Susan. Antiferroelectrics: History, fundamentals, crystal chemistry, crystal structures, size effects, and applications, **Journal of the American Ceramic Society**, v. 104, p. 3775-3810, 1 abr. 2021. <https://doi.org/10.1111/jace.17834>

RIETVELD, Hugo M. The Rietveld method. **Physica Scripta**, v. 89, n. 9, 1 ago. 2014. <http://dx.doi.org/10.1088/0031-8949/89/9/098002>

ROUQUETTE, J.; HAINES, J.; BORNAND, V.; PINTARD, M.; PAPET, Ph.; BOUSQUET, C.; KONCZEWICZ, L.; GORELLI, F.A.; HULL, S. Pressure tuning of the morphotropic phase boundary in piezoelectric lead zirconate titanate, **Physical Review B**, v. 70, p. 014108, 23 jul. 2004. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.014108>

ROY, Subir; SARAH, P. Dielectric properties of chemically synthesized PLZT and PZT: diffused phase transition and effect of lead non-stoichiometry. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 40, n. 15, p. 4668-4673, 20 jul. 2007. <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/40/15/047>

RUBIO-MARCOS, Fernando; DEL CAMPO, Adolfo; LÓPEZ-JUÁREZ, Rigoberto; ROMERO, Juan J.; FERNÁNDEZ, José F. High spatial resolution structure of (K,Na)NbO₃ lead-free ferroelectric domains. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 19, p. 9714-9720, 9 mar. 2012. <https://doi.org/10.1039/C2JM30483J>

SAFARI, A.; PANDA, R.K.; JANAS, V.F. Ferroelectricity: Materials, Characteristics & Applications. **Key Engineering Materials**, v. 122-124, p. 35-70, set. 1996. <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/kem.122-124.35>

SAMANTA, Shibnath; MURALIDHAR, Miryala; SANKARANARAYANAN, V.; SETHUPATHI, K.; RAMACHANDRA RAO, M.S.; MURAKAMI, Masato. Band gap reduction and redshift of lattice vibrational spectra in Nb and Fe co-doped PLZT. **Journal of Materials Science**, v. 52, n. 22, p. 13012-13022, 31 jul. 2017. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1425-7>

SANTOS, I.A.; ENDO, C.; ZANIN, A.L.; LENTE, M.H.; EIRAS, J.A.; GARCIA, D. Hot-pressed transparent PLZT ceramics from low cost chemical processing. **Materials Research**, v. 4, n. 4, p. 291-295, out. 2001. <http://dx.doi.org/10.1590/s1516-14392001000400012>

SCHNEIDER, C.; RASBAND, W.; ELICEIRI, K. NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis. **Nature Methods**, v. 9, p. 671-675, 28 jun. 2012. <https://doi.org/10.1038/nmeth.2089>

SCOTT, James F.; ARAUJO, Carlos A. Paz de. Ferroelectric Memories. **Science**, v. 246, n. 4936, p. 1400-1405, 15 dez. 1989. <http://dx.doi.org/10.1126/science.246.4936.1400>

SETH, Vinay K.; SCHULZE, Walter A. Fabrication and characterization of ferroelectric PLZT 7/65/35 ceramic thin films and fibers. **Ferroelectrics**, v. 112, n. 1, p. 283-307, dez. 1990. <http://dx.doi.org/10.1080/00150199008008234>

SETTER, N.; DAMJANOVIC, D.; ENG, L.; FOX, G.; GEVORGIAN, S.; HONG, S.; KINGON, A.; KOHLSTEDT, H.; PARK, N.Y.; STEPHENSON, G.B. Ferroelectric thin films: Review of materials, properties, and applications. **Journal of Applied Physics**, v. 100, n. 5, 1 set. 2006. <http://dx.doi.org/10.1063/1.2336999>

SHANNON, R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, **Acta Crystallographica A**, v. 32, p. 751-767, set. 1976. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>

SHVARTSMAN, V.V.; KLEEMANN, W.; DEC, J.; XU, Z.K.; LU, S.G. Diffuse phase transition in $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ ceramics: An intermediate state between ferroelectric and relaxor behavior, **Journal of Applied Physics**, v. 99, n. 12, p. 124111, 15 jun. 2006. <https://doi.org/10.1063/1.2207828>

SHVARTSMAN, Vladimir V.; LUPASCU, Doru C. Lead-Free Relaxor Ferroelectrics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 95, n. 1, p. 1-26, 6 dez. 2011. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04952.x>

SILVA, A.C.; MENDEZ-GONZALEZ, Y.; LIMA, E.C.; GUERRA, J.D.S. Influence of the PbO-excess on the structural, microstructural and ferroelectric properties of PLZT ceramics. **OAJ Materials and Devices**, v. 5, n. 2, 14 jan. 2021. <http://dx.doi.org/10.23647/ca.md20201806>

SMOLENSKY, G.; Ferroelectrics with diffuse phase transition. **Ferroelectrics**, v. 53, n. 1, p. 129-135, 1984. <https://doi.org/10.1080/00150198408245041>

SOUZA FILHO, A.G.S.; LIMA, K.C.V.; AYALA, A.P.; GUEDES, I.; FREIRE, P.T.C.; MELO, F.E.A.; MENDES FILHO J.; EIRAS, J.A. Raman scattering study of the $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ system: Rhombohedral-monoclinic-tetragonal phase transitions, **Phys. Rev. B** 66 (2002) 132107. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.132107>

SPANDANA, K.; REDDY, Ch. Gopal; JAMES, A.R. Structural and electrical properties of PLZT x/65/35 ceramics prepared via mechanical activation method near the morphotropic phase boundary. **Ceramics International**, v. 49, n. 23, p. 39409-39418, dez. 2023. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.09.286>

SUNARSO, Jaka; HASHIM, Siti Salwa; ZHU, Na; ZHOU, Wei. Perovskite oxides applications in high temperature oxygen separation, solid oxide fuel cell and membrane reactor: A review. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 61, p. 57-77, jul. 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.pecs.2017.03.003>

TANG, X.G.; CHEW, K.-H.; CHAN, H.L.W. Diffuse phase transition and dielectric tunability of $\text{Ba}(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ relaxor ferroelectric ceramics. **Acta Materialia**, v. 52, n. 17, p. 5177-5183, out. 2004. <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2004.07.028>

TIRUMALASETTI, Kalpana; ASHOK, J.; GUDIGUNTLA, Ravi; BABU, N. Ch. Ramesh; GEETHA, P.; PRABHAKAR, Virupakshi; NAGARAJU, G.; BABU, A. Chitti; SREEDHAR, Pandiri. Observations on the structural, piezoelectric, and impedance properties of cation-(La and Sn) modified lead zirconium titanate (PLZST) ceramics. **Journal of Materials Science**, v. 35, n. 6, p. 454, 28 fev. 2024. <http://dx.doi.org/10.1007/s10854-024-12244-w>

TOBY, Brian H. R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? **Powder Diffraction**, v. 21, n. 1, p. 67-70, mar. 2006. <https://doi.org/10.1154/1.2179804>

TOBY, Brian H.; VON DREELE, R.B. **Journal of Applied Crystallography**, v. 46, p. 544-549, 2013. <https://doi.org/10.1107/S0021889813003531>

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

VALASEK, Joseph. Piezo-Electric and Allied Phenomena in Rochelle Salt. **Physical Review**, v. 17, n. 4, p. 475-481, 1 abr. 1921. <http://dx.doi.org/10.1103/physrev.17.475>

VIEHLAND, Dwight; LI, Jie-Fang; DAI, Xunhu; XU, Z. Structural and property studies of high Zr-content lead zirconate titanate. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 57, n. 10, p. 1545-1554, out. 1996. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-3697\(96\)00025-x](http://dx.doi.org/10.1016/0022-3697(96)00025-x)

WANG, Ge; LU, Zhilun; LI, Yong; LI, Linhao; JI, Hongfen; FETEIRA, Antonio; ZHOU, Di; WANG, Dawei; ZHANG, Shujun; REANEY, Ian M. Electroceramics for High-Energy Density Capacitors: Current Status and Future Perspectives. **Chemical Reviews**, v. 121, n. 10, p. 6124-6172, 28 abr. 2021. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c01264>

WANG, Lin; LI, Qiang; XUE, Lihong; ZHANG, Yiling. Effect of Zr: Sn ratio in the lead lanthanum zirconate stannate titanate ceramics on microstructure and electric properties. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 68, n. 10, p. 2008-2013, 1 out. 2007. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpcs.2007.06.021>

WONDERLING, Nichole; BREVAL, Else; DOUGHERTY, Joseph P. X-ray diffraction analysis of lanthanum and titanium substituted lead zirconate, **Powder Diffraction**, v. 17, n. 4, p. 295-300, dez. 2002. <https://doi.org/10.1154/1.1505046>

WU, Dun; QIN, Shuai; LIU, Huiting; CAO, Zheng; CHEN, Junfeng; FANG, Bijun; LIU, Chunlin. Enhancing piezoelectricity of PLZT ceramics by bismuth stearate coating via water-soluble defatted powder injection molding. **Ceramics International**, v. 47, n. 13, p. 17956-17963, jul. 2021. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.03.109>

XU, Yuhuan. **Ferroelectric materials and their applications**. 1. ed. Amsterdam: Elsevier Science Publishers B.V., 1991. <https://doi.org/10.1016/C2009-0-12800-3>

XU, Zhengkui; CHAN, Wai-Hung. Preparation and electrical properties of highly (111) oriented antiferroelectric PLZST films by radio frequency magnetron sputtering. **Acta Materialia**, v. 55, n. 11, p. 3923-3928, jun. 2007. <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2007.03.008>

XU, Ran; TIAN, Jingjing; ZHU, Qingshan; ZHAO, Tian; FENG, Yujun; WEI, Xiaoyong; XU, Zhuo. Effects of La-induced phase transition on energy storage and discharge properties of PLZST ferroelectric/antiferroelectric ceramics, **Ceramics International**, v. 43, n. 16, p. 13918-13923, nov. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.07.120>

XU, Zhewei; ZENG, Xia; CAO, Zhaodong; LING, Liang; QIU, Pingsun; HE, Xiyun. Effects of barium substitution on the optical and electrical properties of PLZT transparent electro-optical ceramics. **Ceramics International**, v. 45, n. 14, p. 17890-17897, out. 2019. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.06.005>

YAO, Z.; Z. Song, H. Hao, Z. Yu, M. Cao, S. Zhang, M.T. Lanagan, H. Liu Homogeneous/Inhomogeneous-Structured Dielectrics and their Energy-Storage Performances, **Advanced Materials**, v. 29, n. 20, p. 1601727, 23 fev. 2017. <https://doi.org/10.1002/adma.201601727>

YU, Xiao; ZHONG, Ni; CHENG, Yan; XIN, Tianjiao; LUO, Qing; GONG, Tiancheng; CHEN, Jiezhhi; WU, Jixuan; CHENG, Ran; FU, Zhiyuan. Ferroelectric materials, devices, and chips technologies for advanced computing and memory applications: development and challenges. **Science China Information Sciences**, v. 68, n. 6, p. 160401, 26 maio 2025. <http://dx.doi.org/10.1007/s11432-025-4432-x>

YU, Yuxi; ZHANG, Yangyang; ZOU, Kailun; CHEN, Guang; ZHANG, Ying; LI, Hao; LU, Yinmei; ZHANG, Qingfeng; HE, Yunbin. High energy density and efficiency in (Pb,La)(Zr,Sn,Ti)O₃ antiferroelectric ceramics with high La³⁺ content and optimized Sn⁴⁺ content. **Ceramics International**, v. 45, n. 18, p. 24419-24424, 15 dez. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.08.164>

YUAN, Yongbo; XIAO, Zhengguo; YANG, Bin; HUANG, Jinsong. Arising applications of ferroelectric materials in photovoltaic devices. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 17, p. 6027-6041, 2014. <http://dx.doi.org/10.1039/c3ta14188h>

YURKOV, A.L.; SARKISYAN, T.A.; IVANOV, D.A.; BRADT, R.C. Final stages of sintering of ceramic materials: Effect of residual porosity and microstructure on mechanical characteristics of surface. **Ceramics International**, v. 23, n. 5, p. 389-399, 1997. [https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(96\)00041-7](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(96)00041-7)

ZAHLER, M. Pascal; KRASCHEWSKI, Simon M.; STÖRMER, Heike; GERTHSEN, Dagmar; BÄURER, Michael; RHEINHEIMER, Wolfgang. Grain growth and segregation in Fe-doped SrTiO₃: Experimental evidence for solute drag, **Journal of the European Ceramics Society**, v. 43, n. 4, p. 1613-1624, abr. 2023. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.11.074>

ZHANG, Huan; LI, Na; LI, Keyan; XUE, Dongfeng. Structural stability and formability of ABO₃-type perovskite compounds. **Acta Crystallographica B**, v. 63, n. 6, p. 812-818, 9 nov. 2007. <http://dx.doi.org/10.1107/s0108768107046174>

ZHANG, Ling; JIANG, Shenglin; ZENG, Yike; FU, Ming; HAN, Kuo; LI, Qi; WANG, Qing; ZHANG, Guangzu. Y doping and grain size co-effects on the electrical energy storage performance of (Pb_{0.87}Ba_{0.1}La_{0.02})(Zr_{0.65}Sn_{0.3}Ti_{0.05})O₃ anti-ferroelectric ceramics. **Ceramics International**, v. 40, n. 4, p. 5455-5460, maio 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.10.131>

ZHANG, Qian; LIU, Xiaolin; ZHANG, Yong; SONG, Xiaozhen; ZHU, Jia; BATURIN, Ivan; CHEN, Jianfeng. Effect of barium content on dielectric and energy storage properties of (Pb,L a,Ba)(Zr,Sn,Ti)O₃ ceramics. **Ceramics International**, v. 41, n. 2, p. 3030-3035, mar. 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.10.139>

ZHANG, Shujun; MALIČ, Barbara; LI, Jing-Feng; RÖDEL, Jürgen. Lead-free ferroelectric materials: Prospective applications. **Journal of Materials Research**, v. 36, n. 5, p. 985-995, 14 mar. 2021. <http://dx.doi.org/10.1557/s43578-021-00180-y>

ZHANG, W.F.; HUANG, Y.B.; ZHANG, M.S. Optical properties of ferroelectric (Pb, La)(Zr, Ti)O₃ thin films grown by pulsed laser deposition. **Applied Surface Science**, v. 158, n. 3-4, p. 185-189, maio 2000. [http://dx.doi.org/10.1016/s0169-4332\(99\)00581](http://dx.doi.org/10.1016/s0169-4332(99)00581)

ZHOU, Jian.; HE, Chenchen; YU, Zemin; LIU, Deke; ZHANG, Kai; XU, Ran. Gd-doped (Pb,La)(Zr,Sn,Ti)O₃ antiferroelectric ceramic dielectric materials for high power energy storage capacitor, **Electrical Materials and Applications**, v. 3, p. e70004, 7 dez. 2024. <https://doi.org/10.1049/ema3.70004>

ZHOU, Zuopu; JIAO, Leming; ZHENG, Zijie; CHEN, Yue; HAN, Kaizhen; KANG, Yuye; ZHANG, Dong; WANG, Xiaolin; KONG, Qiwen; SUN, Chen. Ferroelectric capacitive memories: devices, arrays, and applications. **Nano Convergence**, v. 12, n. 1, p. 3, 22 jan. 2025. <http://dx.doi.org/10.1186/s40580-024-00463-0>