

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA - UNESP**  
**“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”**  
Programa de Pós-graduação em Ciências e Tecnologia de Materiais

Jhonatan Alfaro Alfaro

**SÍNTESE DE ÓXIDOS DE PEROVSKITAS FERROELÉTRICAS PARA  
APLICAÇÕES FOTOVOLTAICAS**

Presidente Prudente – SP  
2024

Jhonatan Alfaro Alfaro

## SÍNTESE DE ÓXIDOS DE PEROVSKITAS FERROELÉTRICAS PARA APLICAÇÕES FOTOVOLTAICAS

Dissertação apresentada como requisito à obtenção do título de Mestre à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Programa de Pós-Graduação em Ciências e Tecnologia de Materiais, área de concentração Materiais Cerâmicos, sob a orientação do Prof. Dr. Silvio Rainho Teixeira.

Presidente Prudente – SP  
2024

A385s

Alfaro, Jhonatan Alfaro

Síntese de Óxidos de Perovskitas Ferroelétricas para aplicações fotovoltaicas / Jhonatan Alfaro Alfaro. -- Presidente Prudente, 2024  
93 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp),  
Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente

Orientador: Silvio Rainho Teixeira

1. Perovskita. 2. Ferroelétrico. I. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE JHONATAN ALFARO ALFARO, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 15 dias do mês de março do ano de 2024, às 14:00 horas, por meio de Videoconferência, realizou-se a defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de JHONATAN ALFARO ALFARO, intitulada **Síntese de Óxidos de Perovskitas Ferroelétricas para aplicações fotovoltaicas**. A Comissão Examinadora foi constituída pelos seguintes membros: Prof. Dr. SILVIO RAINHO TEIXEIRA (Orientador(a) - Participação Virtual) do(a) Departamento de Física Química e Biologia / Faculdade de Ciências e Tecnologia - Unesp/Câmpus de Presidente Prudente, Prof. Dr. RAFAEL ZADOROSNY (Participação Virtual) do(a) Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira - Unesp, Prof. Dr. DEUBER LINCON DA SILVA AGOSTINI (Participação Virtual) do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências e Tecnologia - Unesp/Câmpus de Presidente Prudente. Após a exposição pelo mestrando e arguição pelos membros da Comissão Examinadora que participaram do ato, de forma presencial e/ou virtual, o discente recebeu o conceito final: APROVADO. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelo(a) Presidente(a) da Comissão Examinadora.

Prof. Dr. SILVIO RAINHO TEIXEIRA



Documento assinado digitalmente  
SILVIO RAINHO TEIXEIRA  
Data: 15/03/2024 16:53:13-0300  
Verifique em <https://validar.jf.gov.br>

A toda minha família, em especial ao meu  
filho Benjamin Jhonatan.

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a Deus por me mostra o caminho certo a seguir, pela vida, pela fortaleza e os conhecimentos recebidos para concluir esta meta, pela oportunidade de viajar ao Brasil para fazer meus estudos. Por ter colocado no meu caminho a cada uma das pessoas, que contribuíram direta ou indiretamente na elaboração deste trabalho.

A minha família em Perú, minha mãe Maria e minhas irmãs Guissela, Elizabeth e Maritza, por todo suporte, amor e incentivo de vida. Agradeço a Vanessa por acreditar em mim, pelo apoio incondicional, obrigado por tudo. E também a meu filho Benjamin, que com sua inocência adoçara cada momento difícil.

Ao meu orientador Prof. Dr. Silvio Rainho Teixeira, por receber-me no grupo LCGRS/LaMac da UNESP, por acreditar em mim, por sua amizade, pela ajuda. Além disso, agradeço por toda compreensão e paciência que teve comigo durante o desenvolvimento desta pesquisa e por sempre estar disponível para sanar dúvidas e auxiliar no que fosse preciso.

Ao Prof. Dr. Victor Ciro Solano Reynoso pelo apoio e colaboração, paciência, incentivo e seu conhecimento transmitido ao longo desta jornada.

Ao doutorando Bruno Potensa pela ajuda nas sínteses dos compostos pelo método polioli, orientação e confiança ainda sem me conhecer.

Com muito carinho agradeço ao meu amigo e colega Gleyson, por ter dividido essa jornada comigo desde o início, também a tornando mais leve, e por sempre ter incentivado e apoiado.

Aos amigos que fiz no LCGRS/LaMac: Luís Fernando, Felipe, Renata, Camilla, professora Agda Eunice e Wagner, pela ajuda oferecida, conversa, correções, momentos de descontração.

Agradeço à FAPESP pela parceria e colaboração com nosso grupo de pesquisa, processo 2013/07296-2 Fundação de Amparo à Pesquisa do estado de São Paulo (FAPESP).

## RESUMO

Semicondutores ferroelétricos com estrutura da perovskita capazes de absorver a luz visível, tem atraído interesse científico e tecnológico, devido a apresentarem valores baixos de band-gaps ( $E_g$ ), próximos do valor ótimo teórico de aproximadamente 1,4 eV. É bem conhecido que os semicondutores que absorvem luz visível e ultravioleta são amplamente utilizados em dispositivos fotovoltaicos, desta maneira, tem encorajado a aplicação desses materiais na camada ativa de células solares. Óxidos ferroelétricos geralmente possuem elevados band-gaps (2,7-4 eV), o que só permite o aproveitamento de 8-20% do espectro solar. No entanto, o desenvolvimento de novos semicondutores ferroelétricos capazes de absorver a luz visível, particularmente a solução sólida com estrutura perovskita  $[KNbO_3]_{x-1}[BaNi_{0,5}Nb_{0,5}O_{3-\delta}]_x$ , chamada de KBNNO, possuem um intervalo de band-gap direto amplamente ajustável, onde ao variar a composição de  $x = 0,1$  a  $0,5$ , obteve-se o material dopado com band-gaps na faixa de 1,18 a 2 eV. Para a composição  $x = 0,1$ , obteve-se  $E_g=1,39$  eV, valor próximo do ideal para absorção da luz visível. Rotas de sínteses simples, com etapas, tempos e temperaturas reduzidas são essenciais para o progresso da aplicação de tais óxidos ferroelétricos em células solares. Em vista disso, neste trabalho, reporta-se a síntese da solução sólida baseadas em KBNNO com  $x=0,1$  e  $0,05$ , chamadas de 0.1KBNNO e 0.05KBNNO, respetivamente, tanto pelo método por reação de estado sólido quanto pelo método de poliol modificado. Um conjunto de técnicas foi utilizado para a caracterização das amostras e os resultados mostraram que o método de reação de estado sólido foi mais eficiente na obtenção do material. Foi observado das medidas Raman que todas as amostras apresentam ferroeletricidade. A cor verde da amostra é um indicativo da menor energia do band-gap, que o do  $KNbO_3$ , que é branco. Os espectros de impedância elétrica apresentadas por estes materiais estão diretamente associadas a relaxações do tipo não Debye. A condutividade DC para os compostos sintetizado pelo método por reação de estado sólido apresentam valores superiores que as sintetizadas pelo método de poliol.

**Palavras-Chave:** Ferroelétrico, perovskita, reação de estado sólido, poliol modificado, KBNNO.

## ABSTRACT

Ferroelectric semiconductors with perovskite structure capable of absorbing visible light have attracted scientific and technological interest, due to their low band-gap ( $E_g$ ) values, close to the optimal theoretical value of approximately 1.4 eV. It is well known that semiconductors that absorb visible and ultraviolet light are widely used in photovoltaic devices, thus, it has encouraged the application of these materials in the active layer of solar cells. Ferroelectric oxides generally have high band-gaps (2.7-4 eV), which only allows the use of 8-20% of the solar spectrum. However, the development of new ferroelectric semiconductors capable of absorbing visible light, particularly solid solution with perovskite structure  $[KNbO_3]_{x-1}[BaNi_{0.5}Nb_{0.5}O_{3-\delta}]_x$  called KBNNO; have a broadly adjustable direct band-gap range, where by varying the composition from  $x=0.1$  to 0.5, the authors obtained the doped material with band-gaps in the range of 1.18 to 2 eV. For the composition  $x=0.1$ ,  $E_g=1.39$  eV was obtained, a value close to the ideal for absorption of visible light. Simple synthesis routes, with steps, times and reduced temperatures are essential for the progress of the application of such ferroelectric oxides in solar cells. In view of this, in this work, we report the synthesis of solid solution based on KBNNO with  $x=0.1$  e  $0.05$ , called 0.1KBNNO and 0.05KBNNO, respectively, both by the solid state reaction method and the modified polyol method. A set of techniques was used to characterize the samples and the results showed that the solid state reaction method was more efficient in obtaining the material. It was observed from the Raman measurements that all samples present ferroelectricity. The green color of the sample is an indication of the lower band-gap energy than that of  $KNbO_3$ , which is white. The electrical impedance spectra presented by these materials are directly associated with non-Debye type relaxations. The DC conductivity for compounds synthesized by the solid state reaction method presents higher values than those synthesized by the polyol method.

**Key-words:** Ferroelectric, perovskite, solid state reaction, modified polyol, KBNNO.

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	12
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	16
2.1 O espectro solar e eficiência de conversão fotovoltaica.....	16
2.2 Estruturas das bandas de energias nos materiais sólidos .....	20
2.3 Defeitos em sólidos cristalinos.....	22
2.4 Perovskita $[KNbO_3]_{1-x}[BaNi_{0,5}Nb_{0,5}O_{3-\delta}]_x$ ou KBNNO.....	26
2.5 Estrutura Perovskita e ferroelétricos relacionados .....	31
2.6 Ferroelétricos fotovoltaicos e ferroeletricidade.....	34
3. MATERIAIS E MÉTODOS .....	38
3.1 Preparação das amostras.....	38
3.1.1 Método 1: Síntese por reação de estado sólido .....	38
3.1.2 Método 2: Síntese por políol modificado.....	40
3.1.3 Sinterização Convencional.....	42
3.2 Técnicas de Caracterização.....	43
3.2.1 Difração de Raios-X (DRX) .....	43

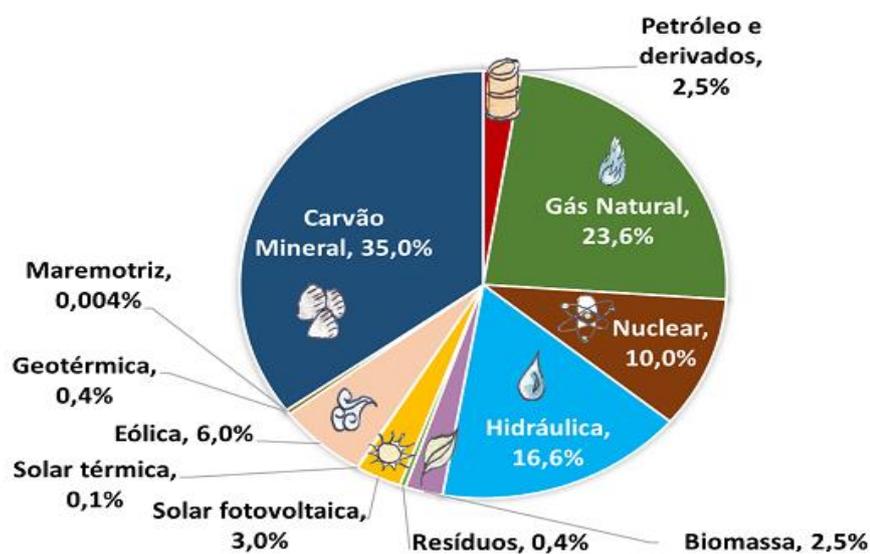
3.2.2	Fluorescência de Raios X.....	45
3.2.3	Espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis).....	45
3.2.4	Espectroscopia Raman.....	48
3.2.5	Espectroscopia de Impedância .....	48
3.2.5.1	A permissividade dielétrica.....	51
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	54
4.1	Sínteses da 0.1KBNNNO e 0.05KBNNNO.....	54
4.2	DRX dos pós de 0.1KBNNNO e 0.05KBNNNO.....	55
4.3	Espectroscopia UV-Vis com refletância difusa do pó de 0.1KBNNNO e 0.05KBNNNO .....	58
4.4	Sinterização das Pastilhas de 0.1KBNNNO e 0.05KBNNNO.....	61
4.5	DRX das pastilhas de 0.1KBNNNO e 0.05KBNNNO sinterizadas.....	62
4.6	Composição química:.....	64
4.7	Espectrometria Raman.....	66
4.8	Caracterização das medidas de impedância elétrica.....	68
4.8.1	Análise dos dados de impedância elétrica.....	74
4.8.2	Modelagem de circuito equivalente das medidas de impedância elétrica.....	76

4.8.3	Condutividade elétrica AC .....	82
4.9	Identificação estrutural das fases da amostra 0.1KBNNO utilizando o método de Rietveld.....	85
5.	CONCLUSÕES.....	87
6.	REFERÊNCIAS .....	89

## 1. INTRODUÇÃO

A geração de energia esteve e continua fortemente ligada ao uso abusivo de recursos poluentes como o petróleo, carvão e gás natural, base da indústria de energia da sociedade atual. A Figura 1 mostra a geração de energia mundial, onde se pode observar que as fontes ainda dominantes são de natureza fóssil. A grande dependência do setor energético dos combustíveis fósseis gera problemas ambientais, além de inúmeros conflitos de natureza socioeconômica derivados da localização excessiva de alguns desses recursos. Devido ao aumento do consumo de energia como consequência de um aumento exponencial da população e a correspondente procura energética, sendo a demanda atual de energia da ordem de 16TW e em 2050 vai para 30TW (SWENSON, 2016).

**Figura 1.** Matriz elétrica mundial 2020.

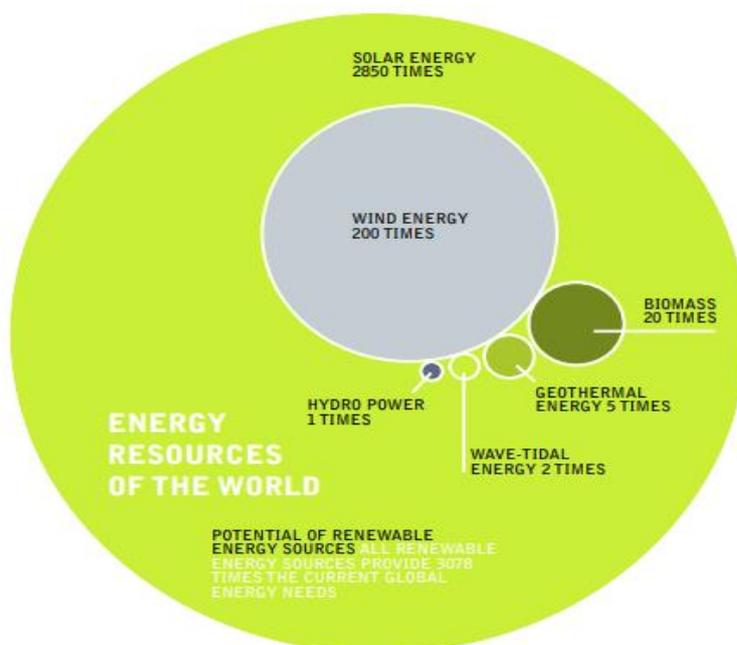


Fonte: Pep (2021)

Além disso, é previsto o esgotamento num período de tempo não muito longo destes recursos de origem fóssil e não renovável. Há a necessidade de se iniciar uma transição energética controlada para novos cenários liderada por tecnologias alternativas que permitem um desenvolvimento ambiental, social e econômico mais sustentável. Nesta área, a energias renováveis, especialmente a energia solar para utilização em tecnologias fotovoltaicas, é a mais promissora, com fonte de energia

praticamente inesgotável como o Sol. Em um dia, a luz do sol que atinge a terra produz energia suficiente para atender às atuais necessidades globais de energia e ainda 2850 vezes a energia atual. O grande potencial solar é uma das razões mais importantes para pensar muito seriamente em usar energia solar, em a Figura 2, se mostra o potencial energético disponível para as várias fontes alternativas. Estas poderão ser as fontes que alimentarão a população num futuro próximo (ALONSO, 2015). Segundo Smalley (2015),  $1,65 \times 10^{17}$  Watts atingem a Terra a cada dia.

**Figura 2.** Potencial de fontes de energia renováveis.



Fonte: Greenpeace/EREC (2008)

O interesse geral pela energia solar aumentou nos últimos anos e tem sido considerada a mais atrativa das fontes alternativas de energia do futuro. A conversão direta da radiação solar em energia elétrica se destaca por ser a mais abundante do planeta, proporcionando eficiência e sustentabilidade (LORENZO, 1994). A possibilidade de utilizar a energia de forma controlada para os nossos fins permitiu o desenvolvimento de sistemas completos de transformação, armazenamento e distribuição. A energia solar fotovoltaica é uma fonte de energia que produz eletricidade de origem renovável obtida diretamente da radiação solar através de um dispositivo semicondutor denominado célula fotovoltaica. Existem diferentes tipos de

células solares, entre as quais encontramos as de silício, que atualmente é a mais comercializada. Além disso, os diferentes tipos de células podem ser encontrados nas diferentes gerações de células fotovoltaicas existentes: primeira geração baseados em silício (Wafer), segunda geração de filmes finos comerciais, terceira geração de filmes finos emergentes e quarta geração de filmes finos inorgânicos-orgânicos (OLALERU et. al, 2019; GREEN et. al, 2014). Nesta quarta geração podemos encontrar o uso das perovskitas. O estudo de células solares de perovskita teve um rápido avanço de 2009 com eficiência de 5%, até 2022 onde se obtém uma célula com eficiência de 25,5% (TONG et. al, 2022), um valor superior às células orgânicas e mais barato que as células de silício.

A eficiência de células solares está sujeita às diversas limitações extrínsecas que a princípio são passíveis de serem eliminadas. Estas limitações incluem perdas relativas às reflexões, resistência do dispositivo, coleta incompleta dos portadores de carga, absorção da radiação em camadas não ativas, aumento de temperatura do dispositivo acima da temperatura ambiente, entre outras (HENRY, 1980). No entanto, ainda que esses fatores sejam eliminados, há uma perda intrínseca, vinculada ao material da camada ativa, que ainda é uma dificuldade recorrente e um campo de pesquisa bastante investigado. Esta perda refere-se à adequação do band-gap ( $E_g$ ) do material ao amplo espectro solar. Fótons com energia menor do que  $E_g$  não são absorvidos pelo material e fótons com energias muito maiores geram pares elétron-buraco que perdem rapidamente a energia excedente na forma de calor. Um material ideal para a camada ativa é aquele que absorve todo o espectro visível e parte do infravermelho próximo e, como esta é uma faixa bastante ampla, estima-se que o valor ótimo de band-gap para aplicações fotovoltaicas seja da ordem de 1,4 eV (NAYAK, 2014).

O desenvolvimento de novos materiais absorvedores, como as perovskitas modificadas e as perovskitas orgânico-inorgânicas, tem avançado, contribuindo com o conhecimento do funcionamento, desempenho e potencial desses materiais em aplicações fotovoltaicas. Geralmente o band-gap das perovskitas encontra-se na faixa de 2,7 a 4 eV, sendo estes altos valores resultantes principalmente da natureza das ligações químicas entre os metais de transição e o oxigênio e da grande diferença de

eletronegatividade entre esses elementos que costumam estar presentes nessa classe de materiais. Desta forma, grande parte das estratégias atuais para emprego das perovskitas em células solares se baseiam na chamada “engenharia de band-gap” em semicondutores, cujo objetivo principal é reduzir o valor de  $E_g$  e alcançar maiores coeficientes de absorção no material.

No entanto, tem sido desenvolvidos novos semicondutores ferroelétricos, particularmente uma família de óxidos derivados do niobato de potássio,  $\text{KNbO}_3$ , chamada de KBNNO, cuja fórmula é  $[\text{KNbO}_3]_{1-x}[\text{BaNi}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}]_x$ . Ao variar a composição de  $x = 0,1$  a  $0,5$ , os autores (GRINBERG et. al, 2013) obtiveram o material dopado com band-gaps na faixa de 1,18 a 3,8 eV. Para a composição  $x = 0,1$ , obteve-se  $E_g=1,39$  eV, valor próximo do ideal para células solares. Na publicação original, o KBNNO foi sintetizado via estado sólido a partir de óxidos metálicos, empregando-se longos tempos e temperaturas de calcinação. Posteriormente, alguns trabalhos reportaram a síntese do material por rotas alternativas como deposição por laser pulsado (ZHOU et. al, 2016), sol-gel (LOMBARDI et. al, 2016) e Pechini (WU et. al, 2016), combustão no estado sólido (SRIPHAN et. al, 2017), combustão em solução (NASCIMENTO et. al, 2019) e hidrotermal (ABHINAY E MAZUMBER, 2020). A busca por metodologias de síntese simples, com etapas, tempos e temperaturas reduzidas são essenciais para o progresso das pesquisas a respeito das propriedades e aplicação da KBNNO em células solares. No entanto, a sínteses de perovskitas de baixo  $E_g$  para conversão da luz solar em eletricidade ainda é um desafio e um campo de estudos bastante amplo no campo da ciência dos materiais.

Nesta dissertação de mestrado, os objetivos principais foram o de sintetizar, tanto pelo método por reação de estado sólido como pelo método de poliol modificado, comparar e caracterizar os compostos para uso em aplicações fotovoltaicas.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 O espectro solar e eficiência de conversão fotovoltaica

O Sol irradia em uma faixa de comprimentos de onda ( $\lambda$ ) que engloba desde as ondas de rádio (1 m) até os raios gama ( $10^{-12}$  m). A faixa de comprimentos de onda sensíveis aos nossos olhos é chamada de espectro visível e compreende valores de  $\lambda$  entre 400 e 750 nm. Ainda que essa faixa corresponda somente a 1/8 de todo o espectro, ela é responsável por 45% de toda a energia irradiada. A distribuição de energia ao longo das diferentes regiões do espectro emitido pelo sol pode ser dividida em 3 regiões principais: Infravermelho ( $\lambda > 750$  nm), visível ( $400 < \lambda < 750$  nm), e ultravioleta (UV) ( $\lambda < 400$  nm) (ROSA, 2013).

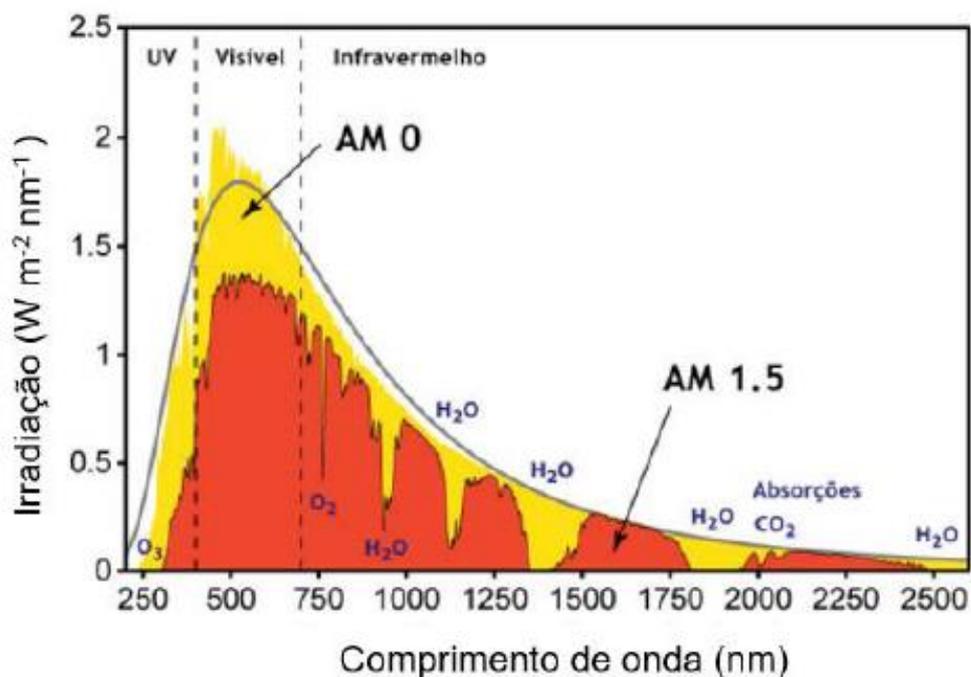
Ao penetrar na atmosfera terrestre, as radiações sofrem diversos processos de espalhamento e absorção, modificando, em termos práticos, o espectro útil que atinge as células solares. Os comprimentos de onda inferiores a 300 nm, por exemplo, são absorvidos por diversas moléculas presentes na atmosfera, causando reações fotoquímicas, fotoionizações e aquecimento do ar (ROSA, 2013).

Para identificar os espectros de acordo com as condições atmosféricas, criou-se uma nomenclatura padrão conhecida como *Air Mass* (AM), dada pela equação 1, onde  $\theta$  é o ângulo formado entre o Sol e a superfície da Terra ( $\theta = 0^\circ$  corresponde à incidência na direção perpendicular à superfície terrestre) (HENRY, 1980):

$$AM = \frac{1}{\cos(\theta)}. \quad (1)$$

Para aplicações espaciais, o espectro solar recebe denominação AM0 e para aplicações terrestres é utilizado o padrão AM1.5. A Figura 3 apresenta uma comparação visual entre os espectros de irradiação nas condições AM0 e AM1.5 incluindo as perdas decorrentes das absorções na atmosfera por gases e moléculas de água.

**Figura 3.** Irradiação espectral solar nas condições AM0 e AM1.5. São evidenciadas as perdas de intensidade entre as duas condições, decorrentes das absorções por moléculas de gases e água na atmosfera terrestre.



Fonte: Singulani (2009).

O amplo espectro solar dificulta a obtenção de um único material fotoativo 100% eficiente para aplicação em células solares. Isso ocorre, pois, fótons com energia menores que o *band-gap* do material absorvedor são incapazes de gerar pares elétron-buraco e simplesmente atravessam o material sem interagir com este ou interagindo somente através da geração de calor. Por outro lado, quando a energia dos fótons é muito maior que  $E_g$ , a energia excedente é perdida rapidamente na forma de calor, reduzindo o desempenho do dispositivo. Parte desses portadores de carga com alta energia poderiam, em alguns casos, criar outros pares elétron-buraco através de ionizações por impacto. No entanto, essas ionizações acontecem com baixa eficiência e contribuem muito pouco com a concentração total de portadores de carga no material fotoativo (ROSA, 2013).

Em um caso ideal, a eficiência de um dispositivo fotovoltaico (equação 2) depende somente da distribuição espectral e do *band-gap* do semicondutor, ignorando-se a maneira como o dispositivo opera (ROSA, 2013):

$$\eta_{ideal} = \frac{P_{L\ ideal}}{P_{in}}, \quad (2)$$

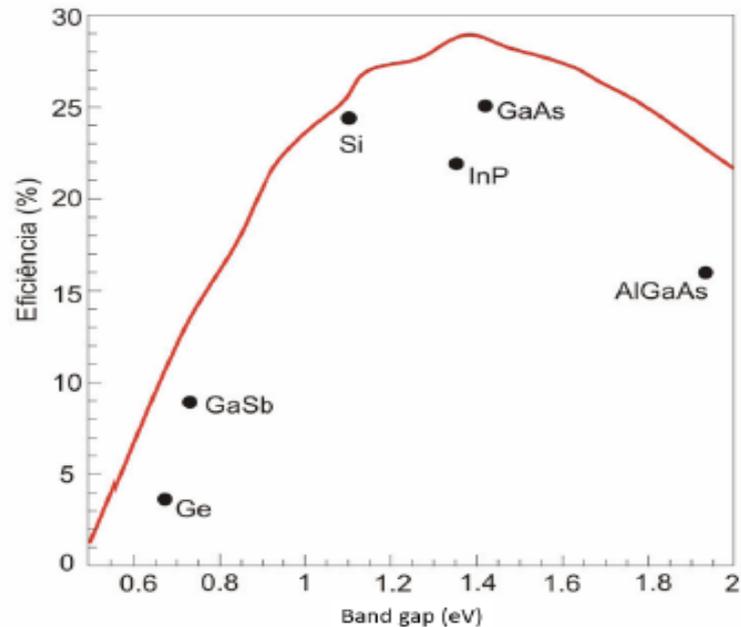
onde  $P_{L\ ideal}$  é a potência fornecida pelo dispositivo e  $P_{in}$  a potência da radiação incidente. No entanto, conforme visto, parte de  $P_{in}$  não é absorvida pelo material por conta das limitações intrínsecas do valor de  $E_g$ , sendo a potência útil ( $P_L$ ), na realidade dada pela equação 3.

$$P_L = \Phi_g \cdot E_G . \quad (3)$$

Onde  $\Phi_g$  é fluxo total de fótons com energia  $E > E_G$ .

A partir dos trabalhos de Shockley-Queisser (1961) e de Henry (1980), pode-se estimar que a eficiência de um material semicondutor em células fotovoltaicas está relacionada a  $E_g$  de acordo com a curva na Figura 4, onde também estão indicadas as eficiências e *band-gaps* de diversos materiais já aplicados em células fotovoltaicas. Estima-se, conforme visto no gráfico, que o valor ótimo de  $E_g$  para uma maior eficiência fotovoltaica é em torno de 1,4 eV.

**Figura 4.** Relação entre a eficiência de conversão fotovoltaica e o band-gap de diversos materiais aplicados em células solares.



Fonte: Singulani (2009).  
Adaptado.

Outras questões práticas, algumas já citadas anteriormente, que podem reduzir a eficiência da célula solar incluem:

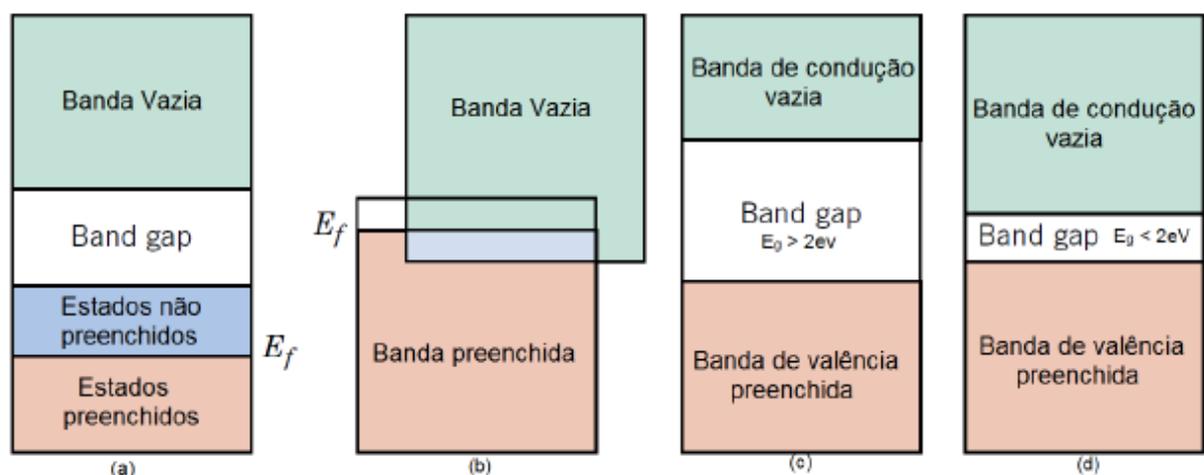
- 1) Reflexão de parte dos fótons incidentes ao invés de serem absorvidos;
- 2) Absorção de parte dos fótons incidentes por componentes não ativos da célula, como por exemplo os eletrodos;
- 3) Absorção reduzida no caso de camadas fotoativas com espessuras muito finas, que tornam o material ativo parcialmente transparente à radiação;
- 4) Baixo tempo de vida dos portadores de carga. Os elétrons e buracos se recombinam e perdem a energia absorvida quando o campo elétrico gerado na célula não é suficiente para separá-los e conduzi-los em direções opostas;

5) Elevada resistência elétrica da célula, que faz com que parte da energia seja perdida na forma de calor. Neste caso, o caminho entre a região onde a corrente é gerada e coletada deve ser minimizado.

## 2.2 Estruturas das bandas de energias nos materiais sólidos

As propriedades elétricas de um material sólido são consequência da sua estrutura de bandas eletrônicas. A maneira mais comum e didática de representar a estrutura de bandas eletrônicas está esquematizada na Figura 5. A energia correspondente ao estado eletrônico preenchido mais elevado a 0 K é conhecida como Energia de Fermi ( $E_f$ ). Elétrons que possuem energias maiores que a energia de Fermi podem ser influenciados e acelerados na presença de um campo elétrico, participando do processo de condução, sendo chamados de elétrons livres.

**Figura 5.** Possíveis estruturas de bandas eletrônicas em sólidos a 0K. (a) Estrutura encontrada em metais como o cobre, onde existem na mesma banda estados eletrônicos disponíveis acima e adjacentes aos estados preenchidos. (b) Estrutura encontrada em metais como o magnésio, onde há sobreposição das bandas externas preenchidas e vazias. (c) Estrutura de bandas característica dos isolantes ( $E_g > 2eV$ ). (d) Estrutura de bandas eletrônica encontrada em semicondutores ( $E_g < 2eV$ ) (CALLISTER, RETHWISCH, 2010).

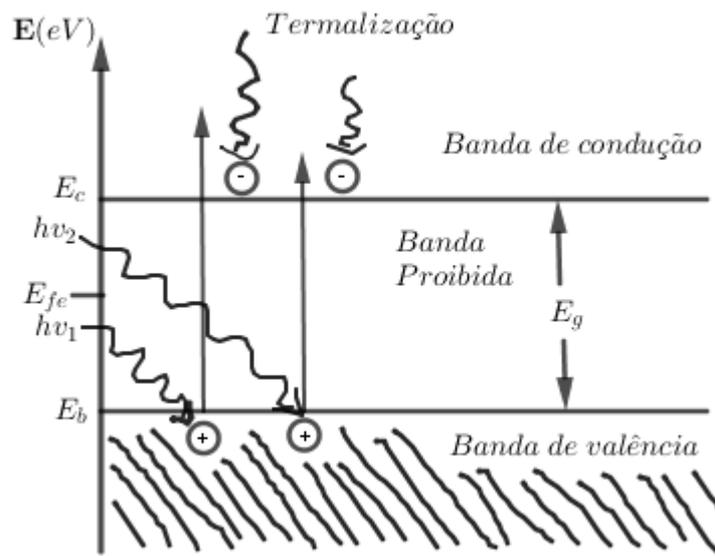


Fonte: Callister e Rethwisch (2010).  
Adaptado.

Em metais, os estados eletrônicos disponíveis encontram-se adjacentes aos estados eletrônicos preenchidos (Figura 3-a e b), de forma que não há barreira energética para excitar os elétrons para estados de maior energia. Em semicondutores e isolantes, uma banda de valência completamente preenchida é separada da banda de condução vazia ou estados de maior energia por um *gap* de níveis energéticos proibidos, chamado de *band-gap*. A Energia de Fermi, nestes casos, encontra-se dentro do espaçamento entre as bandas, próximo à região central. Em semicondutores, a magnitude do *band-gap* não é tão elevada, sendo possível que alguns elétrons sejam termicamente excitados à banda de condução, deixando posições eletrônicas vazias (buracos) na banda de valência anteriormente preenchida. Nestes materiais, a banda de valência completamente preenchida com elétrons está separada de uma banda de condução vazia por um espaçamento inferior a aproximadamente 2 eV (CALLISTER, RETHWISCH, 2010). Em isolantes perfeitos,  $E_g$  é tão elevado que a excitação térmica é insuficiente para alterar os estados eletrônicos e mesmo com o aumento de temperatura a banda de condução é completamente vazia de elétrons e a de valência completamente cheia, sem vacâncias. A magnitude de valores de  $E_g$  é ampla, variando de valores tão pequenos quanto 0,29 ao 0,35 eV (PbS) até 8 eV para óxidos estáveis como MgO e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (KINGERY, 1960).

Desta forma, nos semicondutores, como a Energia de Fermi está localizada dentro do espaçamento entre bandas, para se tornarem livres, os elétrons devem absorver uma energia superior ao  $E_g$ . A Figura 6 ilustra esquematicamente o processo de absorção de fótons com energias superiores ao  $E_g$  de um semicondutor, resultando na promoção de elétrons da banda de valência para a banda de condução, dando origem a um par elétron-buraco. É mostrada esquematicamente também a dissipação da energia em excesso na forma de calor, fenômeno chamado de termalização.

**Figura 6.** Geração de pares elétron-buraco pela incidência de fótons no material semiconductor. Os fótons possuem energia  $E$  igual a  $h\nu$ , onde  $h$  é a constante de Planck e  $\nu$  é a frequência da radiação.  $E_c$  e  $E_v$  correspondem ao nível inferior de energia da banda de condução e o nível superior de energia da banda de valência, respectivamente.  $E_{fe}$  corresponde ao nível de Fermi e  $E_g$  o valor do gap de energia ( $E_g = E_c - E_v$ ). Elétrons perdem energias em excesso através de processos de termalização ou aquecimento, representados esquematicamente na imagem.



Fonte: Pinho e Galdino (2014).  
Adaptado.

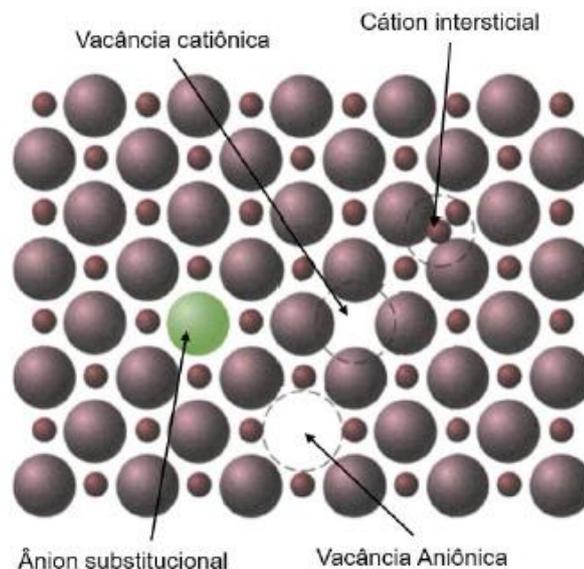
### 2.3 Defeitos em sólidos cristalinos

Muitas propriedades dos sólidos cristalinos, como condutividade, cor e luminescência, são determinadas pela presença de imperfeições ou defeitos. Os pares elétron-buraco citados nas seções anteriores configuram-se como imperfeições nos cristais em níveis eletrônicos. Quando este elétron está em proximidade interagindo com a vacância, ou buraco, formam um único sistema chamado de éxciton.

Uma classe comum de defeitos em sólidos cristalinos é a dos defeitos pontuais, associados com um ponto na rede e sua vizinhança imediata. Estes defeitos incluem

vacâncias, átomos intersticiais e átomos substitucionais, estando eles ilustrados na Figura 7. Cátions ou ânions podem ser substituídos por íons de elementos distintos daqueles constituintes do cristal original, configurando-se como um defeito substitucional. A ausência de um ânion ou de um cátion com respeito ao cristal perfeito são chamadas de vacâncias aniônicas ou catiônicas, respectivamente. A presença de um íon em um sítio intersticial, por sua vez, dá origem aos defeitos chamados de cátions ou ânions intersticiais.

**Figura 7.** Representações esquemáticas de defeitos pontuais do tipo vacâncias catiônica e aniônica, ânion substitucional e cátion intersticial. Cátions são representados pelos círculos de menor raio e ânions por círculos de maior raio.

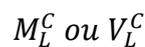


Fonte: Callister e Rethwisch (2010).  
Adaptado.

No caso das cerâmicas, os defeitos pontuais podem ser eletricamente carregados. Quando o material possui uma pequena quantidade de soluto (ou impureza), defeitos substitucionais ou intersticiais podem ocorrer tendo ou não cargas associadas a eles. Parte das mudanças nas propriedades do material decorrentes da presença de átomos de impureza são associados ao átomo em si e seu estado particular, sendo outra parte originada das imperfeições eletrônicas e atômicas no cristal base (KRÖGER, 1956).

Alguns defeitos pontuais podem ser originados em etapas posteriores à síntese do material. Por exemplo, a estequiometria de um composto pode se desviar da estequiometria original ao aquecer o material em diferentes tipos de atmosfera. Isso ocorre devido ao fato de que o composto tende a se equilibrar com a pressão parcial de seus componentes na atmosfera circundante, o que pode acarretar na mudança de composição e no tipo e concentração dos defeitos. Por exemplo, o tratamento térmico de um óxido MO em uma atmosfera com alta ou baixa pressão parcial de oxigênio pode resultar em um óxido deficiente em oxigênio  $MO_{1-x}$  ou deficiente em metal  $M_{1-y}O$ , respectivamente.

Kröger e Vink (1956) estabeleceram uma notação utilizada na descrição de defeitos pontuais em sólidos iônicos, tomando como base os sítios do cristal perfeito:



onde M corresponde a um átomo em particular e V a uma vacância. L denota o sítio na rede onde o defeito está localizado e C corresponde à carga efetiva do defeito. A carga efetiva é igual à diferença de valência entre a espécie no sítio L no cristal com defeito (M ou V) e a valência do átomo que ocupa este sítio no cristal perfeito. A carga efetiva pode ser representada das seguintes formas (RAHAMAN, 2004):

- a) Carga efetiva positiva:  $C = \bullet$
- b) Carga efetiva negativa:  $C = |$
- c) Carga efetiva neutra:  $C = x$

Como exemplo,  $Vo^{\bullet}$  corresponde a uma vacância de oxigênio de carga efetiva positiva igual a 2.  $Ni_{Nb}^{|||}$  corresponde a um cátion  $Ni^{+2}$  no sítio que normalmente seria ocupado por um íon  $Nb^{+5}$ , resultando em uma carga efetiva negativa igual a 3.

Para formação dos defeitos, no entanto, podem-se listar 3 regras a serem obedecidas (RAHAMAN, 2004):

- 1) Conservação da massa: o balanço de massa deve ser mantido. Em outras palavras, massa não é criada ou destruída na formação do defeito. Vacâncias não possuem massa e considera-se que defeitos eletrônicos não afetam o balanço de massa.
- 2) Eletroneutralidade: O cristal deve se manter eletricamente neutro, o que significa que a soma das cargas efetivas negativas e positivas deve ser igual a zero. Desta forma, se um cátion de valência +2 substitui um cátion de maior valência, +4, em um cristal, é necessário criar, por exemplo, uma vacância de oxigênio adjacente a este defeito para que a eletroneutralidade seja mantida.
- 3) Conservação da razão de sítios: Sítios podem ser criados ou destruídos na presença de defeitos, mas isto deve ocorrer de forma que a razão entre sítios catiônicos e aniônicos seja mantida no cristal.

Defeitos na rede, vacâncias, átomos intersticiais e solutos são sítios de perturbação e alteram os estados de energia na estrutura de bandas representada anteriormente na Figura 3. Em materiais de elevado  $E_g$ , a concentração de defeitos neutros é em muitas ordens de grandeza menor do que a concentração de defeitos ionizados. Para materiais de *band-gap* pequeno, particularmente considerando os metais de transição com orbitais *d* não preenchidos e elementos de maior massa molecular, os níveis de energia associados a defeitos se encontram próximos do nível de Fermi, ocorrem defeitos não ionizados ou parcialmente ionizados e os níveis energéticos são mais complicados e frequentemente mais controversos (KINGERY, 1960).

Tendo-se conhecimento da presença de vacâncias e íons intersticiais, é comum a existência de compostos não estequiométricos, ou seja, a razão entre os ânions e cátions de seus constituintes não é constante. A variação na estequiometria pode resultar, por exemplo, em oxigênio localizado em posições intersticiais ou sítios de vacâncias catiônicas. Para compensar o menor número de cátions e a perda na carga positiva, alguns íons podem assumir outra valência, como é o caso da oxidação do  $Fe^{+2}$  em  $Fe^{+3}$ . Como exemplo tem-se a Wüstita (composição aproximada  $Fe_{0,95}O$ ), que pode ser interpretada como uma solução sólida de  $Fe_2O_3$  em  $FeO$ , na qual, para que seja mantida a eletroneutralidade, 3 íons  $Fe^{+2}$  são substituídos por 2 cátions  $Fe^{+3}$  e uma vacância (KINGERY, 1960). Essas estruturas podem ser consideradas, de um

ponto de vista químico, como soluções sólidas de elementos em estados de oxidação maiores e menores. Na prática, os elétrons associados com as diferentes valências frequentemente não estão fixados em um sítio específico, migrando constantemente de uma posição a outra no cristal.

Óxidos compostos de cátions com elevado potencial de ionização (que tendem a apresentar apenas um estado de oxidação) como o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{MgO}$  geralmente apresentam poucas variações de estequiometria e geralmente associadas à presença de impurezas. Óxidos contendo cátions de baixo potencial de ionização, por sua vez, podem apresentar largas variações na estequiometria do composto (KINGERY, 1960).

#### 2.4 Perovskita $[\text{KNbO}_3]_{1-x}[\text{BaNi}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}]_x$ ou KBNNO

A perovskita, chamada KBNNO, cuja fórmula é  $[\text{KNbO}_3]_{1-x}[\text{BaNi}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}]_x$ , é formada a partir da solução sólida ferroelétrica de niobato de potássio,  $\text{KNbO}_3$  (KNO), e o niobato de níquel bário,  $\text{BaNi}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$  (GRINBERG et. al, 2013).

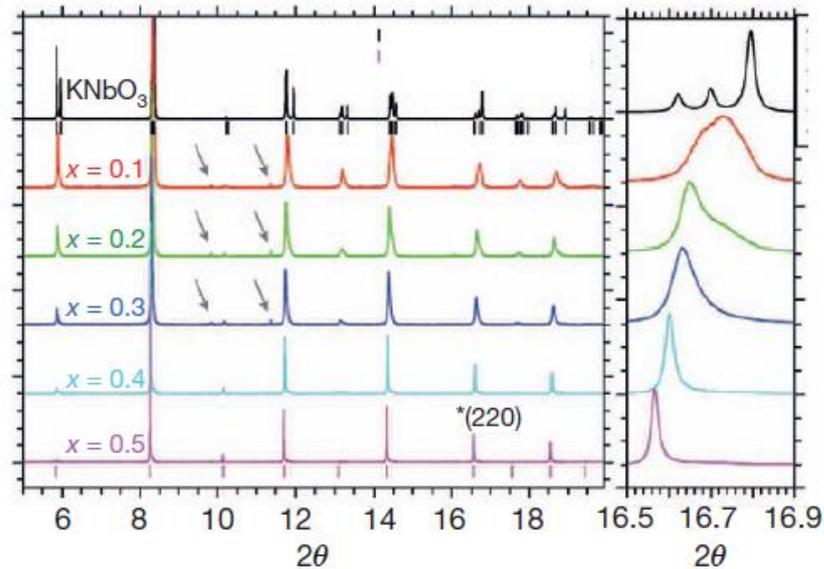
Grinberg et. al (2013) aplicaram o conceito de “engenharia de band-gap” através da dopagem do niobato de potássio,  $\text{KNbO}_3$  (KNO), com bário (Ba) e níquel (Ni) em diversas estequiometrias de forma a sintetizar a perovskita  $[\text{KNbO}_3]_{1-x}[\text{BaNi}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}]_x$  variando-se  $x$  de 0,1 a 0,5. Este material, também ferroelétrico, apresenta band-gaps na faixa de 1,1 a 2 eV, dependendo da composição. Estes valores são muito menores que os da KNO não dopada ( $E_g = 3,8$  eV), fazendo com que a KBNNO seja capaz de absorver de 3 a 6 vezes mais energia solar que os materiais ferroelétricos convencionais (GRINBERG et. al, 2013). Particularmente para  $x = 0,1$ , obteve-se  $E_g = 1,39$ , valor próximo do ideal para células solares. O coeficiente de absorção obtido para a KBNNO foi de aproximadamente  $2,5 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$  a 885 nm, valor comparável com o do CdTe e do GaAs, materiais muito utilizados na fabricação de células solares. A partir desse trabalho, outros autores buscaram reproduzir ou obter a KBNNO por outras rotas de síntese. Os trabalhos publicados encontram-se resumidos na Tabela 1.

**Tabela 1.** Publicações referentes à síntese da KBNNO, metodologia de síntese empregada e band-gaps obtidos.

Referência	Publicação	Método de síntese	Band-gap
Grinberg et. al	Nature /2013	Estado sólido	1,1-2 eV
Rezaie et. al	SPIE Proceedings/2015	SPEED	Não avaliado
Lombardi et. al	Journal of Materials Chemistry C/2016	Sol-gel	Não avaliado
Wu et. al	RSC Advances/2016	Sol-gel/Pechini	3,1 eV
Zhou et. al	Materials Letters/2016	Deposição por laser pulsado	2,51 eV
Sriphan at. al	Integrated Ferroelectrics/2017	Combustão no estado sólido	Não avaliado
Nascimento et. al	Cerâmica/2019	Combustão em solução	1,72 eV
Abhinay e Mazumber	Journal of Solid State Chemistry/2020	Hidrotermal	2,9 eV
Jianhao	Thesis/2020	Spin Coating	1,76 eV

Os autores partiram da perovskita  $\text{KNbO}_3$  justamente para aproveitar a polarização espontânea deste material. O processo de dopagem, por sua vez, proporciona a introdução de cátions  $\text{Ni}^{+2}$  substitucionais no sítio B combinados com vacâncias de oxigênio, dando origem a estados eletrônicos no interior da banda proibida da  $\text{KNO}$  original, reduzindo o  $E_g$ . As soluções sólidas  $[\text{KNbO}_3]_{1-x}[\text{BaNi}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}]_x$  foram produzidas via síntese no estado sólido (SSR) e por difração de raios-X foi possível observar a transição da estrutura cristalina ortorrômbica para a simetria cúbica com o aumento de  $x$ . No padrão de difração das amostras obtidas, exposto na Figura 8, a transição é observada pela transformação dos picos duplos característicos da  $\text{KNbO}_3$  ortorrômbica, em picos simples, correspondentes à simetria cúbica. No difratograma, as setas correspondem a picos de segundas fases decorrentes do excesso de níquel, conforme relatado pelos autores.

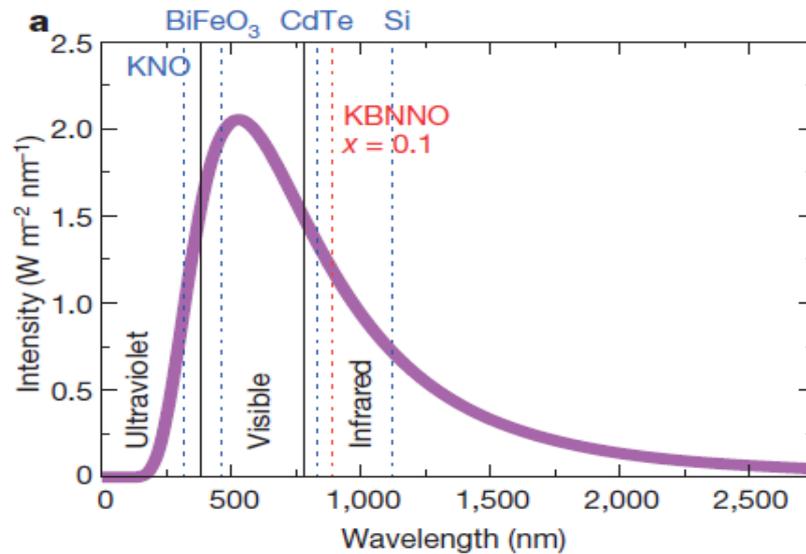
**Figura 8.** Difratomogramas de raios X com radiação sincrotron para as diversas composições da KBNNO obtidas por Grinberg et. al (2013).



Fonte: Grinberg et. al (2013).

A Figura 9 apresenta a localização dos valores de comprimentos de onda absorvidos da KBNNO ( $x=0,1$ ) e outros materiais aplicados em células solares com relação ao espectro solar. É possível verificar o deslocamento evidente para a região do visível-infra-vermelho próximo com relação ao material não dopado (KNO) e à ferrita de bismuto BiFeO<sub>3</sub>.

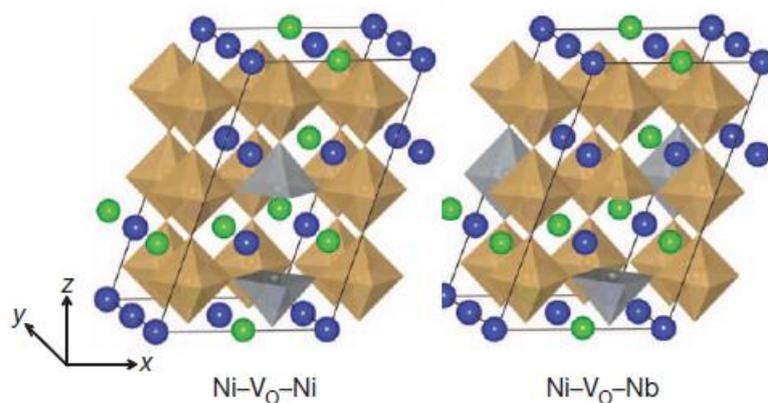
**Figura 9.** Espectro solar e valores de comprimentos de onda absorvidos para o Si, CdTe, BiFeO<sub>3</sub> e KBNNO (x=0,1).



Fonte: Grinberg et. al (2013).

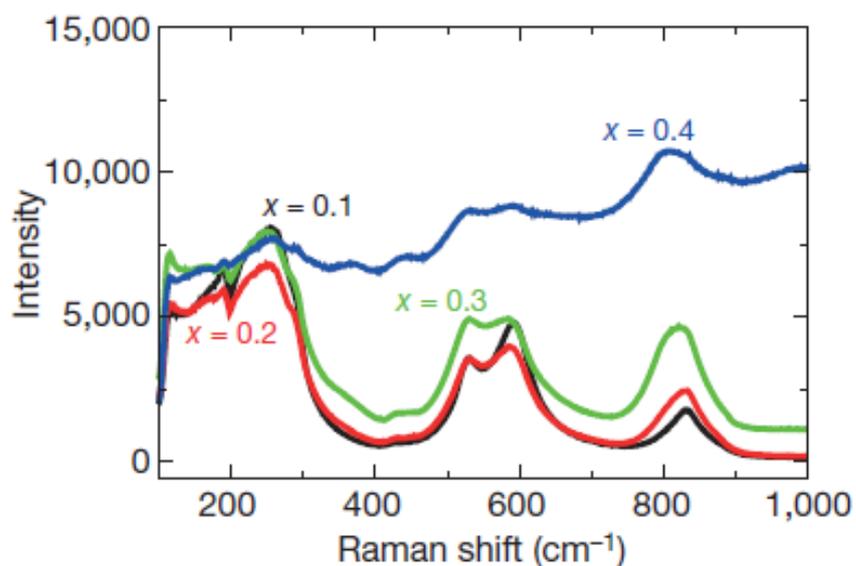
Os autores simularam e representaram esquematicamente a estrutura cristalina da KBNNO, levando em consideração a combinação da presença de vacâncias e de octaedros de Nb e Ni (Figura 10). Foi projetada uma super célula de 60 átomos, onde dois dos doze íons  $\text{Nb}^{+5}$  são substituídos pelos íons  $\text{Ni}^{+2}$ , e quatro dos doze íons  $\text{K}^{+}$  são substituídos por íons  $\text{Ba}^{2+}$ . Para manter a neutralidade elétrica, essa substituição gera uma vacância de oxigênio  $\text{Vo}^{\bullet\bullet}$  adjacente aos defeitos  $\text{Ni}_{\text{Nb}}^{\bullet\bullet}$ .

**Figura 10.** Estrutura cristalina simulada da KBNNO. K e Ba são representados pelas esferas azuis e verdes, respectivamente. Os octaedros Nb-O<sub>6</sub> e Ni-O<sub>6</sub> estão mostrados nas cores marrom e cinza, respectivamente, com os átomos de O em seus vértices.



A Figura 11 apresentam os espectros Raman do  $KBNNiO$  ( $x=0,1$  a  $0,5$ ). É possível verificar que para  $x \leq 0,3$  os espectros apresentam uma profunda ressonância próximo de  $200 \text{ cm}^{-1}$ , os picos em  $820 \text{ cm}^{-1}$  estão relacionados com assinaturas de ferroeletricidade em  $KNbO_3$  (GRINBERG et. al, 2013; Bartasyte et. al, 2010).

**Figura 11.** Espectros Raman para as composições da  $KBNNiO$  ( $x=0,1$  a  $0,4$ ).



Fonte: Grinberg et. al (2013).

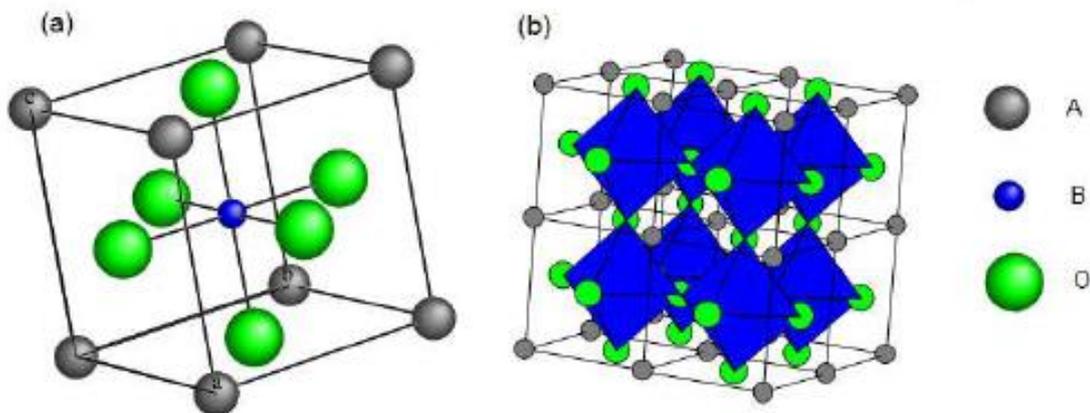
Este tipo de perovskita (KBNNO) sugerem um caminho para produção de células solares viáveis baseadas em semicondutores ferroelétricos para a conversão da energia solar e outras aplicações.

## 2.5 Estrutura Perovskita e ferroelétricos relacionados

Uma das estruturas cristalinas mais comuns em materiais ferroelétricos é a perovskita. Uma perovskita ideal apresenta estrutura cristalina cúbica e fórmula geral  $ABX_3$ , onde A e B são cátions de diferentes raios iônicos e X geralmente é um oxigênio, carbono, nitrogênio ou halogênio (LI et. al, 2004).

A cela unitária da estrutura perovskita pode ser observada na Figura 12. A representação da estrutura perovskita com os octaedros formado pelos átomos de oxigênio em torno do átomo do sítio B é mostrado na Figura 12(b).

**Figura 12.** (a) Estrutura ideal da cela unitária cúbica Perovskita  $ABO_3$ . (b) Desenho de estrutura perovskita mostrando os octaedros de oxigênio.



Fonte: JUÁREZ, GONZÁLES e VILLAFUERTE, (2011).

Em temperaturas elevadas, a estrutura cúbica de alta simetria é comumente observada. No entanto, em baixas temperaturas, em função de deslocamentos do cátion B em relação ao eixo do octaedro de oxigênio, uma série de fases de baixa simetria são formadas (tetragonal, romboédrica, monoclinica e ortorrômbica, por

exemplo), que podem se apresentar como fases ferroelétricas. Os diagramas de fases de tais materiais são altamente complexos, com uma combinação de ordens de curto e longo alcance.

A estrutura da perovskita é observada em diversos compostos como  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{SrSnO}_3$ ,  $\text{KNbO}_3$ , entre outros (KINGERY et. al, 1960). Ao variar o raio iônico e a eletronegatividade dos átomos nos sítios A e B, ocorrem distorções na estrutura e transições de fase podem ocorrer, dando origem a diferentes propriedades eletrônicas e ópticas. Diferentes propriedades podem ainda ocorrer a partir da presença de defeitos como vacâncias de oxigênio e átomos substitucionais. Compostos com a estrutura da perovskita que possuem alta deficiência de ânions oxigênio são frequentemente representados pela fórmula  $\text{ABO}_{3-\delta}$ , onde  $\delta$  indica o desvio ou a deficiência de oxigênio em relação à composição estequiométrica. Quando a vacância de oxigênio é o defeito de menor energia de formação, então  $\delta$  é igual à concentração de vacâncias, ( $\text{Vo}^{\bullet\bullet}$ ) (XUE, WANG, FU, (2007)).

A estabilidade da estrutura Perovskita pode ser analisada mediante o fator de tolerância, introduzido por Goldschmidt (GOLDSCHMIDT, 1926), que é apresentado na Equação 4, onde  $R_A$ ,  $R_B$  são os raios iônicos dos cátions A, B e o  $R_O$  do ânion de oxigênio.

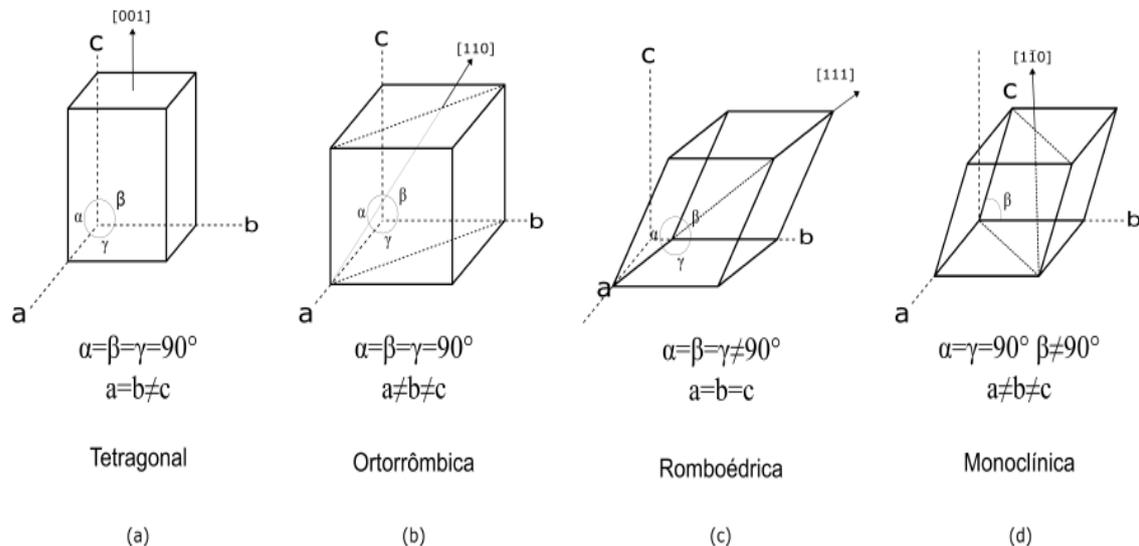
$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} \quad (4)$$

Para  $t = 1$ , a estrutura é cúbica ideal, para valores entre  $0,89 < t < 1,0$  é uma estrutura estável (não cúbica), entre  $0,8 < t < 0,89$  tem uma estrutura distorcida, e para valores  $t < 0,8$  torna-se uma estrutura ilmenita estável. Para o caso especial de  $t > 1$  forma uma estrutura hexagonal com cátions nos sítios A muito maiores que os cátions do sítio B (SAFARI, 2008).

A distorção da cela unitária da estrutura Perovskita cúbica ao longo de uma das direções  $[100]$ ,  $[110]$ ,  $[111]$  e  $[\text{kh}0]$ , define a simetria da estrutura como tetragonal, ortorrômbica, romboédrica e monoclinica respectivamente. Estas distorções induzem

uma redução da simetria, o que provoca um desequilíbrio de cargas, que proporcionam o fenômeno da ferroeletricidade. As possíveis direções de polarização para cada uma dessas simetrias estão ilustradas na Figura 13.

**Figura 13.** Eixos polares ferroelétricos das fases cristalinas: (a) tetragonal, (b) ortorrômbica, (c) romboédrica e (d) monoclinica.



Fonte: Safari (2008) e Norton (2007)

Perovskitas ferroelétricas de haleto orgânico-inorgânicos, em especial a  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  ( $\text{MAPbI}_3$ ), cujo *band-gap* é da ordem de 1,5 eV, têm alcançado eficiências de conversão fotovoltaicas competitivas (BAIKIE, 2013). Em materiais ferroelétricos fotovoltaicos, os portadores de carga originados são transportados sem a necessidade de um gradiente de potencial eletroquímico, sendo esse efeito geralmente promovido pelo campo elétrico interno originado da polarização espontânea do material (YOGEEWARAN, 2006). Sob iluminação, materiais ferroelétricos apresentam uma corrente de curto-circuito paralela à direção do eixo de polarização e as fotovoltagens obtidas são geralmente bem superiores ao *band-gap* do material. A redução do *band-gap* destes óxidos combinada com as propriedades ferroelétricas é uma rota promissora para obter dispositivos com maiores eficiências. Apesar do bom desempenho da  $\text{MAPbI}_3$ , por outro lado, é necessária a busca por materiais

alternativos devido à toxicidade do chumbo e a não adequabilidade do uso desse elemento com o objetivo de desenvolvimento de energia limpa.

## 2.6 Ferroelétricos fotovoltaicos e ferroeletricidade

Em 2010 Yang e colaboradores relatam que um material ferroelétrico também pode responder aos fótons de luz para gerar uma foto-corrente de estado estacionário, um fenômeno chamado efeito fotovoltaico. Embora o efeito fotovoltaico em ferroelétricos seja conhecido há mais de meio século, tem sido negligenciado por muitos pesquisadores e investigado apenas em um pequeno número de estudos. Acompanhado pela crescente preocupação global com energia limpa e sustentável, há agora um renascimento na pesquisa em energia fotovoltaica ferroelétrica.

Nas últimas décadas, o efeito fotovoltaico ferroelétrico (FE-PV) atraiu extensos interesses de pesquisa, devido à sua foto-voltagem acima da banda proibida e foto-corrente comutável sob um campo elétrico externo. A polarização espontânea e o campo de viés interno induzido podem efetivamente separar os pares elétron-buraco foto-gerados. Este fenômeno é diferente do mecanismo fotovoltaico convencional observado em junções p-n de semicondutores. Recentemente, extensos estudos foram dedicados às investigações do efeito FE-PV em uma variedade de sistemas ferroelétricos (ou seja, cerâmica, monocristais, filmes finos, polímeros e compósitos ferroelétricos orgânico-inorgânicos). Vários modelos, como efeito fotovoltaico bulk, teoria da parede de domínio, efeito da junção Schottky e efeito do campo de despolarização, têm se proposto a explicar o efeito FE-PV. Com base nos modelos acima mencionados, acredita-se amplamente que materiais ferroelétricos com gap de energia relativamente pequeno e grandes polarizações são promissores para aplicações fotovoltaicas (WU et. al, 2017).

Desde a descoberta do efeito fotovoltaico em bulk (BPV) em cristais não centrossimétricos, os óxidos inorgânicos de perovskita (fórmula química  $ABO_3$ ) têm atraído enorme interesse na pesquisa de energia solar devido à sua aplicação com uma abordagem fundamentalmente nova para a conversão direta da radiação solar

em eletricidade. Especificamente, o efeito fotovoltaico em bulk de perovskitas ferroelétricas (FE) é descrito pela propriedade tensorial dos materiais, que é completamente diferente daquela que ocorre na interface p-n em semicondutores tradicionais. Além disso, os óxidos de perovskita inorgânica, em contraste com as perovskitas de haleto orgânicos-inorgânicos emergentes, são particularmente atraentes na pesquisa PV devido às suas estruturas cristalinas altamente estáveis e desempenhos PV no ambiente. Os óxidos de perovskitas ferroelétricas, incluindo  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{BiFeO}_3$  e  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ , podem desenvolver uma grande voltagem de circuito aberto ( $V_{oc}$ ), que pode superar a banda proibida dos materiais (chamado como foto-voltagem anômala, APV) (CHAKRABARTTY et. al, 2018).

O mecanismo fotovoltaico em materiais ferroelétricos é diferente dos dispositivos semicondutores convencionais, que precisam de campo elétrico embutido para extrair portadores foto-gerados. Na célula fotovoltaica ferroelétrica (FE-PV), os fotoelétrons e buracos podem ser separados pela polarização espontânea ocorrida a partir da estrutura assimétrica. Os fenômenos interessantes em FE-PV são fundamentalmente diferentes de uma célula fotovoltaica convencional em muitos aspectos. Por exemplo:

- 1) A foto-voltagem de saída não será limitada pela banda proibida do material.
- 2) A direção da foto-corrente de saída pode ser alterada ajustando a direção de polarização do material FE (SRIPHAN, KIRAVITTAYA E BONGKARN, 2017).

Os materiais fotovoltaicos ferroelétricos não precisam, no entanto, necessariamente competir com outros tipos de células solares em termos de eficiência de conversão, pois o aspecto mais atraente desses materiais é sua saída de tensão ajustável. Estruturas de domínio ferroelétrico podem ser facilmente controladas por um campo elétrico externo, e isso permite o controle da saída fotovoltaica.

A eficiência da célula solar convencional é geralmente limitada pelo limite de Shockley–Queisser. Este não é o caso, no entanto, para materiais ferroelétricos, que apresentam polarização elétrica espontânea que é responsável pelo seu efeito

fotovoltaico em bulk. Mesmo assim, a maioria dos óxidos ferroelétricos apresenta grandes band gaps, reduzindo a quantidade de energia solar que pode ser captada.

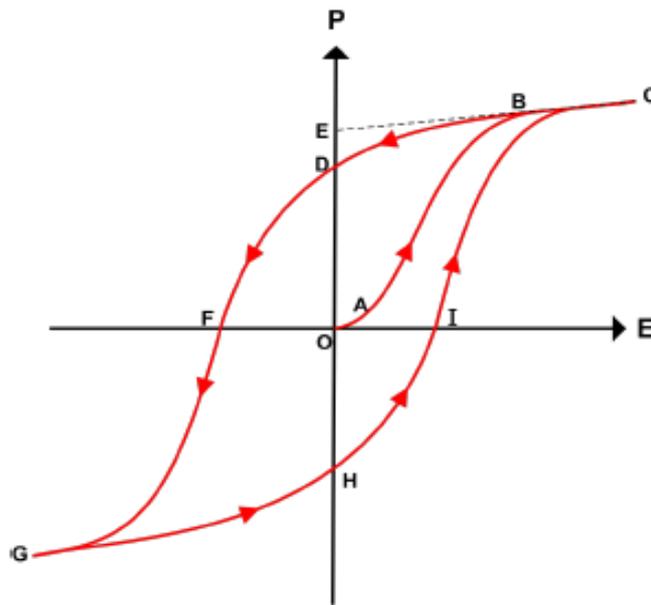
A ferroeletricidade é uma propriedade que pode ser apresentada somente por materiais dielétricos não centrossimétricos, que possuem pelo menos dois estados orientados, que podem ser trocados pela influência de um campo elétrico externo e cuja única diferença é a direção do vetor de polarização. O efeito físico observável é presença de uma polarização mesmo após retirado o campo elétrico. Este comportamento pode ser explicado em função da polarização residual dos dipolos permanentes. Para ser considerado um material ferroelétrico, este deve satisfazer duas condições: primeira, deve ser piezoelétrico com dois ou mais estados polarizados estáveis sem campo elétrico e a segunda, dever ser possível comutar aqueles estados aplicando um campo elétrico. Este comportamento é apreciável abaixo de uma temperatura crítica denominada temperatura de Curie  $T_C$ , a partir da qual o material passa a ser paraelétrico (LINES, 1977; UCHINO, 2000).

Ao aplicar um campo elétrico em um material dielétrico ocorre o fenômeno conhecido como polarização, que é resultado do deslocamento das cargas positivas e negativas, em sentidos opostos, formando dipolos elétricos e, a orientação desses dipolos de acordo com o campo externo. A polarização poder ter 3 origens: eletrônica, iônica e relacionadas à reorientação de dipolos permanentes, já existentes no material. A contribuição de cada tipo de polarização depende da frequência do campo elétrico aplicado (UCHINO, 2000). Contudo, há materiais que apresentam polarização espontânea, ou seja, sem a presença de campo externo, os dipolos permanentes presentes no material se orientam de tal forma que a polarização total no material é diferente de zero. Um cristal ferroelétrico é aquele que apresenta polarização espontânea (na ausência de campo elétrico) a qual pode ser orientada com aplicação de um campo elétrico externo.

A relação entre a polarização  $P$  e o campo elétrico  $E$  num material ferroelétrico apresenta uma curva chamada de histerese ferroelétrica, a qual é apresentada na Figura 14 que é a característica mais importante dos cristais ferroelétricos (JONA, SHIRANE, 1962). Ao aplicar um pequeno campo elétrico a um material ferroelétrico na

direção positiva (do eixo  $x$ ), é obtida uma relação linear entre a polarização  $P$  e o campo elétrico aplicado  $E$ , devido ao campo aplicado não ser suficientemente grande para mudar qualquer domínio, e o cristal apresentar o comportamento de um dielétrico linear (trecho  $OA$  da Figura 14). Ao aumentar a intensidade do campo, os domínios negativos mudam para a direção positiva e a polarização aumenta rapidamente (trecho  $AB$ ), até chegar ao estado de saturação (trecho  $BC$ ), na qual o cristal fica composto por um único domínio.

**Figura 14.** Esquema da curva de histerese ferroelétrica.



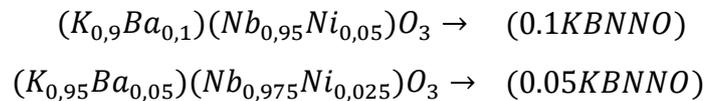
Diminuindo a intensidade do campo elétrico, a polarização não volta para zero, mas segue o caminho  $CD$ . Quando o campo elétrico é reduzido à zero, alguns domínios ainda permanecem  $P_r$  (ponto  $D$ ). A extrapolação da porção linear  $BC$  até o eixo representa a polarização espontânea  $P_s$  (ponto  $E$ ) e o valor do campo elétrico para reduzir  $P$  até zero (ponto  $F$ ) é chamado campo coercivo  $E_c$ . Invertendo-se o campo na direção negativa, produz-se um alinhamento completo dos dipolos nesta direção (trecho  $FG$ ), assim o ciclo pode ser completado reduzindo o campo até zero ( $GH$ ) e depois invertendo a direção do campo elétrico outra vez ( $HI$ ). Desta forma o a distância  $OI$  é também o campo coercivo ( $OF = OI$ ).

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Preparação das amostras.

Neste capítulo são apresentados os dois métodos de sínteses utilizados na obtenção das amostras baseadas em KBNNO.

O material alvo desta pesquisa é a solução sólida  $[KNbO_3]_{1-x}[BaNi_{1/2}Nb_{1/2}O_{3-\delta}]_x$ , para a composição  $x = 0,1$ . Por outro lado, com o intuito de investigar os possíveis efeitos na diminuição na quantidade de dopagem foram preparadas amostras para  $x = 0,05$  (em relação ao valor de  $x$ , as amostras foram denominadas, respectivamente,  $0.1KBNNNO$  e  $0.05KBNNNO$ ), as quais possuem as seguintes fórmulas estequiométricas:



O  $0.1KBNNNO$  é reportada na literatura como um material promissor para aplicações fotovoltaicas (GRINBERG et. al, 2013).

##### 3.1.1 Método 1: Síntese por reação de estado sólido

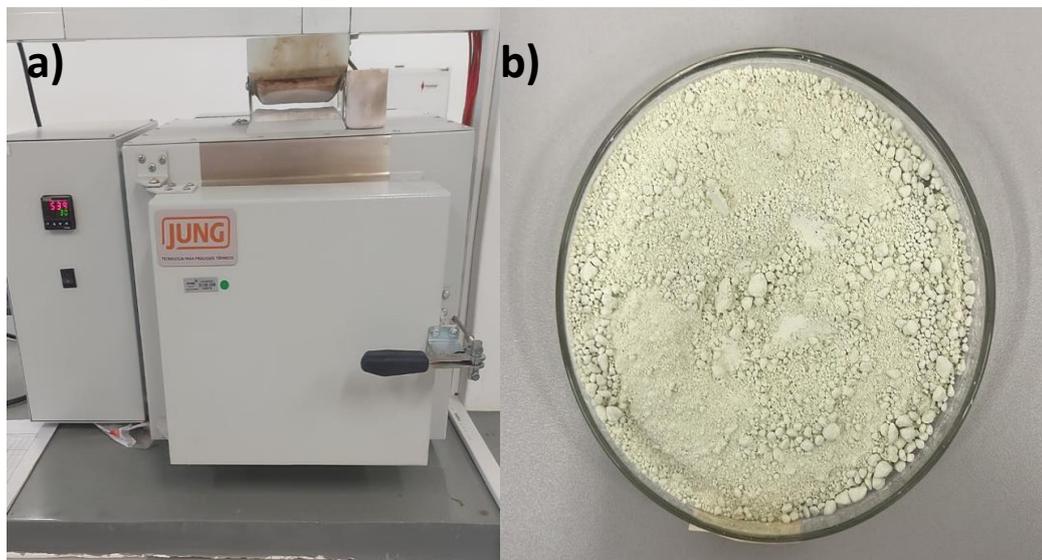
O processo de obtenção dos pós calcinados das diferentes composições em estudo, e sua respectiva conformação, seguindo o método de reação de estado sólido (ZAPATA, 2012). A Tabela 2 mostra os precursores utilizados na síntese. Este método consiste em eliminar qualquer possível umidade de todos os precursores, portanto cada precursor usado para a obtenção da solução sólida foi seco durante 24 horas numa estufa de secagem a 120 °C. Por outro lado, devido ao fato que o  $K_2CO_3$ , em particular, ser altamente higroscópico na temperatura ambiente, este material permaneceu na estufa.

**Tabela 2** – Precursores utilizados na síntese por reação de estado sólido da  $0.1KBNNO$  e  $0.05KBNNO$ .

<b>Precursor Fórmula Química</b>	<b>Forma Física</b>	<b>Fornecedor</b>	<b>Pureza</b>
$K_2CO_3$	Sólido (pó)	Cinética	99%
$BaCO_2$	Sólido (pó)	Cinética	99%
$Nb_2O_5$	Sólido (pó)	CBMM	99,5 %
$Ni_2O_3$	Sólido (pó)	Vetec	99%

Na sequência, os precursores secos foram pesados em uma balança analítica pertencente ao Laboratório de Caracterização e Gestão de Resíduos Sólidos (LCGRS) da Unesp/FCT. Depois da pesagem dos materiais de partida, os pós foram misturados durante 24 horas em um moinho de bolas, para o qual foi usado álcool isopropílico como meio líquido e inerte. A seguir os pós foram filtrados e levados novamente para a estufa de secagem. Os pós secos foram misturados em um almofariz de ágata por 10 min para homogeneização, seguido da calcinação em 900 °C das composições de  $0.1KBNNO$  e  $0.05KBNNO$ , para ambos os casos o tempo de calcinação foi de 5 h em um forno convencional pertencente ao LCGRS. Na Figura 15 pode-se observar o forno tipo mufla e o pó obtido.

**Figura 15. (a)** Forno de laboratório, **(b)** pó obtido pelo método por reação de estado solido.



### 3.1.2 Método 2: Síntese por poliol modificado

Nesta subseção é apresentado o método poliol (LANFREDI et. al, 2017) utilizado na obtenção das mesmas composições ( $0.1KBNNO$  e  $0.05KBNNO$ ) feitas pelo método por reação de estado sólido.

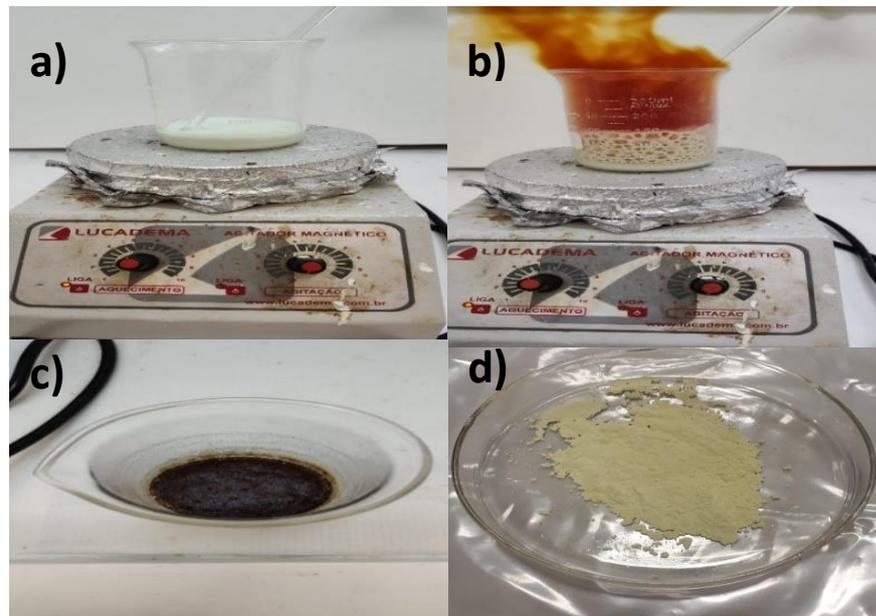
O método Poliol é uma técnica para o processamento de pós cerâmicos, possuindo muitas vantagens sobre outras rotas devido ao fato de ser de fácil aplicação, curto tempo de duração, custo relativamente baixo, possibilidade de controle da homogeneidade química do material a ser sintetizado, obtenção de pós monofásicos e grande quantidade de material produzido em um único processo (COUTO et. al, 2007). A Tabela 3 mostra os precursores utilizados na síntese.

**Tabela 3** – Precursores utilizados na preparação de 0.1KBNNO e 0.05KBNNO por polioliol modificado.

Precursor	Forma Física	Referência	Pureza
$K_2CO_3$	Sólido (pó)	Cinética	99%
$BaCO_2$	Sólido (pó)	Cinética	99%
$Nb_2O_5$	Sólido (pó)	CBMM	99,5 %
$Ni_2O_3$	Sólido (pó)	Vetec	99%
$HNO_3$	Líquido	Synth	65%
$HOCH_2CH_2OH$	Líquido	Vetec	99%

Este método de síntese consiste na dissolução de todos os precursores em ácido nítrico e posterior adição de etilenoglicol, que atua tanto como solvente, apassivante, como agente redutor na redução de íons metálicos (FELDMANN, 2005). Os precursores de partida foram dissolvidos com uma pequena quantidade de ácido nítrico concentrado com constante agitação até total homogeneização da mistura. A seguir foi adicionado etilenoglicol numa proporção de 2:1, ou seja, o volume de etilenoglicol foi o dobro da massa dos precursores de partida. A mistura foi aquecida em uma chapa de aquecimento, numa temperatura de aproximadamente 120°C, onde é observado a liberação de um gás alaranjado marrom, devido a decomposição do grupo nitrato em  $NO_2$ . Após a saída dos gases, o sistema ainda é mantido em aquecimento até a obtenção de uma resina polimérica. Em seguida, essa resina foi levada a um forno tipo mufla e pré-calcinada a 150°C por 2h e 300°C por 1h. Após a pré-calcinação o pó foi desaglomerado em almofariz de ágata, obtendo-se o pó precursor. Em seguida, este pó foi calcinado em 900°C por 5 h. Na Figura 16, pode-se observar algumas fotos da síntese pelo método polioliol modificado.

**Figura 16.** (a) precursores dissolvidos em ácido nítrico, (b) liberação do gás do grupo nitrato, (c) resina polimérica e (d) pó obtido após calcinação da resina.



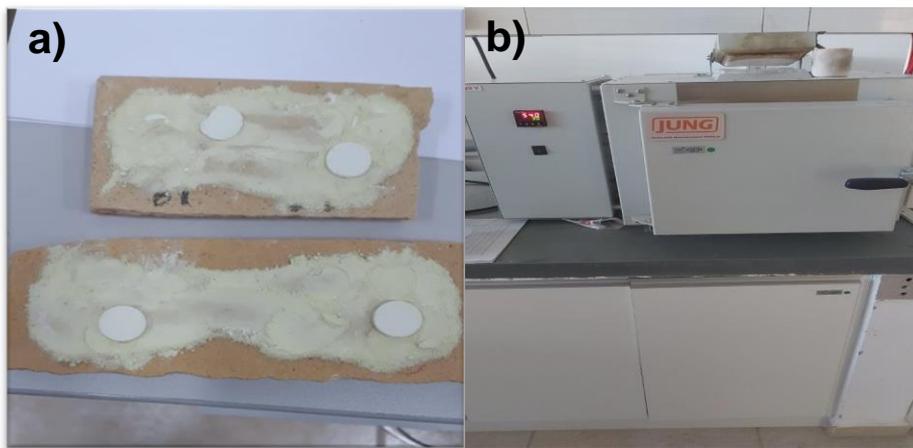
### 3.1.3 Sinterização Convencional

Pastilhas foram produzidas através de prensagem, para evitar possíveis defeitos de micro-cisalhamento durante esta etapa, é adicionado aos pós calcinados 3% em peso do polímero aglutinante PVA, logo estes pós são compactados em moldes de aço (diâmetro de 1cm.) e prensados uniaxialmente à frio com uma pressão de 100 Mpa. Após essa etapa, os compactos foram submetidos à prensagem isostática de 150 Mpa, para corrigir possíveis gradientes criados pelas paredes dos moldes durante a prensagem uniaxial. O processo de compactação foi realizado no-LCGRS da UNESP. Ao finalizar esta etapa, são obtidos os “corpos de prova” para cada composição proposta, os quais foram sinterizadas

As amostras (pastilhas) foram sinterizadas de forma convencional, processadas em um forno tipo mufla em placas sendo colocado uma camada do pó calcinado da mesma composição, a qual é usada para gerar uma atmosfera dos mesmos componentes, e assim compensar as possíveis perdas por volatilização parcial do

potássio (BAI et. al, 2017). As amostras de  $0.1KBNNO$  e  $0.05KBNNO$  foram sintetizadas em forno elétrico convencional a  $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 3 horas, sob taxa de aquecimento de  $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . O processo de sinterização pelo método convencional foi realizado no LCGRS. Na Figura 17 a), pode-se observar as pastilhas com uma camada de pó da mesma composição para manter uma atmosfera rica em potássio com o intuito de diminuir a perda por volatilização, e na Figura 17 b) o forno para a sinterização das pastilhas.

**Figura 17.** a) Pastilhas de  $0.1KBNNO$  e  $0.05KBNNO$  com uma camada de pó da mesma composição b) forno para a sinterização das pastilhas.



## 3.2 Técnicas de Caracterização.

### 3.2.1 Difração de Raios-X (DRX)

A difração de Raios-X é uma técnica confiável para a análise da estrutura cristalina dos materiais, que pode fornecer informação do tipo e quantidades das fases presentes na amostra, pequenas variações na cela unitária e, portanto, da estrutura do cristal, tamanho do cristalito, orientação preferencial de um cristal, etc.

Os Raios X difratados são o resultado da interação entre a radiação incidente e os átomos da amostra que depende do arranjo atômico. A interferência entre os raios

dispersos pode ser construtiva quando a diferença de caminho entre dois raios difratados diferentes é um número inteiro de comprimentos de onda  $\lambda$ . Esta condição seletiva é descrita pela “lei de Bragg” (equação 5), lei que é usada para medir a distância  $d$  entre os planos paralelos da rede. Numa amostra policristalina, a difração ocorre quando qualquer plano cristalográfico satisfaz a condição de difração, sendo assim, geralmente são observados vários picos no padrão de difração de Raios X, a intensidade depende do volume da fase analisada e da cristalinidade da amostra (CULLITY, 1956).

$$2d\sin\theta = n\lambda. \quad (5)$$

A técnica de difração de Raio X (DRX) foi usada para avaliar a estrutura cristalina obtida tanto no pó como nas pastilhas sinterizadas. Estes perfis de DRX foram medidos no LCGRS. O equipamento usado foi o difractômetro XRD-6000 da Shimadzu, usando radiação Cu ( $K_{\alpha}$  -  $\lambda \sim 1,54 \text{ \AA}$ ), tensão de 40 kV e corrente de 30 mA. A varredura foi feita num intervalo de ângulos  $2\theta$  de  $20^{\circ}$  até  $120^{\circ}$  com passo de  $0,02^{\circ}$  e velocidade de varredura de  $0,2^{\circ}/\text{min}$ .

Os difratogramas obtidos também foram utilizados para determinação do tamanho médio de cristalitos de cada composto. De acordo com as condições para a ocorrência do fenômeno de difração (lei de Bragg), cada estrutura cristalina apresentará um conjunto de picos de difração associados aos planos ( $hkl$ ) de átomos do cristal. Entretanto, devido a efeitos instrumentais, defeitos estruturais e tamanhos dos cristalitos, cada pico de difração vai apresentar uma largura associada a estes efeitos. A intensidade é máxima na posição central do pico de difração e a largura do pico na metade da sua altura é denominada *full width at half maximum* (FWHM). Assim, a FWHM (largura à meia altura) é o alargamento associado ao tamanho médio dos cristalitos (LANGFORD, 1978). Para isso, utilizamos uma equação, conhecida como equação de Scherrer:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta\cos\theta} \quad (6)$$

Na equação 6,  $D$  é o tamanho médio do cristalito;  $k$  é uma constante adimensional, denominada fator de forma (constante de Scherrer), que varia com a configuração geométrica do cristalito e o plano de difração ( $hkl$ );  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação ( $\text{CuK}_\alpha$ );  $\theta$  é o ângulo de difração (posição do pico) e é a largura à meia altura, do pico de difração mais intenso.

### 3.2.2 Fluorescência de Raios X

A Fluorescência de Raios X (FRX) é uma técnica que permite identificar os elementos químicos presentes em uma amostra, assim como, estabelecer a proporção (atômica ou a % em massa de óxidos) em que cada elemento se encontra presente na amostra.

A Fluorescência de Raios X é baseada no fato de que os elementos químicos emitem radiações características quando submetidos a uma excitação adequada. A emissão de espectros de linhas, característico para cada elemento químico, pode ser induzida pelo impacto de partículas aceleradas, tais como nêutrons, elétrons, prótons, partículas alfas e íons. E, também, pelo impacto de radiações de alta energia a partir de um tubo de raios X ou de uma fonte radioativa (NASCIMENTO FILHO, 1999).

A radiação emitida pela amostra demonstra as características de comprimento de onda dos elementos presentes na amostra. O feixe refletido é guiado em um sistema chamado dispersivo, produzindo espectros de linhas que estão diretamente relacionados com os elementos presentes na amostra. (NASCIMENTO FILHO, 1999).

A caracterização por FRX foi realizada utilizando um equipamento EDX-7000 Shimadzu, pertencente ao Laboratório de Caracterização e Gestão de Resíduos Sólidos da FCT/UNESP. O FRX foi empregado para análise da composição química das amostras e avaliar as perdas por volatilização do elemento alcalino.

### 3.2.3 Espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

Para estudar a interação da luz com a matéria, é importante lembrar que sobre determinadas circunstâncias luz pode ser descrita por campos elétricos e magnético

oscilantes, portanto, ela é uma onda eletromagnética. Quando uma onda eletromagnética incide em um material as cargas elétricas destes sentem a ação desses campos, dessa forma, por exemplo, quando um feixe de luz laser, após atravessar um médio atômico, tem a suas propriedades ligeiramente modificadas em relação as propriedades que tinha antes de atravessar o meio. A espectroscopia estuda esta interação, sendo um dos seus principais objetivos a determinação dos níveis de energia de átomos ou moléculas, onde normalmente as transições eletrônicas estão situadas na região do ultravioleta ou visível e as vibracionais na região do infravermelho.

Quando a luz incide no material, a quantidade de luz absorvida é a diferença entre a intensidade da radiação incidente  $I_0$  e da radiação transmitida  $I$ . A relação entre a intensidade da luz transmitida e a intensidade da luz incidente dá-se o nome de transmitância, a qual é expressa por:

$$T = \frac{I}{I_0}. \quad (7)$$

A absorbância (Abs) está diretamente relacionada a transmitância, e é expressa por:

$$Abs = \log \frac{I_0}{I} = -\log(T). \quad (8)$$

Na ausência de espalhamento, para estimar de forma qualitativa a absorção, pode-se utilizar a equação (8).

$$R + T + A = 1, \quad (9)$$

a qual está baseada na conservação de energia (CISNEROS, 2001). Nessa equação, R é a refletância, T transmitância e A é denominado absorção que é o quociente entre a energia emitida e a energia incidente. É importante ressaltar que a palavra absorção (A) não deve ser confundida com a absorbância (Abs) usada como uma grandeza relacionada com a transmitância.

As medidas de absorvência na região UV-Vis foram feitas por refletância difusa, usando um espectrofotômetro Shimadzu, modelo UV-36000i PLUS, programado no modo de reflexão difusa, varrendo-se a faixa de comprimento de onda de 200 a 800 nm. As amostras em pó foram diluídas em sulfato de bário ( $\text{BaSO}_3$ ) em uma proporção 1:3. Esta técnica permite avaliar os processos de transição eletrônica, fornecendo a energia do *band-gap* de semicondutores. A teoria utilizada para interpretação do espectro de refletância difusa é a de Kubelka-Munk (LOPEZ E GOMEZ, 2012), cuja equação (10) é

$$F(R_\infty) = \frac{K}{S} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty}, \quad (10)$$

onde,  $R_\infty$ , é a refletância difusa da amostra,  $K$  é o coeficiente de absorção e  $S$  é o coeficiente de espalhamento. A refletância difusa,  $R_\infty$ , é igual a razão entre a intensidade da radiação refletida pela amostra e a intensidade da radiação refletida pela referência. O band gap  $E_g$  e o coeficiente de absorção  $\alpha$  de um semicondutor estão relacionados através da equação de Wood e Tauc, de acordo com a equação (11)

$$\alpha h\nu = (h\nu - E_g)^n, \quad (11)$$

onde,  $h$  é constante de Planck,  $\nu$  a frequência da radiação,  $n$  é um valor associado ao tipo de transição (direta ou indireta, permitida ou proibida). Ao rearranjar esta equação, tem-se a equação (12)

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = (h\nu - E_g). \quad (12)$$

Quando o material espalha a luz de maneira perfeitamente difusa, o coeficiente  $K$  de Kubelka-Munk se toma igual a  $2\alpha$ . Assim, considerando  $S$  constante com respeito ao comprimento de onda, obtém-se a expressão (13)

$$[F(R_{\infty})hv]^{1/n} = (hv - E_g). \quad (13)$$

Para um material de band gap direto permitido,  $n=1/2$ , e para um material de band-gap indireto permitido,  $n=2$ . A metodologia de obtenção do band gap é através do gráfico de Tauc e consiste então em plotar o quadrado (*band gap* direto) ou raiz quadrada (*band gap* indireto) da função  $[F(R_{\infty})hv]$  pela energia de excitação do fóton ( $hv$ ) e obter a reta tangente na região linear próxima ao ponto de inflexão no gráfico obtido. O valor do *band gap* é dado pela interceptação desta reta com o eixo das ordenadas.

### 3.2.4 Espectroscopia Raman

A radiação eletromagnética, ao interagir com a matéria, pode ser espalhada de modo elástico ou inelástico. No modo elástico ou espalhamento Rayleigh, a luz emitida pelo material tem a mesma energia da luz incidente. No espalhamento inelástico, como por exemplo, no espalhamento Raman, a luz interage, mais comumente, com os modos normais de vibração, sendo espalhada com energia maior ou menor intensidade que a da luz incidente. A diferença das energias incidente e espalhada está relacionada com a criação (processo Stokes) ou aniquilação (processo anti-Stokes) de modos vibracionais de um material (SALA, 1995).

Os estudos de espectroscopia Raman para as pastilhas de  $0.1KBNNO$  e  $0.05KBNNO$ , foram realizadas com o Espectrômetro micro-Raman Renishaw, utilizando laser de argônio (633 nm) como fonte de excitação, resolução  $\sim 4 \text{ cm}^{-1}$ . Este equipamento pertence ao grupo do Laboratório de Materiais Nanoestruturados para análises ambientais e biológicas da UNESP/FCT.

### 3.2.5 Espectroscopia de Impedância

Desde o trabalho pioneiro de Bauerle (1969), a espectroscopia de impedância tem se tornando uma ferramenta muito comum na pesquisa e desenvolvimento de materiais, pois os resultados dessa técnica podem frequentemente ser relacionados a variáveis complicadas de materiais, tais como, microestrutura, influencia da

composição na condutividade de sólidos, propriedades dielétricas, etc. (MACDONALD E JOHNSON, 1987)

A espectroscopia de impedância é uma técnica utilizada para caracterizar diversos tipos de materiais e substâncias e consiste no estudo do comportamento da impedância em função da frequência e eventualmente em função da temperatura.

A técnica baseia-se em utilizar uma tensão alternada do tipo senoidal, e medir as partes real e imaginária da impedância complexa de um capacitor contendo a amostra como dielétrico em função da frequência, o que compõe o espectro de impedância  $Z$  para aquele dispositivo formado pela amostra e os dois eletrodos. Assim pode-se obter a admitância que é o inverso da impedância  $Y = Z^{-1}$ , que na sua vez, é a soma da condutância  $G$  com a susceptância  $B$ , expressada pela equação (14):

$$Z^{-1} = Y = G + jB. \quad (14)$$

Onde a condutância e, a susceptância, podem ser expressadas em termos da impedância real e imaginária, dada pelas equações (7) e (8):

$$G = \frac{Z'}{Z'^2 + Z''^2} \quad (15)$$

$$B = \frac{-Z''}{Z'^2 + Z''^2}. \quad (16)$$

Deste modo, das equações (14), (15), (16) e a susceptância  $B = \omega C$ , onde  $\omega$  é a frequência angular, pode-se obter a permissividade real e imaginária, além do fator de perda  $\tan \delta$  (dissipação de energia do material) (BARSOUKOV E MACDONALD, 2005), a partir das equações:

$$\varepsilon'_r = \frac{B}{\omega \varepsilon_0} \left( \frac{d}{S} \right) \quad (17)$$

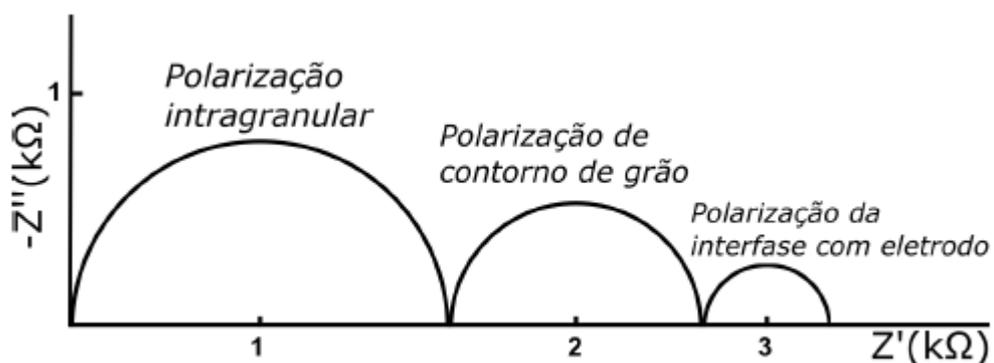
$$\varepsilon_r'' = \frac{G}{\omega \varepsilon_0} \left( \frac{d}{S} \right) \quad (18)$$

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\varepsilon_r'}{\varepsilon_r''}. \quad (19)$$

Onde  $S$  e  $d$  são a área da seção transversal e a espessura da amostra, respectivamente e  $\varepsilon_0$  é a permissividade dielétrica do vácuo.

Quando a impedância complexa é medida em função da frequência e plotada no plano complexo (diagrama de Nyquist  $Z''$  Vs  $Z'$ ), esta apresenta uma forma de semicírculos os quais mudam com a temperatura (DHARK, 2009). Existe três fenômenos elétricos associados ao espectro de impedância os quais são a polarização relacionada ao contorno de grão, a polarização intragranular (contribuição volumétrica) e a polarização da interface eletrodo-cerâmica, como apresentado na Figura 18. Quando há um único arco numa figura de Nyquist, começando muito perto da origem, para materiais dielétricos, a contribuição elétrica é devido ao volume (bulk) ou do grão. Sem houver um segundo arco semicircular menor que interfira no lado direito (para frequências e temperaturas baixas), este é o começo dos efeitos do contorno de grão.

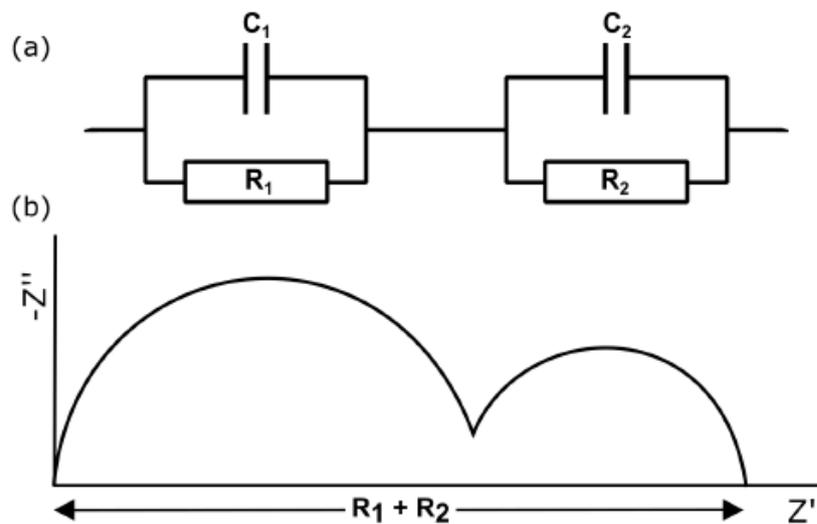
**Figura 18.** Gráfico de Impedância para uma Zirconia estabilizada com Ítria.



Fonte: Moulson e Herbert (2013).

A Figura 19(a) mostra o circuito RC equivalente para modelar as propriedades elétricas do material, assim a espectroscopia de impedância pode determinar os tipos de condução presentes na amostra, os quais podem ser de origem iônica ou de condução eletrônica (MOULSON E HERBERT, 2013).

**Figura 19.** Esquema da impedância com circuito equivalente. (a) Circuito RC paralelos em série que produzem a resposta com a frequência apresentada em (b).



As medições da impedância elétrica das amostras produzidas foram realizadas no Laboratório de Polímeros da UNESP de Ilha Solteira utilizando o equipamento Solartron SI 260 Impedance Grain-Phase Analyser, na faixa de 1 Hz até 1MHz.

### 3.2.5.1 A permissividade dielétrica

Dentro da teoria eletromagnética a resposta do material à aplicação de um campo elétrico externo é quantificada pela propriedade denominada de permissividade elétrica ( $\epsilon$ ); pode ser também entendido a ver como um campo elétrico é afetado pelo meio material. Pode se dizer que a permissividade é uma medida da resposta do material dielétrico de polarizar-se em resposta a um campo elétrico aplicado e, dessa forma, tentar cancelar o campo elétrico dentro do material. A interação fundamental do campo elétrico com a matéria se manifesta mediante o fenômeno de polarização elétrica que pode ser induzida ou permanente. Aparecem os momentos de dipolos

atômicos ou moleculares quando um corpo é submetido a um campo externo e se polariza.

Para se referir às propriedades dielétricas de um material, comumente utiliza-se a permissividade relativa, definida como  $\epsilon_r = \epsilon/\epsilon_0$ , com  $\epsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12} C^2/Nm^2$ . A permissividade de um material poder ser definida como a razão dos módulos dos vetores de deslocamento dielétrico ( $D$ ) e o campo elétrico ( $E$ ), conforme a equação (20) a seguir:

$$\epsilon = D/E \quad (20)$$

Como  $D = Q/A$ , ( $Q$  é a carga e  $A$  é a área) e  $E = V/d$  ( $V$  é potencial elétrico e  $d$  a distância entre os eletrodos), a permissividade pode ser expressa pela equação (21):

$$\epsilon = \frac{D}{E} = \frac{Q/A}{V/d} \Rightarrow \epsilon = \frac{Cd}{A} \quad (21)$$

Assim, a avaliação do comportamento da permissividade elétrica é muito importante para a compreensão das propriedades elétricas e avanços nas aplicações práticas de materiais de todo tipo.

Outro aspecto importante do estudo da permissividade elétrica é respeito da sua variação em dependência da frequência  $\epsilon(\omega)$ . O material dielétrico ao ser polarizado por um campo elétrico alternado (AC), são produzidos dipolos elétricos oscilantes (seguem o campo elétrico alternado), estes não acompanham instantaneamente a oscilação do campo. As oscilações ou reorientação dos dipolos que tentam seguir o campo oscilante ficam defasados, originando uma perda de energia. Esse efeito de atraso é chamado de *relaxação dielétrica*. Tomando em conta esta situação, a permissividade é quantificada por uma permissividade complexa, dada pela equação:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon'(\omega) + \epsilon''(\omega), \quad (23)$$

onde a parte real  $\varepsilon'(\omega)$  é a permissividade do material sem perdas, e a parte imaginária  $\varepsilon''(\omega)$  representa as perdas no material devido à relaxação térmica associada ao movimento dos dipolos num campo elétrico  $E(\omega)$  alternado. A permissividade elétrica relativa  $\varepsilon'(\omega)$  de determinado material representa sua capacidade de armazenar parte da energia do campo elétrico, ao passo que o fator de perda dielétrica  $\varepsilon''(\omega)$  está associado à quantidade de energia dissipada pelo dielétrico quando submetido a um circuito de corrente alterna. A relação que denota quantitativamente a dissipação da energia elétrica devido a diferentes processos físicos é a tangente de perda, expresso na equação (17). Podemos afirmar que a permissividade dielétrica complexa do material está relacionada a uma variedade de fenômenos físicos que contribuem para a polarização do material dielétrico. Onde em geral, na faixa de baixa frequência (radio frequências) de  $\varepsilon''$  é dominada pela influência da condutividade iônica; e outros que são provocadas, na maioria das vezes, por conta das polarizações atômicas e eletrônicas. A variação da permissividade na faixa de micro-ondas é causada, principalmente, por relaxação dipolar e picos de absorção na região do infravermelho.

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos no estudo da solução oxidada baseadas em *KBNN*O (0.1*KBNN*O e 0.05*KBNN*O) . Deste modo, serão analisados e discutidos os diferentes fenômenos observados das sínteses e caracterizações.

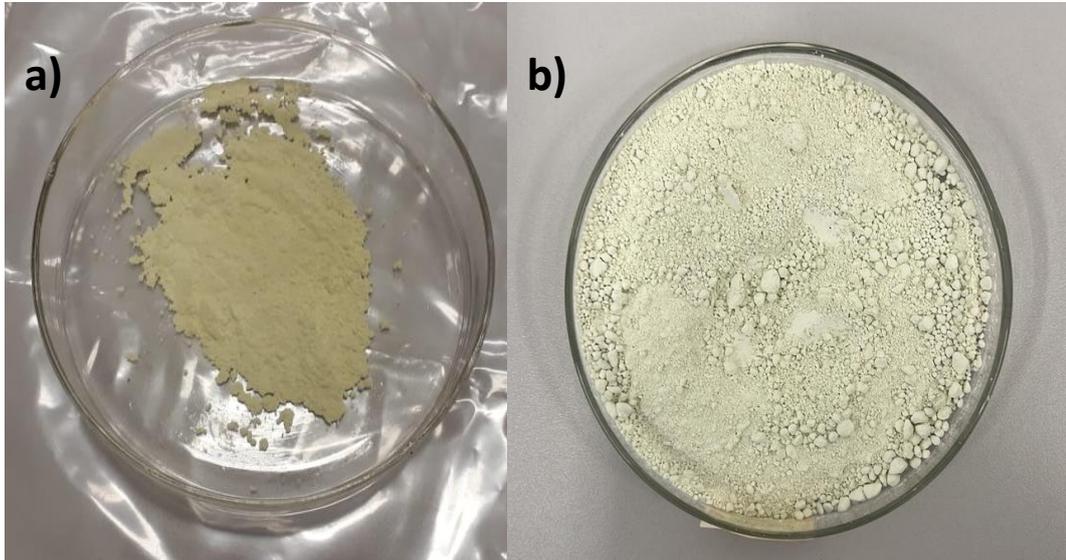
##### 4.1 Sínteses da 0.1*KBNN*O e 0.05*KBNN*O

Como foi exposto na seção de Materiais e Métodos, foi visto que tanto pelo método por reação de estado sólido (ES) como pelo método de poliol modificado (PM) foram utilizadas para as sínteses das soluções solidas. O método por reação de estado sólido é considerado como uma rota física, enquanto o método por poliol modificado é considerado uma rota química. Essas rotas foram seguidas para fins de comparação. Para síntese da 0.1*KBNN*O e 0.05*KBNN*O, foi selecionada a mesma temperatura de 900°C para fins de comparação. Como precursores de potássio (K) e bário (Ba), foram utilizados os carbonatos destes metais e o óxido para o níquel (Ni). Por outro lado, precursor para o nióbio (Nb) foi utilizado o pentóxido de nióbio de alta pureza, doado pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM).

Realizou-se os cálculos para os precursores utilizados na síntese da 0.1*KBNN*O e 0.05*KBNN*O, para obtenção das quantidades à serem pesadas dos precursores. Para obtenção da 0.1*KBNN*O e 0.05*KBNN*O, deve-se considerar os precursores metálicos nas proporções estequiométricas  $K_{0,9}Ba_{0,1}Ni_{0,05}Nb_{0,95}O_3$  e  $K_{0,95}Ba_{0,05}Ni_{0,025}Nb_{0,975}O_3$  respectivamente.

Ao final dos processos, obtiveram-se os pós aglomerados, foram desaglomerados com o auxílio de um pistilo e almofariz. Após a desaglomeração manual, obteve-se os pós com aspecto mostrado na Figura 20.

**Figura 20.** Aspecto dos pós após a sintetização e desaglomeração manual em almofariz **(a)** pó sintetizado pelo método poliol modificado **(b)** pó sintetizado por reação de estado sólido.



#### 4.2 DRX dos pós de 0.1KBNNO e 0.05KBNNO

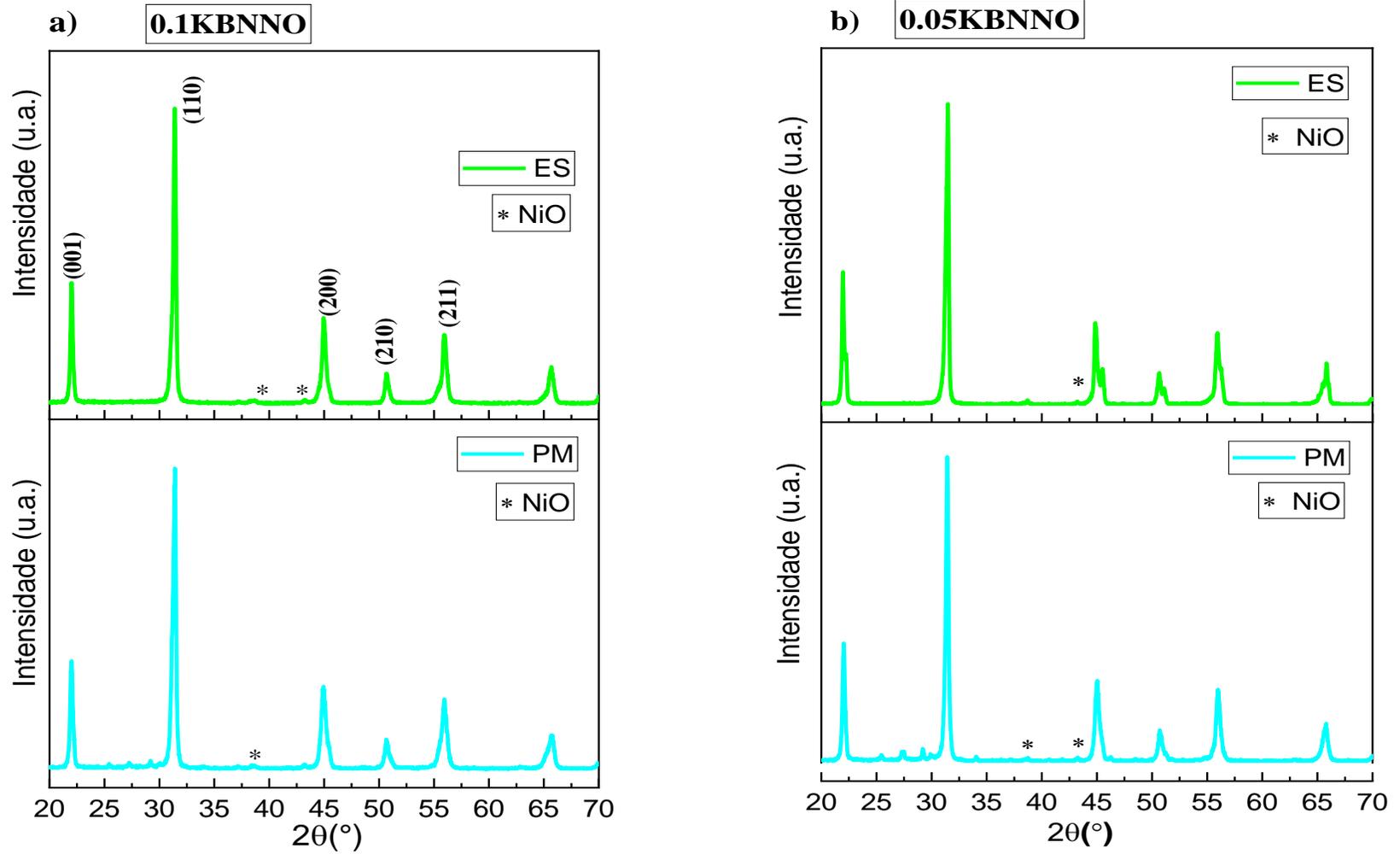
A técnica de difração de raios X foi empregada com o intuito de verificar a obtenção da fase KBNNO comparando-se o difratograma obtido com o reportado na literatura disponível. À temperatura ambiente, geralmente a  $\text{KNbO}_3$  apresenta estrutura cristalina ortorrômbica. Por outro lado, os difratogramas da  $\text{KNbO}_3$  após dopagem com Bário e Níquel apresentam padrão semelhante à simetria cúbica (GRINBERG et. al, 2013). O que se observa, na transformação da simetria ortorrômbica ( $\text{KNbO}_3$ ) para a simetria cúbica (KBNNO). À medida que o teor de dopante aumenta, os picos tendem a se tornar ainda mais estreitos, indicando que o grau e a temperatura da transição estrutural (ortorrômbica-cúbica) foram obtidos (GRINBERG et. al, 2013). Em todos os casos foi identificada a estrutura do tipo perovskita.

Na Figura 21 a) são apresentados os perfis de difração de Raios X (DRX) dos pós obtidos direto das sínteses de 0.1KBNNO, obtidos tanto ES quanto por PM. Os difratogramas apresentam um padrão característico da simetria cúbica, o que se

verifica observando a presença dos picos (001) em  $2\theta \approx 22^\circ$  e (200) em  $2\theta \approx 45^\circ$ . Em ambos casos foi identificada a estrutura do tipo perovskita, no difratograma do pó sintetizado por ES foi observada a formação aparente de uma fase cúbica, entretanto o refinamento pelo método de Rietveld na secção 4.9 mostra que existe uma solução solida de duas fases uma fase cubica e uma fase ortorrômbica, e alguns picos característicos de uma fase secundaria de baixa intensidade de oxido de níquel (NiO), e no difratograma do pó sintetizado por MP para a mesma composição foi identificada a estrutura monoclinica  $\text{KNbO}_3$  e a solução sólida tetragonal de óxido de niobato de níquel bário ( $\text{Ba}_3\text{Nb}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_{15}$ ), junto aos picos de baixa intensidade de óxido de níquel nos ângulos  $2\theta$  entre  $37^\circ$  e  $44^\circ$ . Esses picos de oxido de níquel estão associados com resíduos da fase do óxido precursor de níquel. Na Figura 21 b) são apresentados os perfis de difração de raios X dos pós de 0.05KBNNO, obtidos tanto por ES quanto por PM. O difratograma do pó obtido pelo método ES, foi observada uma estrutura tetragonal tipo  $\text{KNbO}_3$  e a fase cúbica  $\text{BaNbO}_3$ , junto com picos de baixa intensidade nos ângulos  $2\theta$  entre  $43^\circ$  e  $44^\circ$  com composição NiO, e no pó sintetizado por PM foi identificada a estrutura  $\text{K}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}\text{NbO}_3$  e a solução sólida óxido de niobato de níquel bário ( $\text{Ba}_3\text{Nb}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_{15}$ ), junto à os picos de baixa intensidade de oxido de níquel entre  $37^\circ$  e  $44^\circ$ . Além disso, é sabido ser muito comum a formação de fases secundárias na síntese do  $\text{KNbO}_3$  devido à volatilização do potássio durante a síntese e também que muitas dessas fases com proporções diferentes entre K e Nb são altamente higroscópicas e até mesmo deliquescentes, acarretando em um prejuízo de propriedades bastante crítico. Desta forma, deve-se ter cautela com exposição à umidade.

Os difratogramas mostram que as amostras sintetizadas tanto pelo método por reação de estado sólido (ES) e pelo método por poliol modificado (PM) as composições 0.1KBNNO e 0.05KBNNO, apresentam formação de mais de duas fases.

**Figura 21.** Difratogramas dos pós sintetizados tanto pelo método por reação em estado sólido (ES) e poliol (PM): **a)** composição  $(K_{0,9}Ba_{0,1})(Nb_{0,95}Ni_{0,05})O_3$  calcinado a  $900^\circ\text{C}$  por 5h e **b)** composição  $(K_{0,95}Ba_{0,05})(Nb_{0,975}Ni_{0,025})O_3$  calcinado a  $900^\circ\text{C}$  por 5h.



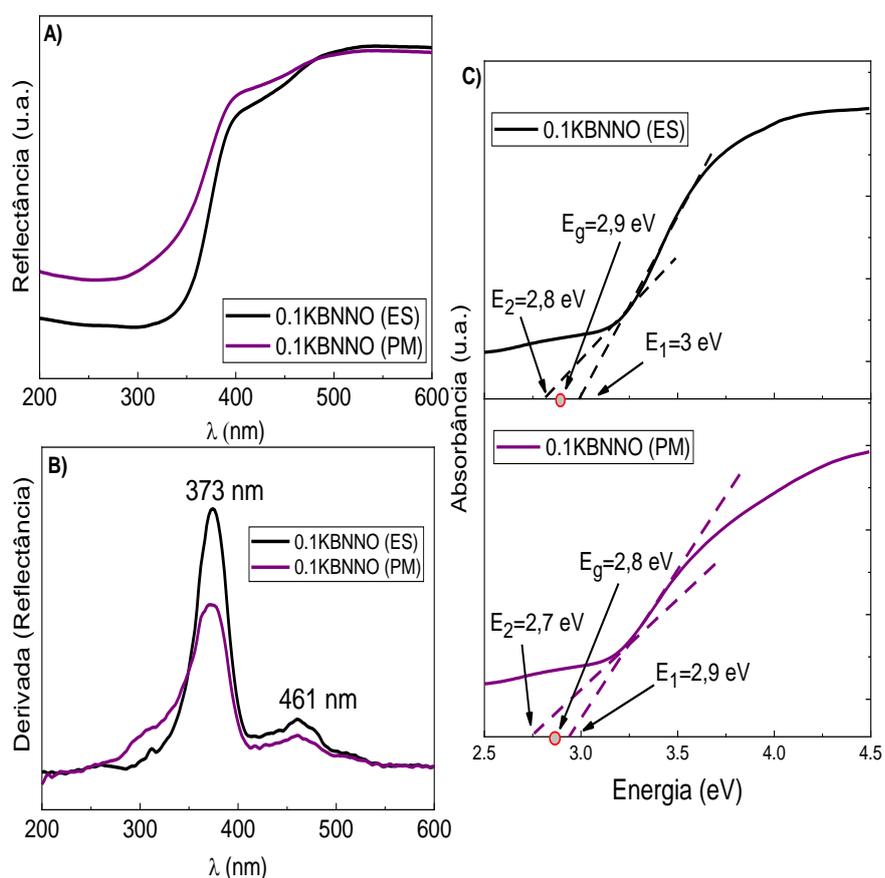
#### 4.3 Espectroscopia UV-Vis com refletância difusa do pó de 0.1KBNNO e 0.05KBNNO

Foram realizadas para todas as amostras ensaios de espectroscopia UV-Vis com refletância difusa. Como descrito na metodologia, seção 3, foi avaliada a absorção óptica da luz na região do UV-Visível para estimar o valor do band gap das amostras. A Figura 22 mostra os espectros ópticos da amostra 0.1KBNNO sintetizada, tanto por ES quanto pelo método PM. A Figura 22 A) mostra as refletâncias em função do comprimento de onda na região do UV-Vis e a Figura 22 B) ilustra as derivadas das curvas de refletância em relação ao comprimento de onda. É observado pela figura 22 B), que a região de refletância sofre poucas variações no comprimento de onda para os dois métodos de síntese das amostras, permanecendo em torno de uma média de 373 nm. Entretanto, as derivadas destas curvas indicam duas regiões de refletância. O pico de derivada de baixa intensidade pode ser atribuída a outra banda intermediária de refletância da solução sólida de óxido de nióbio de níquel e bário que aparece na síntese pelo método poliol. Para os valores do *band gap* óptico, determinados pelo método de Wodd e Tauc (LOPEZ E GOMEZ, 2012), foi considerado apenas uma região de absorção para as duas amostras, como pode ser visto na Figura 22 C). No centro do comprimento do segmento formado entre as energias E1 e E2 encontra-se o Eg, desta forma encontrando-se o valor do “gap” óptico. Na figura 22 C) mostra os espectros de absorção e os resultados dos cálculos do *band gap*. É possível observar que, para as duas amostras, o *band gap* não varia muito, e que os valores são mais baixo ao obtido na literatura para o  $\text{KNbO}_3$  (3,1 eV).

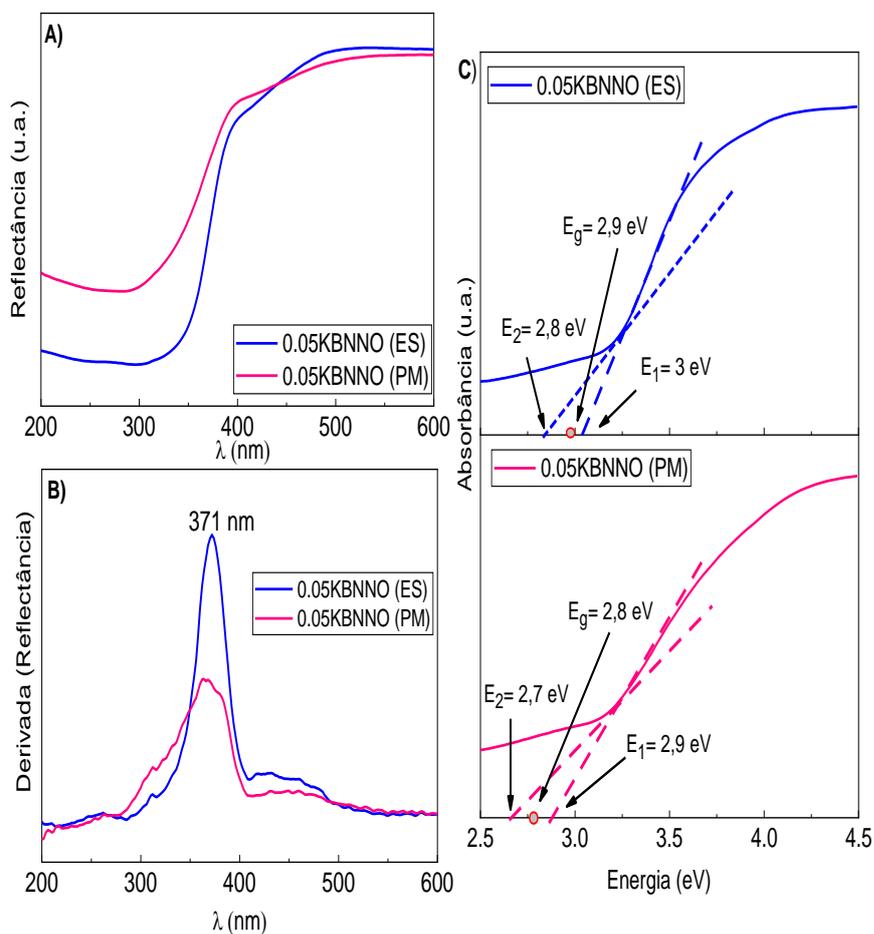
A Figura 23 mostram os espectros ópticos do pó da 0.05KBNNO sintetizada, tanto pelo método por reação de estado sólido (ES) como pelo método de poliol modificado (PM). A Figura 23 A) mostra as refletâncias em função do comprimento de onda na região do UV-Vis e Figura 23 B) ilustra as derivadas das curvas de refletância em relação ao comprimento de onda. É observado na figura 23 B), que a região de refletância sofre poucas variações, com o comprimento de onda, para a amostra sintetizada pelo método de reação de estado sólido. Entretanto, é observado na curva sintetizada pelo método poliol um pico distorcido e de baixa intensidade que pode ser atribuída a outra banda de refletância do  $\text{BaNbO}_3$ . Para os valores do *band gap* óptico, determinados pelo método de Wodd e Tauc (LOPEZ E GOMEZ, 2012), foi considerado

apenas uma região de absorção para as duas amostras, como pode ser visto na Figura 23 C). Na Figura 23 C) mostra os espectros de absorção e os resultados dos cálculos do band gap. É possível observar os mesmos valores do *band gap* para o mesmo método de sínteses das as amostras na figura 22.

**Figura 22.** A) Espectros de refletância da 0.1KBNNO sintetizadas tanto pelo método por reação de estado sólido (ES) como pelo método polirol modificado (PM) obtidos por espectroscopia UV-Vis com refletância difusa; B) Derivada das curvas de refletância; C) gráfico da função de Kubelka-Munk versus Energia.



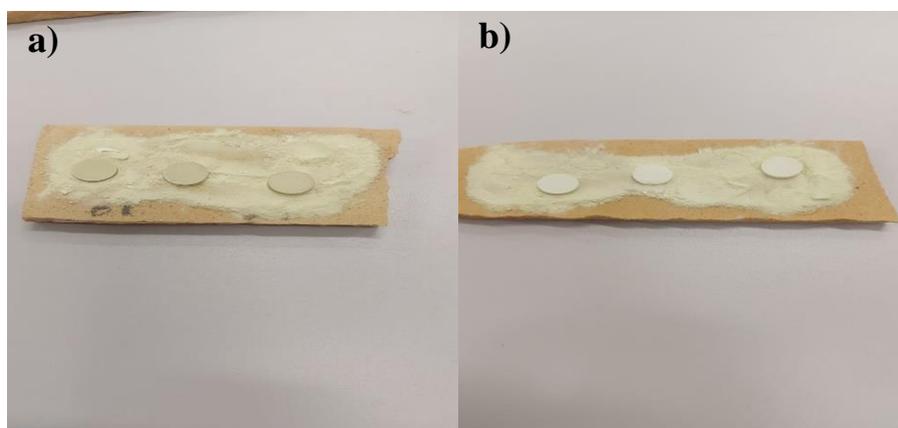
**Figura 23.** A) Espectros de refletância da 0.05KBNNO sintetizadas tanto pelo método por reação de estado sólido (ES) como pelo método poliol modificado (PM) obtidos por espectroscopia UV-Vis com refletância difusa; B) Derivada das curvas de refletância; C) gráfico da função de Kubelka-Munk versus Energia.



#### 4.4 Sinterização das Pastilhas de 0.1KBNNO e 0.05KBNNO

Ensaio preliminares mostraram que as cerâmicas baseadas em KBNNO apresentam volatilização parcial de potássio e também foi observado que em temperaturas superiores a 900°C reage com a superfície dos cadinhos de alumina deixando a superfície da amostra de cor azul. Medidas de FRX mostraram que a cor azul na superfície dos cadinhos se deve à deposição do nióbio. Em vista disso, as pastilhas foram processadas sobre placas, em um forno tipo mufla (Figura 24). Para evitar a volatilização do potássio nas amostras, estas foram sinterizadas enterradas em pó de mesma composição. A pastilha é recoberta por pó de mesma composição, sobre a placa. Ao final do processo, obtém-se as pastilhas sinterizadas. Inicialmente foram testadas as temperaturas na faixa de 1010°C a 1100°C para obtenção das pastilhas. Foi possível notar que, a temperatura de 1100°C se mostrou excessiva, favorecendo a reação do nióbio com a placa de alumina. Na temperatura de 1010°C, obteve-se pastilhas pouco compactas. Desta forma, a temperatura de 1050°C por 3h foi adotada, produzindo pastilhas mais compactas e com baixa reação do nióbio com a placa de alumina.

**Figura 24.** Aspecto das pastilhas em pó de sacrifício da mesma composição acima das placas a) composição 0.1KBNNO b) composição 0.05KBNNO.

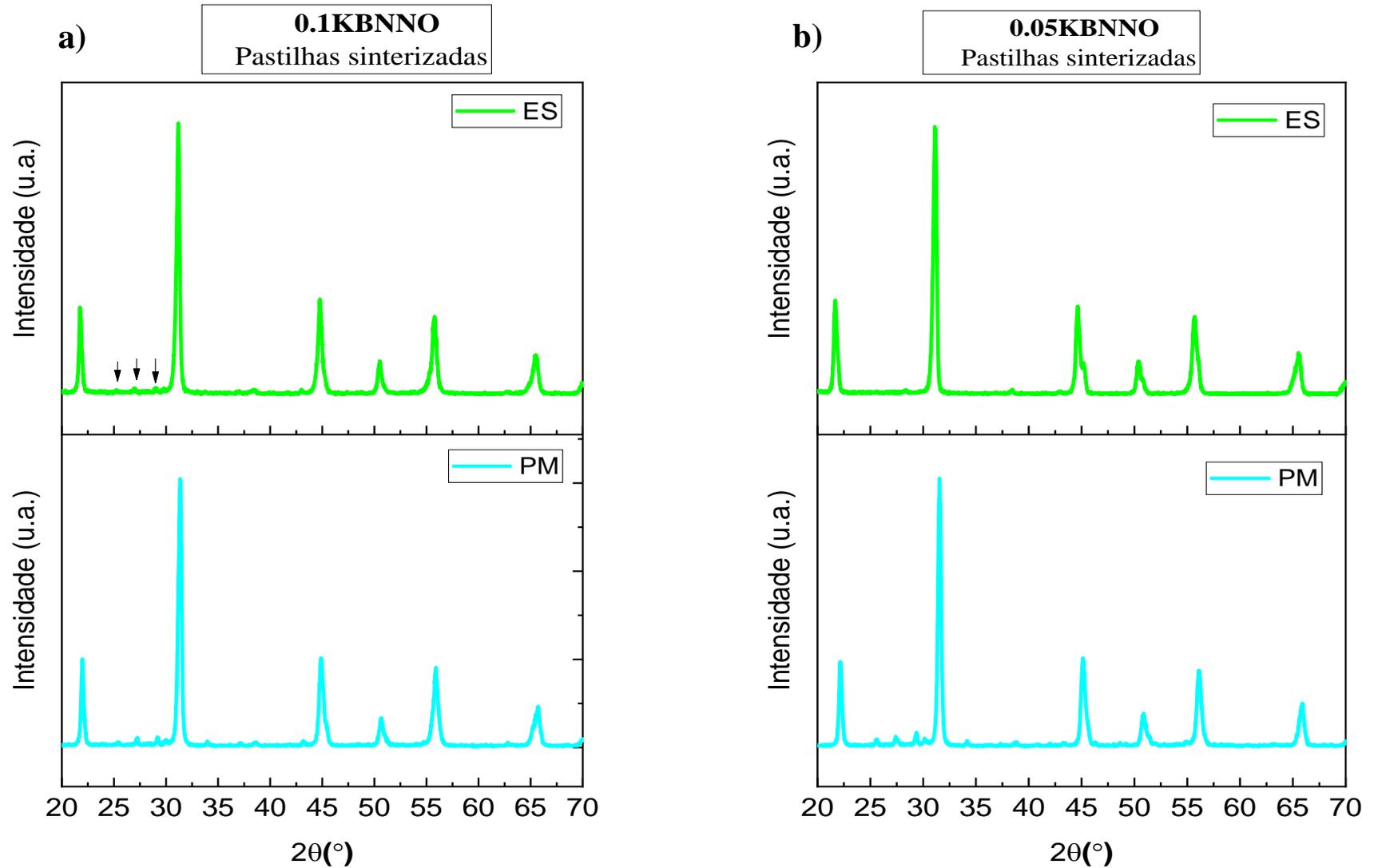


#### 4.5 DRX das pastilhas de 0.1KBNNO e 0.05KBNNO sinterizadas

Figura 25 são apresentados os perfis de difração de Raios X das pastilhas sinterizadas. No difratograma de raios X das amostras sinterizadas a 1050°C foi possível verificar a ausência das fases secundárias de óxido de níquel. Também, foi observado o surgimento de novos picos. A Figura 25 a) mostra o difratograma de raios X das amostras 0.1KBNNO sinterizada utilizando os pós obtidos das sínteses tanto pelo método por reação de estado sólido e o método poliol modificado. Foi possível verificar a presença de novos picos para ES em valores de  $2\theta$  na faixa 25° a 29°, indicados pelas setas. Não foi possível identificar a que fase pertencem estes picos com a base de dados disponível. A presença de fases secundárias foi reportada em trabalhos anteriores de sínteses de este material (GRINBERG et. al, 2013; ZHOU et. al, 2016, ABHINAY E MAZUMDER, 2020). Na Figura 25 b) pode observar os difratogramas de raios X das amostras 0.05 KBNNO. Foi observado os mesmos perfis de difração dos pós sintetizados.

As amostras sinterizadas foram produzidas com o intuito de posteriormente medir as propriedades elétricas.

**Figura 25.** – Difratogramas das amostras sinterizadas tanto por reação em estado solido e o método poliol **(a)** composição  $(K_{0,9}Ba_{0,1})(Nb_{0,95}Ni_{0,05})O_3$  sinterizada a 1050°C por 3h **(b)** composição  $(K_{0,95}Ba_{0,05})(Nb_{0,975}Ni_{0,025})O_3$  sinterizada a 1050°C por 3h.



#### 4.6 Composição química:

Como foi descrito no processo de sinterização das pastilhas, para evitar a volatilização do potássio nas amostras, elas foram sinterizadas enterradas em pó de mesma composição. Realizou-se análise de fluorescência de raio X para determinação dos valores de perdas do potássio, e a perda do nióbio pela deposição nas placas. A Tabela 4 apresenta os valores percentuais dos constituintes elementares das amostras 0.1KBNNNO e 0.05KBNNNO sintetizadas por reação de estado sólido submetidas à análise de FRX. A Tabela 5 mostra os valores percentuais após a sinterização, observe-se para a amostra 0.1KBNNNO a mesma quantidade de potássio e uma pequena diferença percentual de nióbio, e para a amostra 0.05KBNNNO uma perda de potássio da aproximadamente 5%.

**Tabela 4.** Composição química obtida por FRX para os pós obtidos por reação de estado sólido.

Material	Constituintes (%)				
	K	Ba	Nb	Ni	Outros
0.1KBNNNO $(K_{0,9}Ba_{0,1})(Nb_{0,95}Ni_{0,05})O_3$	23,54	10,32	61,02	2,60	2,52
Material	Constituintes (%)				
	K	Ba	Nb	Ni	Outros
0.05KBNNNO $(K_{0,95}Ba_{0,05})(Nb_{0,975}Ni_{0,025})O_3$	26,25	5,19	62,33	1,28	4,95

**Tabela 5.** Composição química obtida por FRX após sinterização.

Material	Constituintes (%)				
	K	Ba	Nb	Ni	Outros
0.1KBNNNO $(K_{0,9}Ba_{0,1})(Nb_{0,95}Ni_{0,05})O_3$	23,54	10,32	63,04	2,60	0,52
Material	Constituintes (%)				
	K	Ba	Nb	Ni	Outros
0.05KBNNNO $(K_{0,95}Ba_{0,05})(Nb_{0,975}Ni_{0,025})O_3$	21,55	9,86	64,23	2,28	2,08

Na Tabela 6, são apresentados os valores percentuais dos constituintes elementares das amostras de 0.1KBNNNO e 0.05KBNNNO sintetizadas pelo método poliol modificado. A Tabela 7 mostram os valores percentuais após a sinterização. Foi possível notar a diferença de aproximadamente 5,1% de potássio e do nióbio de 5,6% para a amostra 0.1KBNNNO, e para a amostra 0.05KBNNNO uma diferença de aproximadamente 5% do potássio e 4% do nióbio.

**Tabela 6.** Composição química obtida por FRX para os pós obtidos pelo método poliol.

Material	Constituintes (%)				
	K	Ba	Nb	Ni	Outros
0.1KBNNNO $(K_{0,9}Ba_{0,1})(Nb_{0,95}Ni_{0,05})O_3$	21,55	11,19	68,98	2,53	0,92
Material	Constituintes (%)				
	K <sub>2</sub>	Ba	Nb	Ni	Outros
0.05KBNNNO $(K_{0,95}Ba_{0,05})(Nb_{0,975}Ni_{0,025})O_3$	24,52	7,66	71,04	1,37	0,87

**Tabela 7.** Composição química obtida por FRX após sinterização.

Material	Constituintes (%)				
	K	Ba	Nb	Ni	Outros
0.1KBNNNO $(K_{0,9}Ba_{0,1})(Nb_{0,95}Ni_{0,05})O_3$	16.38	11.86	63.34	2.70	0.55
Material	Constituintes (%)				
	K	Ba	Nb	Ni	Outros
0.05KBNNNO $(K_{0,95}Ba_{0,05})(Nb_{0,975}Ni_{0,025})O_3$	19.06	6.54	67.20	1.30	0.44

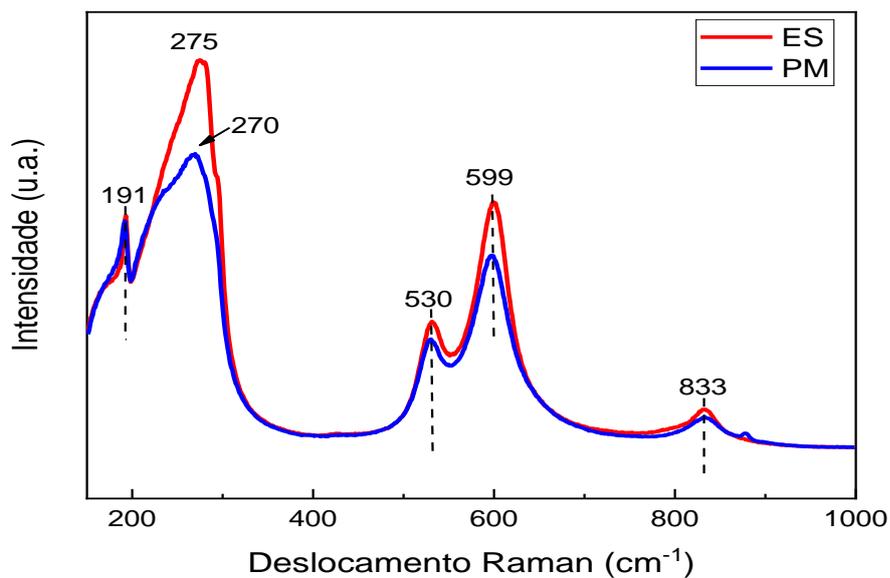
Essas diferenças em percentuais confirmam as perdas do potássio e o nióbio, após a sinterização das amostras.

#### 4.7 Espectrometria Raman

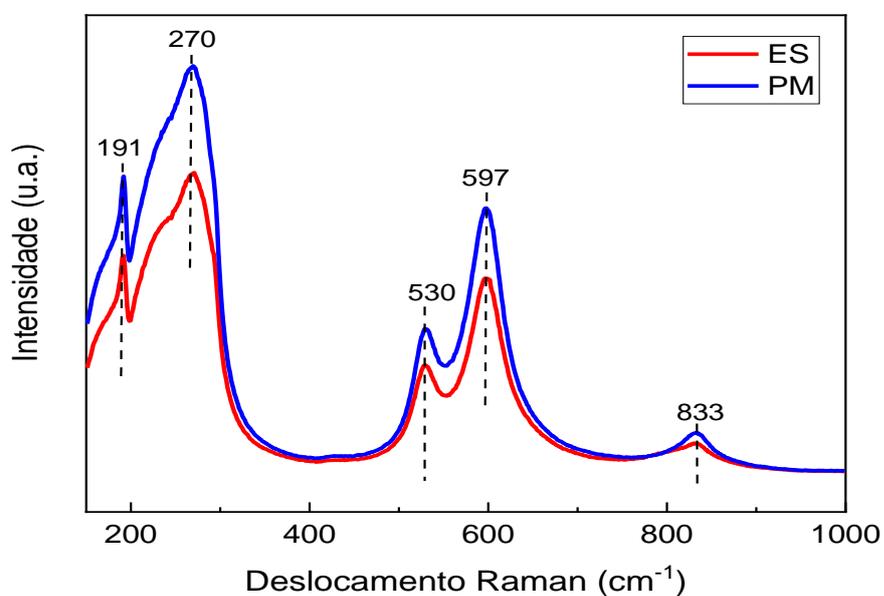
As Figuras 26 e 27, apresentam os espectros Raman do 0.1KBNNO e 0.05KBNNO respectivamente. Foi utilizado para pesquisar os efeitos da dopagem com  $Ni^{+2}$  e  $Ba^{+2}$ . Podem ser observados bandas alargadas características associadas ao material cerâmico do tipo policristalino.

Na Figura 26 o espectro Raman da composição 0.05KBNNO tem picos característicos 191, 275, 530, 599 e 833 do  $KNbO_3$ . A banda em  $191\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuído a modos de vibração interna do octaedro  $NbO_6$ . O modo em  $275\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuído a vibrações “bending” O-Nb-O, do octaedro  $NbO_6$ . As bandas em 530 e  $599\text{ cm}^{-1}$  podem ser atribuídas aos modos stretching do octaedro  $NbO_6$ , enquanto a banda em  $833\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída a impressão digital pela ocorrência de ordem polar de longo alcance que determina a ferroeletricidade nestas cerâmicas. Também pode ser observado os picos mais intensos para as amostras feitas por reação de estado solido em comparação com as feitas por poliol. Na figura 27 para a composição 0.1KBNNO muda a configuração das intensidades dos picos, sendo os mais intensos as amostras sintetizadas pelo método poliol. Pode se observar uma banda larga em  $270\text{ cm}^{-1}$  que pode ser devido à dopagem do Ba em  $KNbO_3$ . Além disso, pode-se observar que os picos Raman para 0.1KBNNO mudam para um número de onda menor em relação ao dos espectros da 0.05KBNNO, o que pode ser devido à dopagem do bário e níquel em  $KNbO_3$  e alargamento do pico entre 200 e  $300\text{ cm}^{-1}$ . Os resultados foram consistentes com resultados de pesquisas anteriores por Grinberg et. al (2013) e Abhinay e Mazumber (2020).

**Figura 26.** Espectros Raman para a amostra sinterizadas a partir dos pós sintetizados por reação de estado solido (ES) e pelo método poliol modificado (PM) para a composição  $(K_{0,95}Ba_{0,05})(Nb_{0,975}Ni_{0,025})O_3$  (0.05KBNNO).



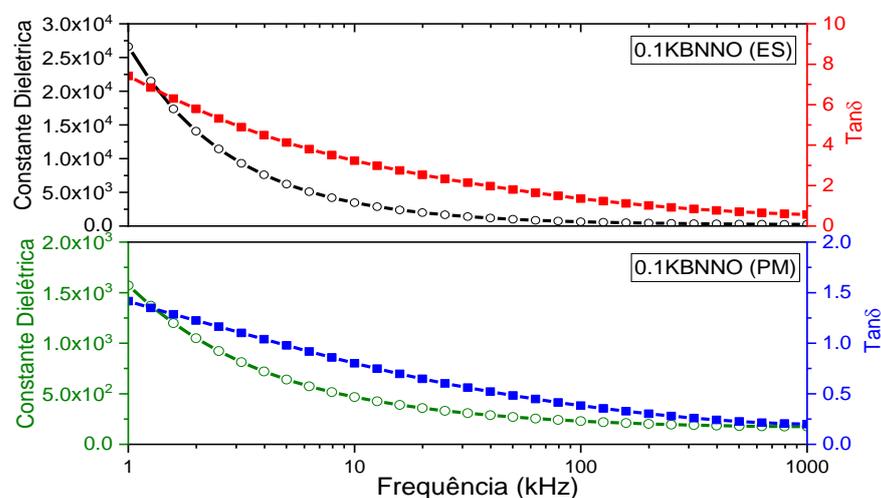
**Figura 27.** Espectros Raman para a amostra sinterizadas a partir dos pós sintetizados por reação de estado solido (ES) e pelo método poliol modificado (PM) para a composição  $(K_{0.9}Ba_{0.1})(Nb_{0.95}Ni_{0.05})O_3$  (0.1KBNNO)



#### 4.8 Caracterização das medidas de impedância elétrica

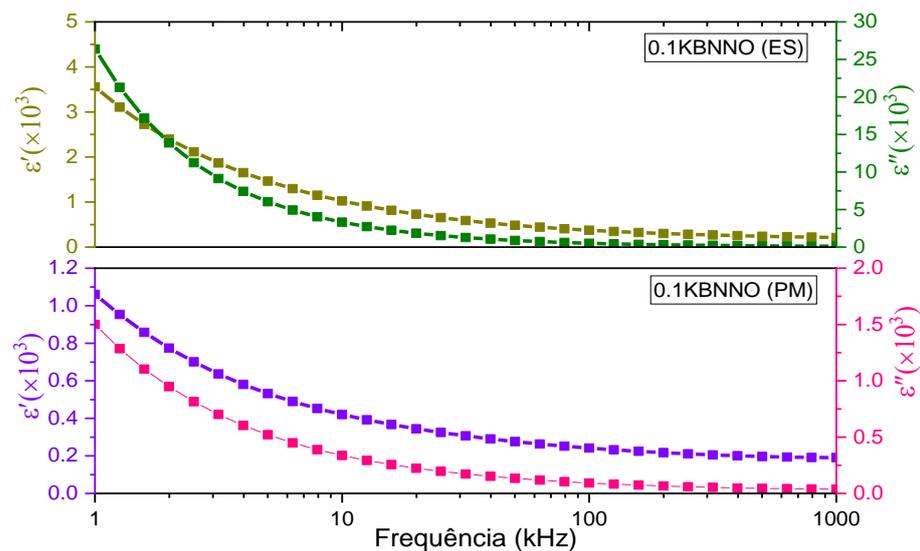
As pastilhas obtidas após a sinterização foram avaliadas por espectroscopia de impedância para caracterização elétrica, no total, quatro pastilhas: (0.1KBNNO (ES), 0.1KBNNO (PM), 0.05KBNNO (ES), 0.05KBNNO (PM)). A Figura 28 traz o comportamento da constante dielétrica e da tangente de perdas de acordo com a frequência do campo aplicado sobre as pastilhas de 0.1KBNNO (ES) e 0.1KBNNO (PM). A amostra sintetizada pelo método por reação de estado sólido apresenta maior constante dielétrica que a amostra sintetizada pelo método poliol. Isso pode ser provavelmente pela presença de grãos grandes no material. As fronteiras de grão apresentam permissividade bem menor do que no interior dos grãos, o que contribui significativamente para o valor final da constante dielétrica. Em baixas frequências, as constantes dielétricas são altas, conforme a frequência aumenta tanto a constante dielétrica quanto a tangente de perdas decaem. Foi determinada a constante dielétrica de aproximadamente 2885 a 10kHz. Como se sabe, o comportamento dielétrico de um composto está fortemente associado ao mecanismo de condução envolvido. Os valores de tangente de perdas para o 0.1KBNNO (PM) são relativamente baixos na faixa de 0,2 a 1,5 em comparação com os valores do 0.1KBNNO(ES) de 0,9 a 7 em toda a faixa de frequências.

**Figura 28.** Constante Dielétrica e Tangente de Perdas *versus* frequências para as amostras 0.1KBNNO(ES) e 0.1KBNNO(PM).



Na Figura 29 são apresentadas as curvas de permissividade elétrica real ( $\epsilon'$ ) e imaginária ( $\epsilon''$ ). Nas curvas obtidas observa-se que tanto a componente real quanto imaginária diminuem com o aumento da frequência (1 kHz a 1000 kHz). É possível notar na Figura 29 para a amostra de 0.1KBNNO (ES) sintetizada pelo método por reação de estado sólido apresenta um valor máximo de permissividade elétrica real de aproximadamente 3500, comparado com o valor máximo que apresentou a amostra sintetizada pelo método polioliol de aproximadamente 1100. Este valor máximo obtido para a amostra sintetizada por PM da permissividade real na frequência de 1 kHz é próximo do valor obtido em trabalhos prévios para a perovskita de niobato de sódio e potássio de aproximadamente 1000 na temperatura ambiente para 1 kHz (BURGOS, 2017).

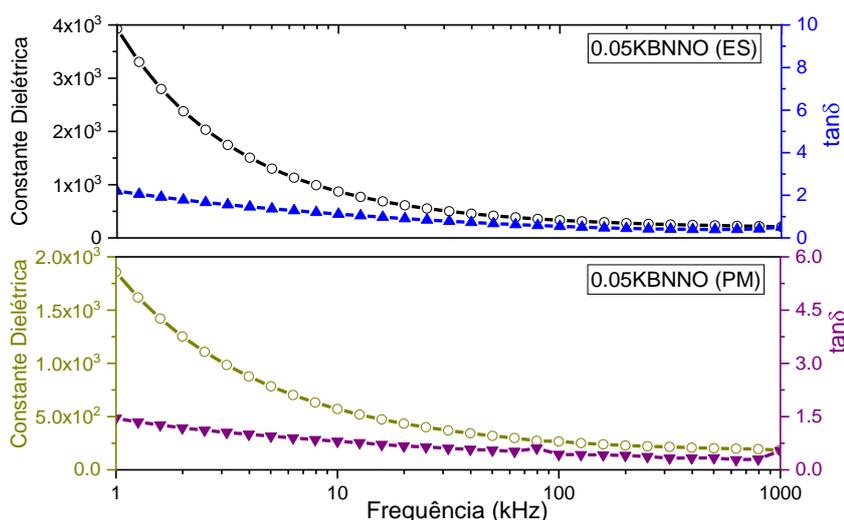
**Figura 29.** Comportamento das componentes real e imaginária da constante dielétrica das amostras 0.1KBNNO sintetizadas tanto pelo método por reação de estado sólido e o método por polioliol.



A Figura 30 traz o comportamento da constante dielétrica e da tangente de perdas de acordo com a frequência do campo aplicado sobre as pastilhas de 0.05KBNNO(ES) e

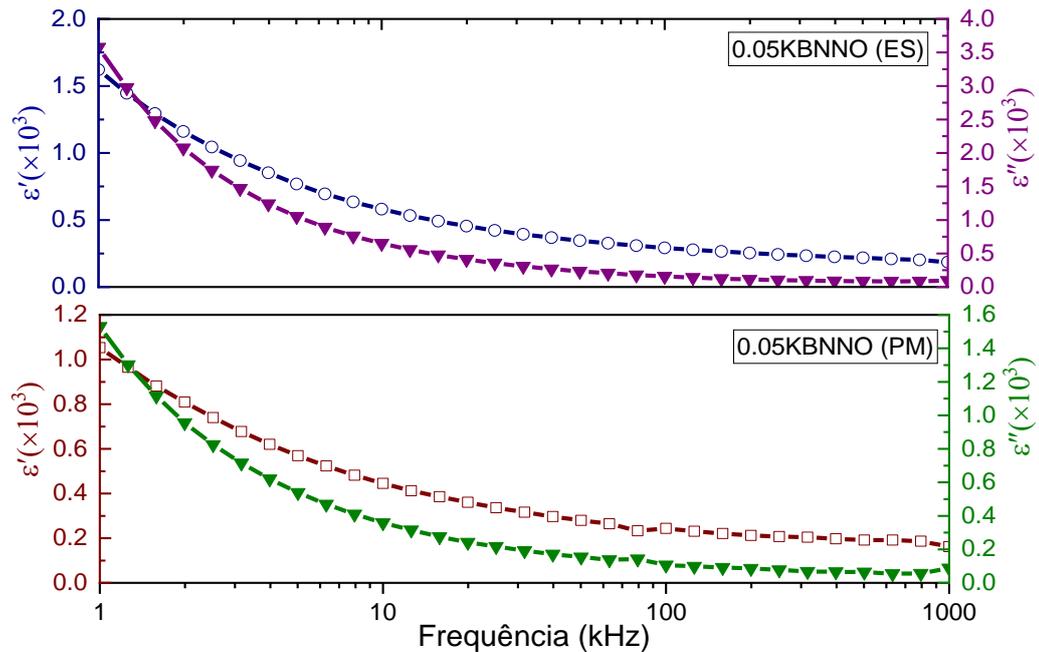
0.05KBNNO(PM). A amostra sintetizada por ES apresenta quase o dobro do valor da constante dielétrica que apresenta a amostra sintetizada por PM. No entanto, os valores de tangente de perdas para o 0.05KBNNO (PM) são baixos na faixa de 0,3 a 0,9 em comparação com o 0.05KBNNO(ES) com valores de perdas na faixa de 0,5 a 2 em toda a frequência.

**Figura 30.** Constante Dielétrica e Tangente de Perdas *versus* frequências para a amostras 0.05KBNNO(ES) e 0.05KBNNO(PM).



Na Figura 31 são apresentadas as curvas de  $\epsilon'$  e imaginária  $\epsilon''$ . Nas curvas obtidas observa-se que tanto a componente real quanto a imaginária da permissividade elétrica diminuem com o aumento da frequência (1 kHz a 1000 kHz). Há uma forte dependência dos valores de permissividade real e imaginária da frequência medida, o que pode estar relacionado com a relaxação de polarização interfacial devida à desordem induzida pelas substituições atômicas de bário e níquel.

**Figura 31.** Comportamento das componentes real e imaginária da constante dielétrica das amostras 0.05KBNNO sintetizadas tanto pelo método por reação de estado sólido e o método por poliol.



Outra interpretação da diminuição de  $\epsilon'$  e  $\epsilon''$ , com o aumento da frequência, pode ser no sentido que os portadores de carga no material dielétrico podem produzir saltos dos grãos altamente condutores para os contornos de grãos com menor condutividade tal que as resistências dos contornos de grãos podem ser maiores que as resistências dos grãos, ver modelo de Koops (KOOPS, 1951). Neste modelo, se interpreta que ao aumentar a frequência do campo aplicado, a probabilidade de os portadores de carga alcançarem os contornos de grãos diminui. Conseqüentemente, a polarização produzida pelas espécies migratórias acumuladas nos contornos de grãos vai diminuir. Assim, como a diminuição de  $\epsilon'$  reflete em uma redução da contribuição condutiva na amostra, valores mais baixos de  $\epsilon'$  indicam amostras com condutividades elétricas menores.

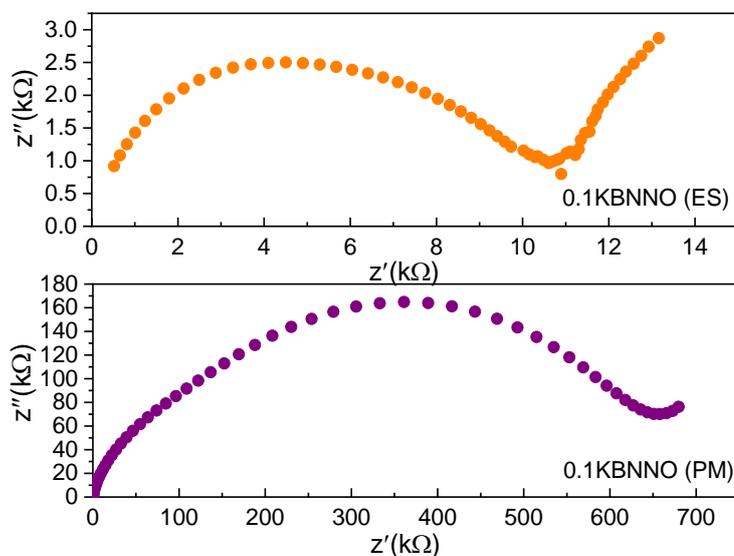
As medidas de impedância elétrica das pastilhas de 0.1KBNNO e 0.05KBNNO são apresentadas nas Figuras 32 e 33. Os dados de impedância são comumente interpretados por um gráfico de Nyquist com  $Z''$  imaginaria e  $Z'$  real ao longo do eixo y e do eixo x, respectivamente. Os espectros resultantes podem exibir um, dois, três

ou mais semicírculos (dependendo das constantes de tempo dentro da faixa de frequência aplicada). Cada arco pode ser representado por um elemento RC (resistência e capacitor) em um circuito elétrico equivalente. Quanto mais de um elemento RC está presente, os semicírculos podem ser bem separados ou sobrepostos. Os semicírculos separados e sobrepostos podem ser definidos por  $\tau$ , que é uma constante de tempo que representa escalas de tempo de relaxação. Se as escalas de tempo dos diferentes processos dinâmicos forem discretas, então semicírculos separados serão observados. Conseqüentemente, quando as escalas de tempo de relaxação são indistintas, os semicírculos são sobrepostos ou misturados, e torna-se complexo analisar os dados. A presença de dois semicírculos em cada uma das amostras confirma a contribuição dielétrica de duas regiões diferentes: intragranular (contribuição volumétrica) e ao contorno de grão.

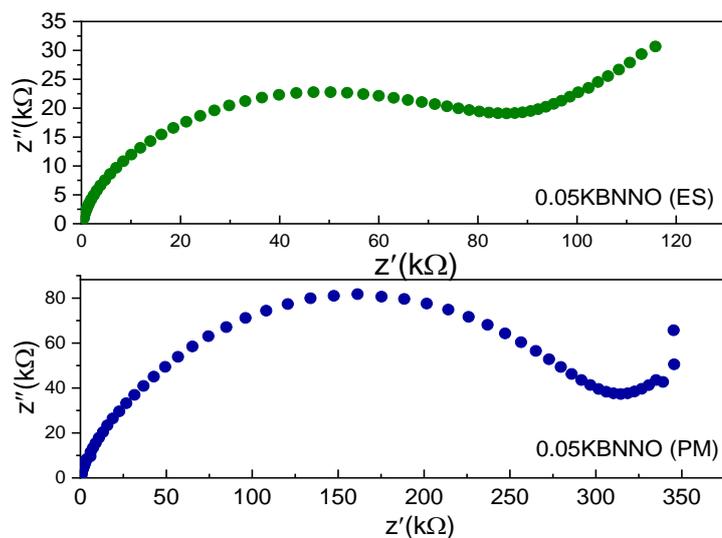
A Figura 32 mostra que, para a amostra 0.1KBNNO, sintetizada pelo método poliol, apresenta valores de impedância bem maiores que a amostra sintetizada pelo método de reação de estado sólido, fato decorrente da grande quantidade de fronteiras de grão. Os espectros das figuras 32 e 33 provam a presença de tempos de relaxação.

Na Figura 33 é observado que, a amostra 0.05KBNNO, sintetizada pelo método poliol, apresenta valores de impedância maiores que a amostra sintetizada pelo método de reação de estado sólido.

**Figura 32.** Espectros de impedância usando gráficos de Nyquist para a amostra 0.1KBNNO.



**Figura 33.** Espectros de impedância usando gráficos de Nyquist para a amostra 0.05KBNNO.



Observe-se nas figuras que as amostras das duas composições, preparadas por ES na região de baixas frequências apresenta uma tendência à formação de um arco, ou, aumento da impedância  $Z''$  (imaginária). Esta situação não é observada, ou

é de menor aumento, nas amostras preparadas por PM. Podemos interpretar que uma ausência de formação de arcos ou picos no final da frequência mais baixa indica que não há impedância adicional associada ao processo de transferência de carga na interfase do eletrodo-amostra. Este pode ser o caso das amostras preparadas por PM, que apresentam uma alta resistência elétrica, o que não ocorre nas amostras preparadas pelo método ES que apresentam menor resistência em relação às outras.

#### **4.8.1 Análise dos dados de impedância elétrica**

Um único arco semicircular medido para todas as temperaturas significaria que as microestruturas elétricas de KBNNO podem ser representadas pela combinação paralela de uma resistência e uma capacitância; mas, este não é o caso como observado das medidas nas amostras deste estudo. O gráfico de Nyquist consiste em arcos semicirculares deprimidos ou possivelmente sobrepostos com centros abaixo do eixo real, indicando que a relaxação não é do tipo Debye nas amostras de KBNNO preparadas e medidas para a análise.

Frequentemente se descobre que a impedância em função da frequência não pode ser bem aproximada pela impedância de um circuito equivalente envolvendo apenas um número finito de elementos comuns constantes concentrados. Foi observado por muitos autores que o uso de elementos de impedância distribuída (elementos de fase constante (CPEs)) no circuito equivalente ajuda muito no processo de ajuste dos dados de impedância observados para uma célula com propriedades distribuídas. Assim, o elemento de fase constante (CPE) em vez de uma capacitância ideal pode ser usado para ajustar as curvas de impedância utilizando um software apropriado; o parâmetro CPE está associado à falta de homogeneidade química na cerâmica.

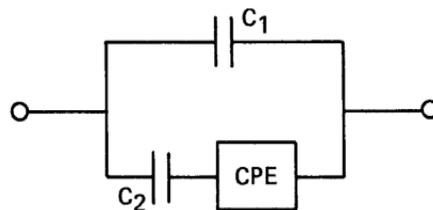
Para entender um pouco sobre a utilização do elemento CPE, uma das distribuições mais amplamente utilizadas é a proposta por Cole e Cole (COLE E COLE, 1941) para descrever a ocorrência de arcos semicirculares deprimidos nos gráficos da impedância obtidos para uma ampla variedade de líquidos e sólidos polares. O comportamento da constante dielétrica é descrito pela equação (24):

$$\varepsilon - \varepsilon_{\infty} = \left[ \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 + (j\omega\tau_0)^{1-\alpha}} \right], \quad (24)$$

onde  $\alpha$  é o ângulo entre o eixo real e a linha que vai até o centro do círculo a partir da interceptação na alta frequência. Como foi apontado por Cole e Cole, a resposta dielétrica correspondente à função da expressão anterior pode ser decomposta no circuito mostrado na Figura 33 (EVGENIJ E ROSS, 2005) utilizando um componente denominado de Elemento de Fase-Constante (CPE) muito útil nos ajustes dos dados de impedância que é expresso como uma função de impedância empírica na forma da equação (25):

$$Z_{CPE} = A(j\omega)^{-\alpha} \quad (25)$$

**Figura 33.** Modelo de circuito elétrico equivalente.



Fonte: Evgenij e Ross (2005).

A admitância  $Y = 1/Z$  associada a esta função é dada pela equação (26):

$$Y_{CPE} = j\omega C_1 + \frac{j\omega C_2}{[1 + C_2 A(j\omega)^{1-\alpha}]} \quad (26)$$

Onde, o valor de  $A$  é determinado pela equação (27):

$$A = \frac{\tau_0^{1-\alpha}}{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\varepsilon_0}. \quad (27)$$

Pode ser mostrado que a distribuição dos tempos de relaxação é proporcional a  $1/\tau^\alpha$ . A impedância utilizada nos ajustes das curvas é da forma

$$Z_{CPE} = Ap^{-\alpha}, \quad (28)$$

onde os parâmetros ajustáveis são:  $p$  e  $\alpha$ . Tem sido frequentemente apontado que esta distribuição não é normalizável. A aceitabilidade física pode ser alcançada truncando a distribuição nos limites superior e inferior de  $\tau$ . Assumindo a expressão para  $\tau$  foi encontrada uma distribuição de energias de ativação em função da temperatura  $T$  na forma

$$K(E^*) \propto \exp\left[(1 - \alpha)\frac{E^*}{kT}\right].$$

No caso deste estudo, esta expressão geral se limita apenas à temperatura ambiente devido a que as medições realizadas são unicamente a temperatura ambiente.

#### 4.8.2 Modelagem de circuito equivalente das medidas de impedância elétrica

Deve-se notar que os espectros de impedância nem sempre formam um semicírculo perfeito, em muitos casos, em geral, se mostram deformados ou achatados, isto ocorre devido às capacitâncias não ideais. Portanto, os dados da Espectroscopia de Impedância são modelados usando um elemento de fase constante (CPE) em vez de um capacitor ideal. Em geral, nos casos extremos quando  $CPE = -1$  representa uma indutância, se  $CPE = 0$  representa resistência e caso  $CPE = 1$  representa uma capacitância pura. Ao estudar cerâmicas diversos autores assinalam:

- Um certo valor de resistência  $R$  que aparece na região de baixa frequência é normalmente atribuído ao contra-eletrodo, eletrodo de carbono, de ouro ou

de prata (caso deste trabalho) com a interface da camada do material tipo perovskita.

- Uma resistência  $R$  que aparece na região de altas frequências está relacionado com as características resistivas do interior dos grãos.
- Outra resistência  $R$  é necessária na região de frequências intermediárias para representar a transferência de carga na região onde ocorre o transporte de elétrons; isto ocorre no contorno de grão da perovskita. Quando ocorre esta situação será preciso utilizar modelos de circuitos equivalentes de 2 elementos RCs. Esta situação pode ocorrer com baixos potenciais onde os processos nas camadas que conformam o material não são evidentes. Além disso, com baixos potenciais, as possíveis camadas (podem ser do tipo mesoporosas) atuam como isolantes e, portanto, a resistência à recombinação é muito alta e se funde na curva. No entanto, em potenciais mais altos, as possíveis camadas começam a se comportar como condutores ou semicondutores (dependendo do valor do potencial aplicado) e, portanto, sua constante de tempo é evidente no gráfico de Nyquist, indicando, às vezes, o aparecimento de um pequeno arco na região de frequências intermediárias ou, como uma capacitância negativa ou com a aparência de uma origem de capacitância negativa. Portanto, a interpretação dos dados torna-se muito complicada devido aos processos multi-interfaciais e de difusão de íons. Além disso, diferentes configurações de circuitos podem ser necessárias ao analisar casos ou sejam polarizados com diferentes potenciais. Isto ocorre, por exemplo, no caso de um tipo de célula fotovoltaica construídas de perovskitas, uma vez que o seu comportamento depende fortemente do potencial aplicado.

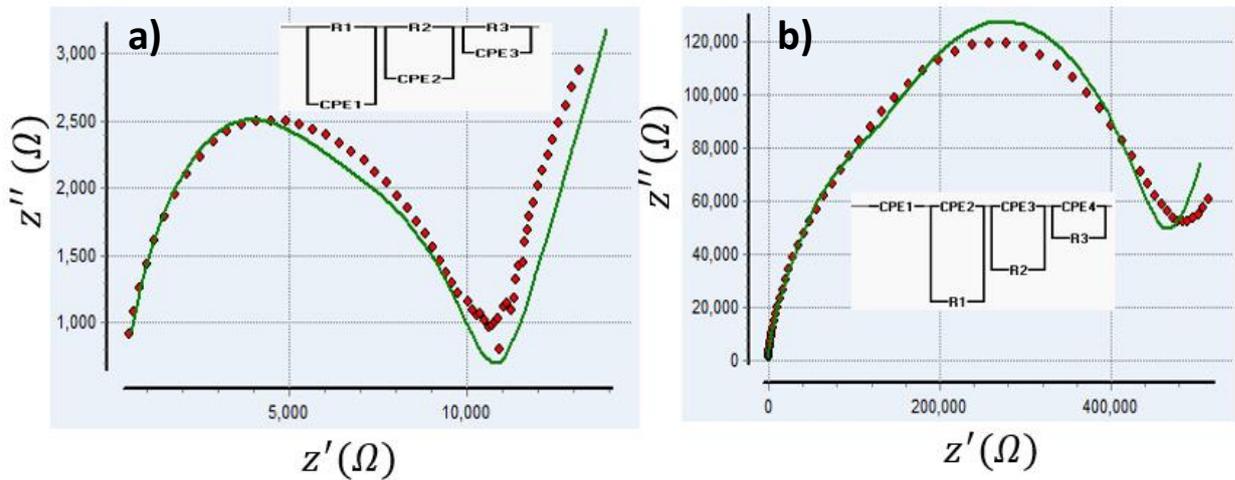
O arco de impedâncias na região de frequência intermediárias também pode estar relacionado com os componentes microestruturais dos contornos de grão. Pode estar também relacionada ao bloqueio do movimento iônico, bem como aos processos de histerese ou de recombinação destes. Assim, fica muito complexo de analisar devido ao movimento iônico. Alguns autores explicaram que a capacitância negativa é

apenas um resultado da histerese. No caso das estruturas perovskitas que apresentam a fase ferroelétrica, caracterizadas pela existência de uma polarização líquida devido ao alinhamento unidirecional da polarização da maioria dos grãos, a densidade de carga associada com a polarização intrínseca forma um dipolo elétrico, levando à existência de um campo elétrico na região dos contornos de grãos. Na fase ferroelétrica, um campo elétrico forte nos contornos de grãos pode obstruir o movimento de portadores de carga através dessas regiões de forma mais eficaz, resultando em baixa condutividade.

Caso ocorra uma transição de fase ferroelétrica, no início, a força do campo elétrico nos contornos de grãos tende a se enfraquecer, assim, os portadores de carga podem passar por essas regiões mais facilmente. Caso ocorra a transição de fase para a fase paraelétrica do KBNNO, acima da sua temperatura crítica  $T_c$ , o campo elétrico nos contornos de grãos pode ser ainda mais reduzido, isso pode levar a alta mobilidade de portadores de carga nas regiões dos contornos de grãos; além disso, a densidade de portadores de carga disponíveis no caso geral de eletro cerâmicas semicondutoras podem aumentar com o aumento da temperatura. Assim, para realizar uma interpretação das medidas de impedância é preciso empregar diferentes configurações de circuitos elétricos que podem ajudar no ajuste dos dados. Os resultados dos ajustes como mostrados nas figuras 34 e 35, em geral, são difíceis de modelar. Observamos que para todas as amostras, os parâmetros dos circuitos equivalentes, todos eles utilizam o termo CPE, indicam a existência de muitas inhomogeneidades nas amostras com tempos de relaxação distribuídos. Por outro lado, os ajustes realizados não coincidem completamente com os dados experimentais, são obtidos alguns parâmetros com erros próximos ou um pouco acima de 10%.

A Figura 34 mostra os ajustes e circuitos equivalentes para a composição 0.1KBNNO sintetizadas tanto por ES (a) quanto por PM (b).

**Figura 34.** Medidas de impedância acompanhada da simulação feita com o software EIS Analyzer.



As Tabelas 8 e 9 mostra os resultados dos parâmetros do circuito equivalente obtidos a partir do ajuste para a amostra 0.1KBNN0 (ES) e 0.1KBNN0 (PM). Onde os parâmetros R, CPE e n são a resistência, elemento de fase constante (preexponencial) e elemento de fase constante (expoente), respectivamente.

**Tabela 8.** Parâmetros obtidos a partir do circuito equivalente para a amostra 0.1KBNN0 (ES) feita com o software EIS Analyzer.

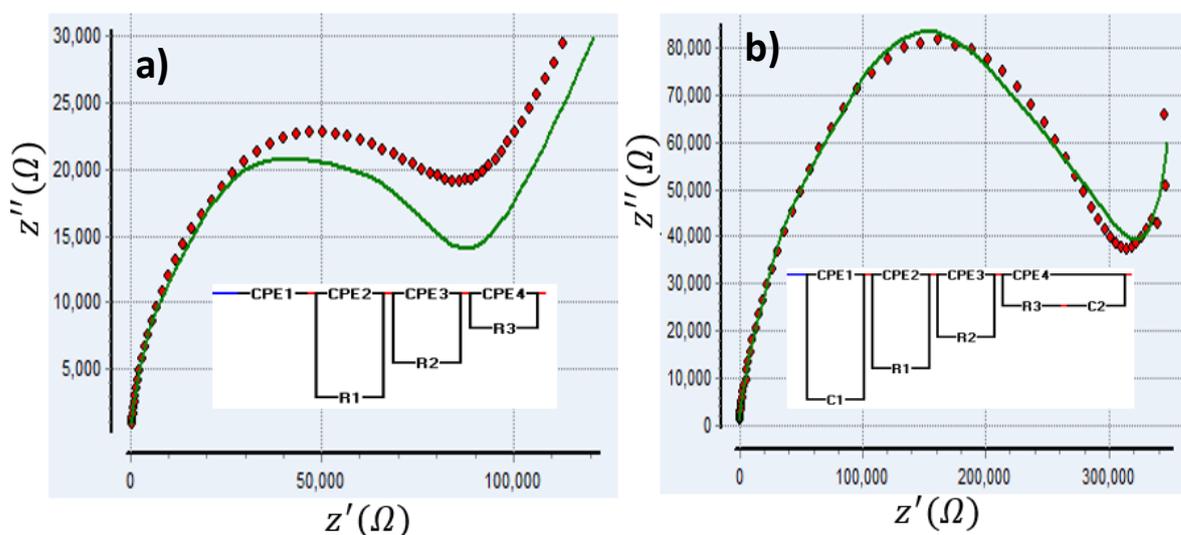
0.1KBNN0 (ES)		
Parâmetros	Resultados	Erro %
$R_1$	4833,2 $\Omega$	3,71
$R_2$	$10^6 \Omega$	---
$R_3$	5829,2 $\Omega$	5,12
$CPE_1$	$4,89 \times 10^{-9}$	4,1
$n_1$	0,792	0,34
$CPE_2$	$8,91 \times 10^{-5}$	10,39
$n_2$	0,491	5,79
$CPE_3$	$3,27 \times 10^{-7}$	6,05
$n_3$	0,59	8,85

**Tabela 9.** Parâmetros obtidos a partir do circuito equivalente para a amostra 0.1KBNNO (PM) feita com o software EIS Analyzer.

0.1KBNNO (PM)		
Parâmetros	Resultados	Erro %
$R_1$	17674 $\Omega$	9,10
$R_2$	88511 $\Omega$	5,33
$R_3$	$3,48 \times 10^5 \Omega$	3,21
$CPE_1$	$4,03 \times 10^{-6}$	26,61
$n_1$	0,58	8,84
$CPE_2$	$6,5 \times 10^{-6}$	4,94
$n_2$	0,93	0,35
$CPE_3$	$1,82 \times 10^{-9}$	4,30
$n_3$	0,88	0,36
$CPE_4$	$1,6 \times 10^{-6}$	3,92
$n_4$	0,75	0,47

Figura 35 mostra os ajustes e o circuitos equivalentes para a composição 0.05KBNNO sintetizadas tanto pelo método por ES (a) quanto por PM (b).

**Figura 35.** Medidas de impedância acompanhada da simulação feita com o software EIS Analyzer.



As Tabelas 10 e 11 mostra os resultados dos parâmetros do circuito equivalente obtidos a partir do ajuste para a amostra 0.05KBNNO (ES) e 0.05KBNNO (PM).

**Tabela 10.** Parâmetros obtidos a partir do circuito equivalente para a amostra 0.05KBNNO (ES) feita com o software EIS Analyzer

0.05KBNNO (ES)		
Parâmetros	Resultados	Erro %
R <sub>1</sub>	40251 Ω	9,51
R <sub>2</sub>	28961 Ω	9,20
R <sub>3</sub>	8937 Ω	13,78
CPE <sub>1</sub>	8,77x10 <sup>-6</sup>	9,33
n <sub>1</sub>	0,37	3,20
CPE <sub>2</sub>	9,5x10 <sup>-8</sup>	10,76
n <sub>2</sub>	0,70	1,44
CPE <sub>3</sub>	5,99x10 <sup>-9</sup>	7,90
n <sub>3</sub>	0,85	0,74
CPE <sub>4</sub>	1,13x10 <sup>-9</sup>	8,34
n <sub>4</sub>	0,93	0,60

**Tabela 11.** Parâmetros obtidos a partir do circuito equivalente para a amostra 0.05KBNNO (PM) feita com o software EIS Analyzer.

0.05KBNNO (PM)		
Parâmetros	Resultados	Erro %
C <sub>1</sub>	3,04x10 <sup>-10</sup>	6,35
C <sub>2</sub>	4,42x10 <sup>-6</sup>	---
R <sub>1</sub>	86312 Ω	11,27
R <sub>2</sub>	32641 Ω	21,17
R <sub>3</sub>	1,64x10 <sup>5</sup> Ω	9,60
CPE <sub>1</sub>	9,81x10 <sup>-6</sup>	5,99
n <sub>1</sub>	0,16	3,28
CPE <sub>2</sub>	4,49x10 <sup>-9</sup>	10,96
n <sub>2</sub>	0,95	1,05
CPE <sub>3</sub>	1,16x10 <sup>-9</sup>	9,34
n <sub>3</sub>	1	0,75
P <sub>4</sub>	1,4x10 <sup>-7</sup>	4,57
n <sub>4</sub>	0,58	0,66

Uma possível interpretação dos valores obtidos, das resistências  $R_1=4833,2$ ,  $R_2=10^6$  e  $R_3=5829,2$  mostrados na Tabela 8 para a amostra 0.1KBNNO (ES) é que a resistências  $R_1$  representa a resistência do grão,  $R_2$  é atribuída ao contra-eletrodo e  $R_3$  à resistência do contorno de grão.

A condutividade dc, pode ser calculada utilizando a equação (29),

$$\sigma_{dc} = \frac{d}{SR}, \quad (29)$$

onde  $d$  é a espessura da amostra,  $S$  é área do eletrodo e  $R$  é a resistência calculada com o modelo de circuito equivalente. Por exemplo para a amostra 0.1KBNNO (ES). Pode-se a partir da equação (29) inferir a condutividade do grão ( $\sigma_g$ ), do contorno de grão ( $\sigma_{cg}$ ) e contra-eletrodo ( $\sigma_{ce}$ ): para  $\sigma_g= 7,4 \times 10^{-4} (\Omega m)^{-1}$ ,  $\sigma_{cg}= 6,1 \times 10^{-4} (\Omega m)^{-1}$  e  $\sigma_{ce}=3,5 \times 10^{-6} (\Omega m)^{-1}$ .

Ressaltar que a condutividade e resistências dependem da temperatura e da região de análise. Neste trabalho as medições realizadas são unicamente a temperatura ambiente.

#### 4.8.3 Condutividade elétrica AC

O comportamento da condutividade AC em função da frequência, pode ser estudado à temperatura ambiente. A condutividade AC pode ser descrita por um modelo teórico proposto por Jonscher (JONSCHER, 1983), dada pela equação (29)

$$\sigma = \sigma_{dc}(T) + \sigma_{ac}(T, \omega), \quad (30)$$

onde  $\sigma_{dc}(T)$  é a condutividade independente da frequência e  $\sigma_{ac}(T, \omega)$  é a condutividade dependente da frequência e a temperatura, governada pela lei de potência de Jonscher, definido pela equação (31) (JONSCHER, 1983)

$$\sigma_{ac}(T, \omega) = A(T)\omega^n, \quad (31)$$

Onde  $A$  é a constante pre exponencial dependente da temperatura,  $\omega = 2\pi f$  é a frequência angular, e  $n$  é o expoente de frequência cujo valor está no intervalo  $0 < n \leq 1$ .  $n$  e o coeficiente  $A$  são parâmetros dependentes da temperatura e do material, e  $A\omega^n$  representa a dispersão dielétrica. Considerando as equações (30) e (31) do modelo de Jonscher podem ser realizados os ajustes teóricos dos dados experimentais pelo método dos mínimos quadrados.

Os dados da condutividade dc pode ser associado a uma corrente de fuga. A contribuição da corrente de fuga devido à permissividade dielétrica imaginária  $\varepsilon''$  pode ser descrita pela equação (32):

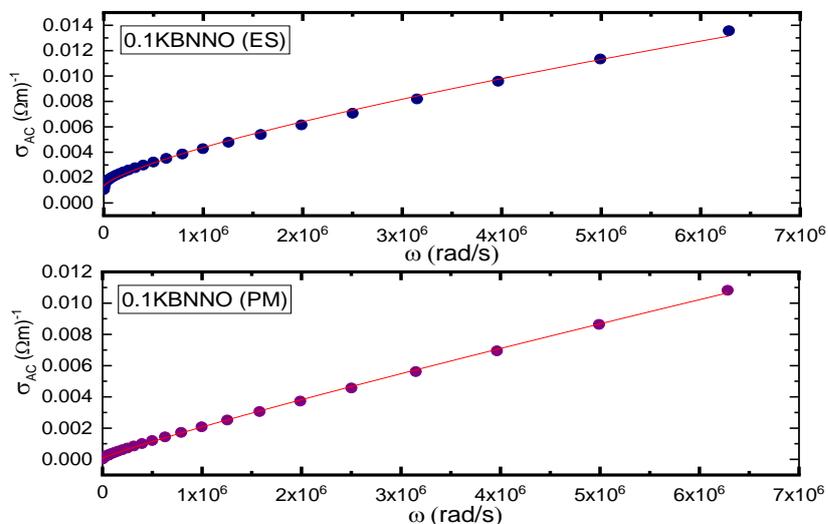
$$\varepsilon''_{dc} = \frac{\sigma_{dc}}{\omega\varepsilon_0}, \quad (32)$$

onde  $\varepsilon_0$  é a permissividade do vácuo e  $\sigma_{dc}$  é a condutividade elétrica associada à corrente de fuga. Pode ocorrer que uma dispersão observada em baixa frequência sugere que a corrente de fuga pode estar associada as vacâncias de oxigênio existentes na amostra. Ocorre que há uma correlação enquanto  $\varepsilon''$  seja menos dispersivo a baixas frequências sugere um número menor de vacâncias de oxigênio.

As Figuras 36 e 37 ilustram as condutividades DC ( $\sigma_{dc}$ ) obtidas para as 4 diferentes amostras considerando o modelo de Jonscher. Os quais são:  $1,32 \times 10^{-3} (\Omega m)^{-1}$ ,  $7,46 \times 10^{-5} (\Omega m)^{-1}$ ,  $1,64 \times 10^{-4} (\Omega m)^{-1}$ ,  $7,12 \times 10^{-5} (\Omega m)^{-1}$ , respectivamente. Os valores de condutividade DC obtidos no presente trabalho são correspondentes aos reportados na literatura para este tipo de cerâmicas em temperatura ambiente (BHATTARAI et. al, 2017; ROSAS et. al, 2021).

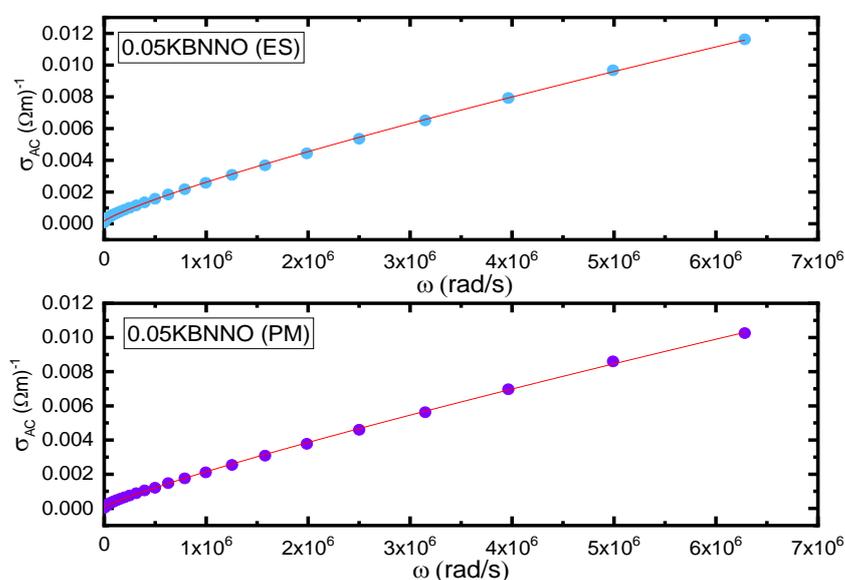
A Figuras 36 mostram os ajustes das variações na condutividade elétrica AC, em função da frequência da composição 0.1KBNNO, sintetizada por ES quanto por PM.

**Figura 36.** Condutividade AC dependente da frequência e curva de ajuste pela equação de Jonscher.



A Figuras 37 mostram os ajustes das variações na condutividade elétrica como função da frequência da composição 0.05KBNNO sintetizada tanto por ES quanto por PM.

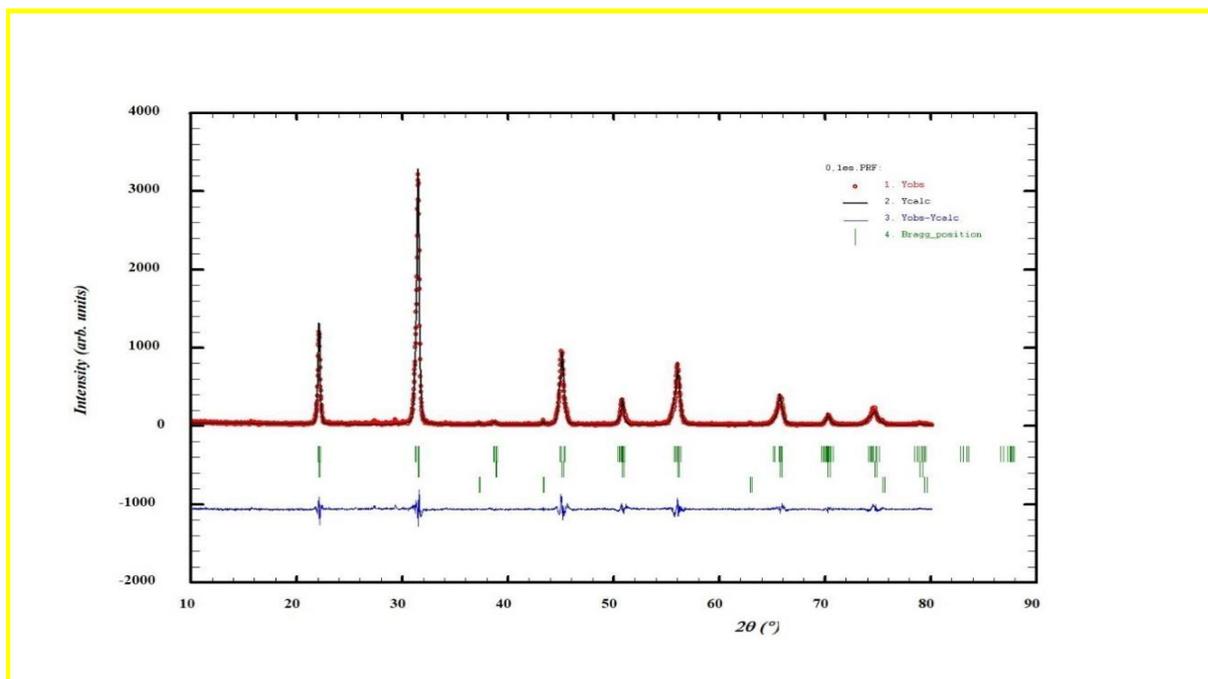
**Figura 37.** Condutividade AC dependente da frequência e curva de ajuste pela equação de Jonscher.



#### 4.9 Identificação estrutural das fases da amostra 0.1KBNNO utilizando o método de Rietveld.

Foi possível fazer uma avaliação mais completa do difratograma de raios X do pó 0.1KBNNO sintetizado pelo método de reação de estado sólido utilizando o método de Rietveld ( $2\theta$ , de  $10^\circ$  até  $80^\circ$ ), plataforma Winplotr da Suite Full Proff (RODRIGUEZ E ROISNEL, 1998). Neste método, um perfil calculado de difração de raios X é ajustado ao obtido experimentalmente, através do refinamento de vários parâmetros (estrutura, fatores de escala, posições atômicas, radiações de fundo, etc.) pelo método dos mínimos quadrados. Considera-se o melhor resultado que fornece um difratograma de raios X calculado, próximo ao observado. Como mostrado na figura 21 a), o pó obtido direto da síntese pelo método por reação de estado sólido, apresenta um padrão característico da perovskita cúbica. Por tanto aparentemente é observada a formação da fase cúbica, entretanto, o resultado do refinamento pelo método de Rietveld (Figura 38) mostra que existe uma solução sólida de duas fases 0.1KBNNO. Nele é observado a presença de uma fase cúbica ( $K_{0,90}Ba_{0,10}Nb_{0,92}Ni_{0,05}O_{3,24}$ ) e uma fase ortorrômbica ( $K_{0,895}Ba_{0,105}Nb_{0,965}Ni_{0,05}O_{3,48}$ ), com concentrações de 30,5% e 68% respectivamente. Também, os picos de baixa intensidade observados são atribuídos a um óxido de níquel que apresenta uma concentração de 0,7%. A modelagem dos picos do 0,1KBNNO foi feita utilizando uma função Pseudo-Voigt. Os valores dos parâmetros de rede, coordenadas atômicas, ocupação relativa dos sítios e grupo espacial foi retirado da ficha CIF do  $KNbO_3$ , para as simétricas cúbicas e ortorrômbicas, disponível em Crystallography Open Data (COD) (GRAŽULIS et. al, 2009)

**Figura 38.** Difração de Raio X com Refinamento pelo Método de Rietveld da amostra 0.1KBNNO sintetizada pelo método de reação de estado sólido.



A Tabela 12 mostra os resultados do refinamento para a amostra 0.1KBNN0, com duas fases identificadas, além da impureza (NiO) com grupo espacial Fm-3m, concentração de 0,72(0,18)% e parâmetro de rede 4,1757(0,0004) Å. Os dados mostram que o refinamento é bom, com “global user-weighted”  $\chi^2$  de 2,30 e GoF index 1,5. O parâmetro de rede e o volume da cela unitária da fase cúbica, são semelhantes ao obtidos por Grinberg et. al (2013) ( $a=4,036$  Å e  $V=65,74$  Å<sup>3</sup>).

**Tabela 12.** Parâmetros do refinamento de estrutura para a amostra 0.1KBNN0 sintetizado pelo método por reação de estado solido, utilizando o método de Rietveld.

Fase	Cúbica			Ortorrômbica		
Parâmetros de Rede	a(Å)	b(Å)	c(Å)	a(Å)	b(Å)	c(Å)
	4,0153 (0,0002)	4,0153 (0,0002)	4,0153 (0,0002)	5,679 (0,001)	4,0018 (0,0007)	5,7275 (0,0009)
Densidade	5.514 g/cm <sup>3</sup>			4.654 g/cm <sup>3</sup>		
Volume da Cela Unitária	64,738 (0.004)			130.164 (0.036)		
Grupo espacial	Pm-3m			Bmm2		
Fração (%)	30.51 (2.29)			68.77 (2.77)		
Composição	(K <sub>0,90</sub> Ba <sub>0,10</sub> Nb <sub>0,92</sub> Ni <sub>0,05</sub> O <sub>3,24</sub> )			(K <sub>0,895</sub> Ba <sub>0,105</sub> Nb <sub>0,965</sub> Ni <sub>0,05</sub> O <sub>3,48</sub> )		
Parâmetros de Refinamento (Conventional Rietveld)						
Rwp	19.8					
Rp/Rexp	14.9/13.0					
$\chi^2$	2.30					

## 5. CONCLUSÕES

Soluções sólidas de compostos com estrutura tipo perovskita, baseados em niobato de potássio e niobato de níquel bário do tipo  $[KNbO_3]_{x-1}[BaNi_{0,5}Nb_{0,5}O_{3-\delta}]_x$ , para  $x= 0,1$  e  $0,05$ , foram sintetizadas por dois métodos, tanto por reação de estado sólido e por poliol modificado. Neste trabalho foi mostrado, os comportamentos estruturais, ópticas e elétricas dos compostos nomeados de 0.1KBNNO e 0.05KBNNO. A partir dos resultados foi possível concluir que o 0.1KBNNO foi obtido com sucesso pelo método por reação de estado sólido e, o refinamento pelo método de Rietveld, mostra que este material é constituído pela solução de solida parcial de duas fases, uma ortorrômbica e uma cubica de 0.1KBNNO, não foi possível fazer o refinamento para a amostra sintetizada pelo método poliol. Os dados de espectroscopia Raman confirmaram a dopagem de bário e níquel em  $KNbO_3$  para todas as amostras. As propriedades morfológicas, ópticas e elétricas de ambas composições sintetizadas tanto pelo método por reação de estado sólido, como pelo método poliol mostram diferenças especialmente nas medidas de impedância elétrica. Foi comparado os métodos de sínteses para obtenção destas fases mostrando-se mais eficiente o método por reação de estado sólido. No entanto, foi obtido valores menores de *band gap* para as amostras sintetizadas pelo método poliol. Foi identificado, mediante espectroscopia Raman, assinaturas de ferroeletricidade em todas as amostras, o qual leva à existência de um campo elétrico na região dos contornos de grãos, resultando em baixa condutividade. Entretanto, é observado, que as amostras sintetizadas pelo método poliol apresentam valores de impedância bem maiores que as amostras sintetizadas pelo método de reação de estado sólido, fato decorrente da existência de um campo elétrico nos contornos de grão e grande quantidade de fronteiras de grão, corroborando com as mediadas Raman. Todos os espectros de impedância elétrica consistem em arcos semicirculares deprimidos ou possivelmente arcos sobrepostos indicando escalas de tempo de relaxação, e torna-se complexo analisar os dados. Portanto, os ajustes realizados não coincidem completamente com os dados experimentais, são obtidos alguns parâmetros com erros próximos ou um pouco acima de 10%. Foi utilizado o modelo de Jonscher para ajustar os dados de condutividade elétrica e obter as condutividades DC. Cabe destacar que pelo método de reação de

estado solido foi obtido valores superiores de condutividade DC que pelo método poliol. Contudo, todas as amostras apresentaram bons valores de condutividade e constante dielétrica relatados na literatura.

## 6. REFERÊNCIAS

- ALONSO, S. (2015) Estudio de nanopartículas de perovskita  $\text{CsPbX}_3$  como nuevo material fotocatalizador, tesis de maestría, Facultad de Física, Universidad de Barcelona
- ABHINAY, S.; MAZUMBER, R. (2020). Synthesis of ferroelectric  $0.9\text{KNbO}_3\text{-}0.1\text{Ba}(\text{Nb}_{1/2}\text{Ni}_{1/2})\text{O}_3$  through one step hydrothermal reaction: Characterization and photocatalytic properties. *Journal of Solid State Chemistry*, Volume 289, ISSN 0022-4596, <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121362>.
- BAI, Y.; SIPONKOSKI, T.; PERANTIE, J.; JANTUNEN, H.; JUUTI, J. (2017). Ferroelectric, pyroelectric, and piezoelectric properties of a photovoltaic perovskite oxide. **Applied Physics Letters**, 110, 063903. [doi.org/10.1063/1.4974735](https://doi.org/10.1063/1.4974735)
- BAI, Y.; XIANG, H.; JANTUNEN, H.; JUUTI, J. (2019) Multi-functional perovskites – an investigation of compositional and processing influence on microstructure, dielectric and ferroelectric properties.
- BHATTARAI, M. K.; PAYUNNY, S. P.; INSTAN, A. A.; SCOTT, J. F.; KATIVAR, R. S. (2017) AC Conductivity of  $\text{BaTiO}_3$  containing oxide glasses dispersed with nanocrystalline particles. *J. Mater. Sci.* 2539.
- BAIKIE, T. et. Al. (2013) Synthesis and crystal chemistry of the hybrid perovskite  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$  for solid-state sensitised solar cell applications. *J. Mater. Chem.* 1, pp. 5628-41.
- BURGOS, R. N. (2017) Estudio das propriedades estruturais, elétricas e ópticas de filmes finos de niobato de sódio e potássio (KNN), fabricados por deposição a laser pulsado (PLD). Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos.
- CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. (2010) *Materials science and engineering: An introduction*. John Wiley & Sons, Inc.
- COUTO, G. G. et. al (2007) Nickel nanoparticles obtained by a modified polyol process: Synthesis, characterization, and magnetic properties, *Journal of Colloid and Interface Science*, 311
- COLE, K. S.; COLE, R. H. (1941) Dispersion and absorption in dielectrics I. Alternating current characteristics. *The Journal of Chemical Physics*, 9, 341.
- CULLITY, B. D. (1956) *Elements of Ray Diffraction*. Addison Wesley Publishing Company, Inc.

CHAKRABARTTY, J; HARNAGEA, C; CELIKIN, M; ROSEI, F; and NECHACHE, R. (2018) Improved photovoltaic performance from inorganic perovskite oxide thin films with mixed crystal phases. *Nature Photon* **12**, 271–276. <https://doi.org/10.1038/s41566-018-0137-0>.

GRAŽULIS, S.; CHATEIGNER, D.; DOWNS, R. T.; YOKOCHI, A. F. T.; QUIRÓS, M.; LUTTEROTTI, L.; MANAKOVA, E.; BUTKUS, .; MOECKG, P.; LE BAILH, A. (2009) Crystallography Open Database – an open-access collection of crystal structures. *Journal of Applied Crystallography*, **42** 726-729,

GREEN, A; HO-BAILIE, A. and SNAITH, J. (2014) The emergence of perovskite solar cells, australian centre for advanced photovoltaics (ACAP), ACS SYM SER.

GOLDSCHMIDT, V. M. (1926) Die Gesetze der Krystallochemie. *Naturwissenschaften* v. 14, n. 21, p. 477–485, 1926. ISSN 1432-1904. <http://dx.doi.org/10.1007/BF01507527>.

GRINBERG, I. et. al. (2013) Perovskite oxides for visible-lightabsorbing ferroelectric and photovoltaic materials. *Nature* **503**, 509–513. doi:10.1038/nature12622

HENRY, C. H. (1980) Limiting efficiencies of ideal single and multiple energy gap terrestrial solar cells. *J. Appl. Phys.* **51**, pp. 4494–4500.

JONA, F.; SHIRANE. *Ferroelectric Crystal*. (1962) Pergamon Press New York

JUÁREZ, R. L.; GONZÁLEZ, F.; VILLAFUERTE, M. E. (2011) Lead- Free Ferroelectric Ceramics with Perovskite Structure. *Ferroelectrics Material Aspects*. doi: 10.5772/20107

KOOPS, C. (1951) On the dispersion of resistivity and dielectric constant of some semiconductors at audiofrequencies, *Phys. Rev.* **83**.

KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. (1960) Introduction to ceramics, John Wiley & Sons, Inc., 1056 p.

KRÖGER, F. A.; VINK, H. J. (1956) Relations between the Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids. *Solid State Phys. - Adv. Res. Appl.* **3**, pp. 307–435

LANGFORD, J. I.; WILSON, A.J.C. (1978) Scherrer after sixty Years; a survey and some new results in the determination of crystallite size. *Journal of Applied Crystallography*, **11**, p.102-113

LANFREDI, S.; POTENSA, B.; BALBINO, M. T.; NOBRE, M. (2017) Análise do Potencial Fotocatalítico de Nanopartículas de  $\text{Na}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{NbO}_3$

LINES, M. E.; GLASS, A. M. (1977) Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials. [S.I.]: Bell Telephone Laboratories, Inc. Material fotocatalizador, tesis de maestrado, Facultad de Física, Universidad de Barcelona.

LI, C., SOH, K. C. K.; Wu, P(2004) Formability of ABO<sub>3</sub> perovskites. *J. Alloys Compd.* **372**, pp. 40–48

LOMBARDI, J.; PEARSALL, F.; WANLU, L.; STEPHEN, O. (2016) Synthesis and dielectric properties of nanocrystalline oxide perovskites, [KNbO<sub>3</sub>]<sub>1-x</sub>[BaNi<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>O<sub>3-δ</sub>]<sub>x</sub>, derived from potassium niobate KNbO<sub>3</sub> by gel collection. *J. Mater. Chem.* The Royal Society of Chemistry. doi = "10.1039/C6TC02327D

LORENZO, E. (1994) Solar Electricity, Engineering of Photovoltaic Systems, Institute of Solar Energy, Polytechnic University of Madrid, Madrid Espanha.

LOPEZ, R. & GOMEZ, R. (2012) Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO<sub>2</sub>: A comparative study. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 61, pp. 1–7

MOULSON, A. J.; HERBERT, J. M. (2013) Electroceramics Materials, Properties, Applications, Second edi. [S.I.]: John Wiley & Sons Ltd, 557 p. ISBN 0471497479.

NASCIMENTO F.V. (1999) Técnicas analíticas nucleares de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF) e por reflexão total (TXRF). Piracicaba: Depto. de Ciências Exatas; CENA, Laboratório de Instrumentação Nuclear. Disponível em <http://www.fem.unicamp.br/~giorgia/fluorescencia.pdf>

OLALERU, S.A.; KIRUI, J.K.; WAMWANGI, D.; RORO, K.Y.; MWAKIKUNGA, B. (2019) Perovskite solar cells: The new epoch in photovoltaics. International Solar Energy Society. <https://doi.org/10.1016/j.solener>

PING, W.; GUOMING, W.; RUIZHI, C.; YIXIN, G.; XUEMING; and DONGMEI, J. (2016) Enhanced visible light absorption and photocatalytic activity of [KNbO<sub>3</sub>]<sub>1-x</sub>[BaNi<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>O<sub>3-δ</sub>]<sub>x</sub> synthesized by sol-gel based Pechini method. The Royal Society of Chemistry. doi = "10.1039/C6RA15288K

PLATA, J. J.; SUÁREZ, J. A.; CUESTA, S.; MÁRQUEZ, A.; and SANZ J. (2019) Photosensitizing thin-film ferroelectric oxides using materials databases and high-throughput calculations. *Journal of Materials Chemistry A.* <http://dx.doi.org/10.1039/C9TA11820A>

RAHAMAN, M. N. (2003) Ceramic processing and sintering. Taylor & Francis

ROSA, A. V. (2013) Fundamentals of Renewable Energy Processes. *J. Chem. Inf. Model.* 53.

ROSAS, B. Y.; INSTAN, A. A.; MISHRA, K. K.; ACHARY, S. N.; KATIYAR, R. S. (2022) Studies of Optical, Dielectric, Ferroelectric, and Structural Phase Transitions in  $[KNbO_3]_{1-x}[BaNi_{1/2}Nb_{1/2}O_{3-\delta}]_x$ . Crystals. <https://doi.org/10.3390/cryst12010035>

RODRIGUEZ-CARVAJAL, J.; ROISNEL, T. (1998) FullProf.98 and WinPLOTR: New Windows 95/NT Applications for Diffraction Commission For Powder Diffraction, International Union for Crystallography, Newsletter N°20 (May-August) Summer.

SAFARI, E. A. (2008) Piezoelectric and Acoustic Materials for Transducer Applications. 17-38 p. ISBN 9780387765389.

SALA, O. (1995) Fundamentos da espectroscopia Raman e no Infravermelho. UNESP.

SINGULANI, A. P. (2009) Simulação e projeto de células solares com poços quânticos de GaAs/AlGaAs auxiliado por algoritmos genéticos. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica), Departamento de Engenharia Elétrica, PUC-Rio, Rio de Janeiro

SMALLEY, R. E. (2005) Future Global Energy Prosperity: The Trawatt Challenge, Material. Matters, 30, 412-417.

SWENSON, R. (2016) The Solarevolution: Much More with les, Riht Now-The Disruptive Shift to Rebewable, Energies 9(9), 676. <https://doi.org/10.3390/en9090676>

TONG, J.; JIANG, Q.; FERGUSON, A. J. *et al.* (2022) Carrier control in Sn–Pb perovskites via 2D cation engineering for all-perovskite tandem solar cells with improved efficiency and stability. *Nat Energy* 7, 642–65. <https://doi.org/10.1038/s41560-022-01046-1>

UCHINO, K. (2000) Ferroelectrics Devices. New York. Marcel Dekker, Inc.

WENLIANG, Z.; HONGMEI, D.; PINGXIONG, Y.; and JUNHAO C. (2014) Structural phase transition, narrow band gap, and room-temperature ferromagnetism in  $[KNbO_3]_{1-x}[BaNi_{1/2}Nb_{1/2}O_{3-\delta}]_x$  ferroelectrics. Applied Physics Letters 105, 111904. doi: 10.1063/1.4896317

WENLIANG, Z.; HONGMEI, D.; PINGXIONG, Y.; and JUNHAO C. (2016) Investigation of microstructural and optical Properties of (K,Ba)(Ni,Nb)O<sub>3-δ</sub> thin flims fabricated by pulser laser deposition. Materials Letters, Volume 181, ISSN 016-577X. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.06.032>

YOGEESWARAN, G.; CHENTHAMARAKSHAN, C. R. DE TACCONI, N. R. and RAJESHWAR, K. (2016) Cadmium – and induim-doped zinc oxide by combustion synthesis using dopant chloride precursors. J. Mater. Res. 21, pp. 3234-3241

ZAPATA, A. M. M. (2012) Processamento e propriedades do sistema ferroelétrico (Li,Na,K)(Nb,Ta)O<sub>3</sub> dopado com CuO. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos.