UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA "JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
FACULDADE DE ENGENHARIA
CÂMPUS DE ILHA SOLTEIRA

BIANCA REIS MOYA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CERÂMICAS FERROELÉTRICAS DE BNT–BT: ABORDAGEM DO DIAGRAMA DE FASES

Ilha Solteira
2022

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
Campus de Ilha Solteira

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

BIANCA REIS MOYA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CERÂMICAS FERROELÉTRICAS DE BNT–BT: ABORDAGEM DO DIAGRAMA DE FASES

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira – Unesp como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutora em Ciência dos Materiais.
Área de Conhecimento: Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador
Dr. José de los Santos Guerra

Coorientadora
Dra. Aimé Peláiz Barranco

Ilha Solteira
2022

FICHA CATALOGRÁFICA
Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

M938s

Moya, Bianca Reis.
Síntese e caracterização de cerâmicas ferroelétricas de BNT-BT: abordagem do diagrama de fases / Bianca Reis Moya. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2022
102 f. : il.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Ciência e Engenharia de Materiais, 2022

Orientador: José de los Santos Guerra
Coorientador: Aimé Peláiz Barranco
Inclui bibliografia

1. Estrutura perovskita. 2. BaTiO3. 3. Diagrama de fases. 4. Transição de fases.

Raiane da Silva Santos
Supervisora Técnica de Seção
Seção Técnica de Referência, Atendimento ao usuário e Documentação
Diretoria Técnica de Biblioteca e Documentação
CRB/8 - 9999

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Ilha Solteira

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA TESE: Síntese e caracterização de cerâmicas ferroelétricas de BNT-BT: abordagem do diagrama de fases

AUTORA: BIANCA REIS MOYA
ORIENTADOR: JOSE DE LOS SANTOS GUERRA

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

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

Prof. Dr. VICTOR CIRO SOLANO REYNOSO (Participaçao Virtual)
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira - UNESP

Profa. Dra. YANELA MENDEZ GONZÁLEZ (Participaçao Virtual)
Faculdade de física - Instituto de Ciência e Tecnologia de Materiais / Universidade de Havana

Prof. Dr. RENATO CRUVINEL DE OLIVEIRA (Participaçao Virtual)
Laboratório de Materiais / Instituto Federal Goiano - Campus Rio Verde

Prof. Dr. RONEY JUNIO DE PORTUGAL (Participaçao Virtual)
Instituto Federal do Triângulo Mineiro - Campus Uberlândia

Ilha Solteira, 07 de outubro de 2022

DEDICATÓRIA

Meus pais, minha base!
Roberto Fernandes Moya e
Rosangela da Silva Reis Moya.
Vocês são as minhas raízes e as minhas asas.
Sou grata por me darem tanta força.

Ao meu amor, Adriel Rafael Rigotti e
ao nosso filho amado, Ivan Moya Rigotti
que ainda está crescendo dentro de mim, me
fazendo entender tudo o que sou capaz de fazer.

Ao meu irmão,
Roberto Fernandes Moya Júnior,
por ter me apoiado em todos os momentos.
Aos meus sobrinhos,
Bernardo Moya e Yasmin Moya.

Amo todos vocês.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela dádiva da vida.

Ao meu excelente orientador José de los Santos Guerra, pelo respeito, por me ensinar, pela compreensão e pelos sábios conselhos, pois em nenhum momento mediu esforços para me ajudar. Você foi e é meu exemplo. Serei eternamente grata!

A minha coorientadora Aimé Peláiz Barranco, que compreendeu minhas dificuldades e teve paciência comigo nesta jornada. Serei eternamente grata a você!

Agradeço a cada um dos membros da banca, pela disponibilidade de participação e contribuição para minha dissertação.

A UNESP, pela oportunidade de realizar este estudo que me gerou grandes conhecimentos, incluindo o corpo docente, que não mediu esforços para passar seus ensinamentos com tanta excelência. A todos, minha gratidão!

Agradeço à Daniele Domingues, Letícia Pagoto, Marcelo Bortoletto, Rodrigo Garozi, José Vilches, Carlos Carvalho, José Eduardo e Mathaus Penha, amigos que o doutorado me deu, durante o qual passamos momentos de tensão e, principalmente, de muitas alegrias. Agradeço por me acompanharam nesta jornada.

Agradeço ao Grupo de Ferroelétricos e Materiais Multifuncionais - GFeMM do Instituto de Física da UFU, que me disponibilizou o laboratório para realizar os experimentos do meu trabalho, em especial ao Atair, Mykaelle, Roney, Karine, Yanela e Ramon, que não mediram esforços em me apoiar em cada momento.

E agradeço a todas as pessoas que, de algum modo, fizeram ou fazem parte da minha vida. Agradeço a todos, de coração!

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

Sinto muito.

Me perdoe.

Eu te amo.

Sou grata.

RESUMO

Amostras cerâmicas de $(Bi_{0,5}Na_{0,5})_{1-x}Ba_xTiO_3$, sendo x = 0, 2, 5, 8, 10, 12, 16, 18 at%, foram obtidas pela técnica de sinterização convencional de reação do estado sólido usando reagentes de alta pureza. As propriedades estruturais, microestruturais e dielétricas foram investigadas no intuito de explorar o diagrama de fases para uma ampla faixa de composições, considerando a influência do $BaTiO_3$ (BT) nas propriedades físicas do $Bi_{0,5}Na_{0,5}TiO_3$. A análise e interpretação dos resultados obtidos foram realizadas a partir das técnicas de difração de raios-X (DRX), complementando com o uso do método de refinamento Rietveld, o método de Williamson-Hall (para determinação do tamanho médio do domínio coerente e microdeformação estrutural), espectroscopia Raman (ER) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Estas técnicas possibilitaram explorar detalhadamente as características estruturais e microestruturais, respectivamente, das composições analisadas. Posteriormente, foram realizadas as caracterizações dielétricas em uma ampla faixa de frequência e temperatura no intuito de investigar as características da transição de fases em função do conteúdo do dopante. Os resultados das propriedades estruturais confirmaram a formação da estrutura perovskita com diferentes tipos de simetrias cristalinas, a depender do conteúdo de BT: Fase ferroelétrica com estrutura romboédrica (com o grupo espacial R3*c*), para x = 0 e 2 at%, mistura de fases ferroelétrica romboédrica e antiferroelétrica tetragonal (com grupos espaciais R3*c* e P4*bm*, respectivamente), para x = 5 at%, fase antiferroelétrica tetragonal (P4*bm*), para x = 8 at%, mistura de fases antiferroelétrica e ferroelétrica tetragonal (com grupos espaciais P4*bm* e P4*mm*, respectivamente), para x = 10 at%, e estrutura ferroelétrica tetragonal (com grupo espacial P4*mm*), para x = 12, 16 e 18 at%. Estas características foram evidenciadas na resposta dielétrica, cujos parâmetros característicos, tais como temperatura de transição de fases e permissividade dielétrica, foram fortemente afetados pelas simetrias cristalinas reveladas para cada composição. Os resultados obtidos permitiram contribuir para um melhor entendimento bem como para com uma atualização do diagrama de fases para o sistema BNT–BT.

Palavras-chave: estrutura perovskita; $BaTiO_3$; diagrama de fases; transição de fases.

ABSTRACT

Ceramics samples based on $(Bi_{0,5}Na_{0,5})_{1-x}Ba_xTiO_3$, where x = 0, 2, 5, 8, 10, 12, 16, 18 at%, were obtained from the conventional solid-state reaction sintering technic, using high-purity chemical reagents. The structural, microstructural and dielectric properties have been investigated in order to explore the phase diagram in a wide compositional range, considering the influence of the $BaTiO_3$ (BT) on the physical properties of the $Bi_{0,5}Na_{0,5}TiO_3$ system. The analyses and interpretation of the obtained results were performed from X-ray diffraction measurements (DRX), complementing with the Rietveld refinement method, Williamson-Hall (for determining the coherent domain-size and microstrain), Raman spectroscopy (ER) and scanning electron microscopy (MEV). Such techniques allowed to explore in details the structural and microstructural characteristics, respectively, of the analyzed compositions. Dielectric characterizations were then performed in a wide temperature and frequency range in order to investigate the characteristics of the phase transition. Results obtained from the structural properties confirmed the formation of the perovskite structure with different crystalline symmetry types, depending on the BT content: Ferroelectric phase with rhombohedral structure (R3*c* space group), for x = 0 and 2 at%, rhombohedral ferroelectric and tetragonal antiferroelectric phases mixture (R3*c* and P4*bm* space groups, respectively), for x = 5 at%, tetragonal antiferroelectric phase (P4*bm*), for x = 8 at%, antiferroelectric and ferroelectric tetragonal phases mixture (P4*bm* and P4*mm* space groups, respectively), for x = 10 at%, and tetragonal ferroelectric phase (P4*mm* space group), for x = 12, 16 and 18 at%. These characteristics were also evidenced in the dielectric response, whose characteristic parameters, such as the phase transition temperature and dielectric permittivity, were strongly affected by the crystalline symmetries revealed by each composition. Obtained results contributed for a better understanding as well as an update of the phase diagram for the BNT–BT system.

Keywords: perovskita structure; $BaTiO_3$; phase diagram; phase transition.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Configuração dos domínios ferroelétricos: (a) sem a presença de um campo elétrico aplicado (E = 0), (b) com campo aplicado (E $\neq$ 0) e (c) após o campo elétrico ser removido (E = 0). 23
Figura 2.2 - Representação esquemática das orientações dos domínios ferroelétricos de 180º e 90º.....23
Figura 2.3 - Representação do ciclo de histerese para um material ferroelétrico.....24
Figura 2.4 - Representação de uma estrutura perovskita para o $BaTiO_3$ mostrando as fases paraelétrica (a), com estrutura centrossimétrica, e ferroelétrica (b), não-centrossimétrica. 27
Figura 2.5 - Exemplos de capacitores comercialmente usados.....31
Figura 2.6 - Ciclos de histereses de diferentes materiais: a) dielétricos lineares; b) ferroelétricos; c) relaxores e d) antiferroelétricos. 32
Figura 2.7 - Diagramas de fases reportados para o sistema cerâmico $(Bi_{0,5}Na_{0,5})_{1-x}Ba_xTiO_3$ por: (a) Takenaka (TAKENATA, 1991); (b) Ma (MA, 2010) e (c) Fan (FAN, 2021). FE, AFE e PE indicam as fases ferroelétrica, antiferroelétrica e paraelétrica, respectivamente.....35
Figura 3.1 - Diagrama de sinterização das etapas do tratamento térmico. 39
Figura 3.2 - Ilustração da lei de espalhamento de Bragg. 40
Figura 3.3 - Diagrama esquemático de um sistema de difratômetro de raios-X.....41
Figura 3.4 - Características de difratogramas refinados em função de fatores físicos instrumentais ou de preparação de amostra. Os símbolos representam os dados experimentais e as linhas sólidas representam os resultados calculados.....43
Figura 3.5 - Esboço dos 12 modos vibracionais que o $BaTiO_3$ tetragonal pode exibir. 53
Figura 3.6 - Diagrama de um sistema experimental para espectroscopia dielétrica.56
Figura 4.1 - Padrões de difração de raios-X experimentais obtidos à temperatura ambiente nos pós cerâmicos para as composições de BNT–xBT sinterizadas. 58
Figura 4.2 - Padrões de difração de raios-X expandidos na região de 2θ entre 45º e 47º para as cerâmicas de BNT–*x*BT estudadas (a), e a dependência da posição da reflexão com a composição (b). 60

Figura 4.3 - Padrão de difração de raios-X das cerâmicas de BNT-*x*BT estudadas junto com o perfil de ajuste pelo método de Rietveld. 61
Figura 4.4 - Dependência do volume da célula unitária (*V*) com a composição (*x*) para as amostras de BNT–*x*BT estudadas. 63
Figura 4.5 - Comportamento do tamanho médio do domínio coerente (*D*) e da micro-deformação (*η*) em função da concentração de dopante para as amostras de BNT–*x*BT estudadas, obtidas a partir da análise de Williamson-Hall (Equação 3.12).....65
Figura 4.6 - Espectros Raman obtidos à temperatura ambiente para as amostras de BNT–*x*BT estudadas. As regiões coloridas referem-se às regiões de baixos (I) intermediários (II) e altos (III) valores de números de onda. 67
Figura 4.7 - Espectros Raman experimental (símbolos), ajustados (linhas vermelhas sólidas) e deconvolução dos picos (linhas verdes tracejadas) para as composições de BNT–*x*BT analisadas. 68
Figura 4.8 - Dependência do número de onda com a composição (*x*) para os diferentes modos reportados na Tabela 6, para as composições de BNT–*x*BT estudadas. 72
Figura 4.9 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura, bem como as distribuições do tamanho de grão para as composições estudadas. 76
Figura 4.10 - Distribuição do tamanho dos grãos para as amostras estudadas e obtidos pelo método dos interceptos lineares com ajuda do programa ImageJ. 79
Figura 4.11 - Dependência do tamanho dos grãos (ϕ) em função da concentração de x (% mol de BT).....80
Figura 4.12 - Imagem de EDS obtido para as amostras BNT-xBT indicando a presença dos íons que compõem o sistema. 81
Figura 4.13 - Dependência da concentração dos elementos hospedeiros (Bi, Na, Ba e Ti) com o conteúdo do dopante. 82
Figura 4.14 - Dependência da permissividade dielétrica real (ε') e imaginária (ε'') com a temperatura, para diferentes frequências. 84
Figura 4.15 - Resultado do diagrama de fases em comparação com o reportado na literatura (MA, 2010). 87

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificados dos ferroelétricos. 21
Tabela 2 - Composição e nomenclatura adotada para as amostras de BNT–*x*BT estudadas.....37
Tabela 3 - Relação dos óxidos precursores utilizados na preparação das cerâmicas de BNT–*x*BT estudadas. 38
Tabela 4 - Simetria das fases detectadas pelos padrões de DRX para o sistema BNT–*x*BT estudado (Romboédrica: Rombo e Tetragonal: Tetra). GE refere-se ao grupo espacial de cada fase.....59
Tabela 5 - Parâmetros da célula unitária (*a*, *b*, *c* e volume *V*), porcentagem das fases (%) e parâmetros de ajuste (R_p, R_{wp} e χ^2), obtidos após o refinamento, para as cerâmicas de BNT–*x*BT estudadas. 62
Tabela 6 - Número de onda (*k*) da posição das bandas de Raman e modos de vibração (MV) para as amostras de BNT–*x*BT estudadas. A designação das simetrias dos modos de vibração foi realizada de acordo com os resultados reportados na literatura à temperatura ambiente, considerando as fases romboédrica (R3*c*) e tetragonais (P4*bm* e P4*mm*). 70
Tabela 7 - Valores referentes ao tamanho médio dos grãos para cada amostras estudadas, considerando o método dos interceptos lineares.....77
Tabela 8 - Comparação entre o valor teórico e o valor calculado através dos dados obtidos pela técnica de EDS para a quantidade em mol de cada íon presente nas amostras. Valores calculados considerando os dados de “% em massa” obtido pela técnica de EDS.....82
Tabela 9 - Valores de T_d e T_m, à frequência de 10 kHz, para todas as composições estudadas.....85

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 15

2 MATERIAIS FERROELÉTRICOS E SUAS PROPRIEDADES 17

2.1 CONTEXTO HISTÓRICO 17

2.2 FERROELETRICIDADE 18

2.3 A ORIGEM DA FERROELETRICIDADE 20

2.4 DOMÍNIOS FERROELÉTRICOS 22

2.5 CURVA DE HISTERESE FERROELÉTRICA 24

2.6 ESTRUTURA PEROVSKITA 26

2.7 TRANSIÇÃO DE FASES 28

2.8 ALGUMAS APLICAÇÕES DOS MATERIAIS FERROELÉTRICOS 30

2.9 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA DO SISTEMA BNT–BT 34

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL 37

3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS 37

3.2 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS 39

3.2.1 Difração de Raios-X (DRX) 39

3.2.2 Método de Refinamento Rietveld 42

3.2.3 Microdeformação e Tamanho Médio do Cristalito 47

3.2.4 Espectroscopia Raman (ER) 50

3.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 54

3.2.6 Espectroscopia Dielétrica 55

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES 57

4.1 PROPRIEDADES ESTRUTURAIS 57

4.1.1 Difração de Raios-X 57

4.1.2 Espectroscopia Raman 66

4.2 PROPRIEDADES MICROESTRUTURAIS 75

4.2.1 Microscopia eletrônica de varredura 75

4.3 PROPRIEDADES DIELÉTRICAS 83

4.3.1 Análise da permissividade dielétrica com temperatura e frequência 83

5 CONCLUSÕES 89

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 91

APÊNDICE - Impacto/ relevância científico-social da pesquisa desenvolvida. 102

1 INTRODUÇÃO

Os materiais ferroelétricos (FE) e antiferroelétricos (AFE) vêm sendo estudados durante os últimos 20 anos devido às excelentes propriedades físicas que eles apresentam, o que lhes têm permitido seu uso em diversas aplicações devido ao seu potencial tecnológico, incluindo capacitores, sensores piroelétricos, atuadores e transdutores piezoelétricos, entre outras (XU, 1991; HAERTLING, 1999; UCHINO, 2000). Dentre eles, no entanto, se destacam os sistemas titanato de bário ($BaTiO_3$, BT), o titanato de chumbo ($PbTiO_3$, PT) e zirconato e titanato de chumbo ($PbZr_{1-y}Ti_yO_3$, PZT) por possuírem características peculiares, tanto nos sistemas puros quanto modificados com elementos que atuam como dopantes na estrutura. Em particular, a dopagem nesses sistemas tem incrementado a faixa de aplicações permitindo desenvolver dispositivos baseados em capacitores de armazenamento de energia, refrigeradores eletrocalóricos, bem como semicondutores (ZHU, 2012; LV, 2020).

O titanato de bário ($BaTiO_3$), que é um material ferroelétrico com estrutura do tipo perovskita, tem atraído a atenção da comunidade científica nos últimos anos devido à elevada permissividade dielétrica e baixas perdas dielétricas, se tornando um marco para estudos de interesse científico no desenvolvimento de dispositivos tecnológicos avançados (JONA, 1993). Inúmeros trabalhos têm sido reportados na literatura sobre o BT, voltados para diversas aplicações na indústria eletrônica, nos quais os capacitores, memórias e termistores se destacam (MITIC, 2010). No entanto, estudos têm relatado que a dopagem do titanato de bário com íons doadores (incluindo elementos de terras-raras) produz mudanças significativas em determinadas propriedades físicas, promovendo, por exemplo, propriedades ópticas interessantes (MAHATA, 2014). Essas mudanças no material acarretam comportamentos anormais em certos parâmetros físicos, cuja natureza não tem sido muito explicada, apesar que inúmeros trabalhos tenham se empenhado para tentar explicar tais efeitos. Por outro lado, especial interesse tem sido dedicado nos últimos anos ao desenvolvimento de compostos livres de chumbo baseados no sistema $Bi_{0,5}Na_{0,5}TiO_3$ (BNT) com propriedades promissoras para uso em dispositivos de armazenamento de energia e dispositivos eletrocalóricos (PANDA, 2009; HAO, 2013; CORREIA, 2014). Destaca-se por exemplo a solução sólida $(1–x)Bi_{0,5}Na_{0,5})–xBaTiO_3$

(BNT–xBT) cujo potencial tecnológico torna esses materiais promissórios para aplicação em dispositivos avançados com alto desempenho em uma ampla faixa de composições (PANDA, 2009; CORDERO, 2010), e se apresenta como um excelente candidato para substituir o PZT. No entanto, de acordo com resultados reportados na literatura, este material, que também possui estrutura perovskita, apresenta um diagrama de fases em função da composição com um contorno de fases morfotrópico relativamente complexo (TAKENAKA, 1991; MA, 2010), com muita controvérsia na comunidade científica.

Para o desenvolvimento de tais aplicações no sistema BNT–xBT se faz necessário investigar detalhadamente os diferentes fenômenos que ele manifesta, o que oferece uma grande importância e novidade, tanto do ponto de vista da ciência básica como aplicada. Em particular, o comportamento da polarização e os mecanismos de transição de fases nesse sistema são ainda temáticas que permanecem abertas e em grande discussão na literatura científica atual, promovido principalmente por contradições encontradas no diagrama de fases proposto para este material. Neste sentido, um estudo detalhado das características estruturais, bem como da resposta dielétrica nesse material se faz necessário, no intuito de elucidar os verdadeiros mecanismos responsáveis pelas anomalias encontradas no comportamento da permissividade dielétrica em função da temperatura e que ainda não estão totalmente esclarecidas. Nesse contexto, este trabalho tem como objetivo principal estudar as propriedades físicas de cerâmicas de $(1–x)Bi_{0,5}Na_{0,5})–xBaTiO_3$, cuja notação será representada daqui em diante como $(Bi_{0,5}Na_{0,5})_{1–x}Ba_xTiO_3$, considerando uma ampla faixa de concentração do dopante (sendo x = 0, 2, 5, 8, 10, 12, 16, 18 at%). Em particular, as propriedades estruturais, microestruturais e dielétricas são investigadas no intuito de se explorar as características do diagrama de fases para diferentes composições. Para tanto, a tese será dividida da seguinte forma:

O capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica sobre os materiais ferroelétricos e suas principais propriedades, incluindo uma abordagem sobre a problemática atual no sistema BNT–BT. O capítulo 3 apresenta o procedimento experimental, onde se destaca a síntese das cerâmicas de interesse bem como as principais técnicas de caracterização usadas. O capítulo 4 apresenta os principais resultados obtidos, decorrentes do estudo das características estruturais,

microestruturais e dielétricas das cerâmicas estudadas. Por fim, o capítulo 5 apresenta as conclusões do trabalho, seguido das referências bibliográficas.

2 MATERIAIS FERROELÉTRICOS E SUAS PROPRIEDADES

2.1 CONTEXTO HISTÓRICO

Joseph Valasek, em 1920, na cidade de La Rochelle, na França, estudando cristais de tartarato de sódio e potássio tetrahidratado ($NaKC_4H_4O_64H_2O$) encontrados na natureza, que ficou conhecido como o “sal de Rochelle”, percebeu propriedades interessantes no material (LINES, 1977). Observou-se que quando aplicado um campo elétrico externo neste material, poderia ser revertida a direção da polarização espontânea. Em meio a várias observações, o mesmo percebeu que as propriedades dielétricas desse material, eram parecidas com a natureza das propriedades ferromagnéticas. Diante disso, por semelhança com o magnetismo, o fenômeno descoberto foi chamado de ferroeletricidade (LINES, 1977).

Após a descoberta da ferroeletricidade em 1880, os irmãos Curie estudaram os resultados sobre a geração de cargas elétricas em materiais como quartzo e turmalina, observando que estes ao sofrerem uma tensão mecânica, esses materiais geravam uma polarização elétrica espontânea, fenômeno este que ficou notório como piezoeletricidade (XU, 1991). Depois disso, avanços em pesquisas começaram a ser desenvolvidos, e os irmãos Curie descobriram que esses mesmos materiais piezoelétricos também desenvolviam a polarização com dependência térmica, identificando esta nova classe de materiais como piroelétricos (LINES, 1977).

O único composto que era conhecido e possuía o fenômeno da ferroeletricidade, durou por mais de uma década, até o ano de 1933, onde iniciaram as explicações teóricas deste fenômeno (LINES, 1977). Esse material é até hoje o mais complexo ferroelétrico já conhecido, e com isso, a ferroeletricidade permite várias aplicações, e foi no período da Segunda Guerra Mundial que pesquisadores descobriram novos materiais ferroelétricos com menor complexidade (LINES, 1977). Em 1945, por exemplo, foi descoberto o titanato de bário ($BaTiO_3$; BT) sendo o mesmo marcado por sua alta simplicidade do ponto de vista estrutural, constituído por cinco átomos na célula unitária formando uma estrutura chamada de perovskita ABO_3. Uma das principais vantagens do BT é o mesmo possuir alta permissividade dielétrica com

perda dielétrica relativamente baixa, e manter suas propriedades ferroelétricas em uma ampla faixa de temperatura, desde temperatura ambiente até ~120 ^{o}C, o que facilita um grande número de aplicações. Deste modo, o titanato de bário tornou-se um dos materiais ferroelétricos mais estudados ao longo dos últimos 60 anos (LINES, 1977). Além do titanato de bário, outros materiais foram descobertos com o fenômeno da ferroeletricidade, sendo eles o titanato de estrôncio ($SrTiO_3$; ST), titanato de chumbo ($PbTiO_3$; PT), titanato e zirconato de chumbo ($PbZr_{1-y}Ti_yO_3$; PZT), dentre outros (HAERTLING, 1999).

Com a finalidade de modificar as propriedades físicas desses sistemas para aplicações específicas, utiliza-se dopantes, tendo como exemplo o sistema titanato de bário dopado com terras raras, o qual promove propriedades ópticas para dopagens com determinados elementos, como o Er^{3+} (MAHATA, 2014). Há quase um século de pesquisas dos materiais ferroelétricos, têm-se uma vasta série de comportamentos anômalos em suas propriedades físicas que necessitam serem explicados. Entretanto, nos tópicos a seguir, serão apresentadas as propriedades físicas mais relevantes sobre a ferroeletricidade.

2.2 FERROELETRICIDADE

O termo ferroeletricidade foi adotado na década de 40 em referência ao ferromagnetismo, uma vez que os ciclos de histerese ferroelétrica apresentam semelhança com os ciclos de histerese ferromagnética (CROSS,1987; LINES, 1977). A ferroeletricidade é uma propriedade física que alguns materiais possuem, apresentando como principal característica a presença de uma polarização espontânea, ou seja, uma polarização sem a necessidade de um campo elétrico externo (KITTEL, 2006), e cuja direção pode ser revertida com a direção de um campo elétrico alternado. A ferroeletricidade, em contraste com o magnetismo, possui diferentes mecanismos que levam ao ordenamento ferroelétrico e, portanto, diferentes tipos de ferroeletricidade. O estudo do fenômeno da ferroeletricidade contou, inicialmente, com a contribuição do farmacêutico Ellie Seignette (1665), da cidade francesa de La Rochelle, ao preparar o composto tartarato de sódio e potássio tetrahidratado ($NaKC_4H_4O_6 4H_2O$) conhecido como “sal de Rochelle” para fins medicinais (CROSS,1987). As propriedades dielétricas apresentadas pelo “sal de Rochelle” foram novamente estudadas por Joseph Valasek (1921). Desse modo, ao

realizar um estudo comparativo entre as propriedades magnéticas e dielétricas desse material, foi possível verificar que a polarização espontânea apresentada, poderia ser invertida sob a ação de um campo elétrico externo (VALASEK, 1921).

Desta forma, os primeiros trabalhos acerca dos materiais ferroelétricos focavam no “sal de Rochelle”; embora que esses estudos tenham sido essenciais para estabelecer as propriedades básicas dos materiais ferroelétricos, a sua estrutura complexa e o grande número de íons por célula unitária tornaram difícil estabelecer uma teoria para a ferroeletricidade. Em 1945, no entanto, o titanato de bário ($BaTiO_3$ ou BT) foi descoberto e, diante do ponto de vista estrutural, o mesmo foi caracterizado por possuir uma alta simplicidade, possuindo cinco átomos em sua célula unitária formando a estrutura do tipo perovskita, encontrando vantagens por possuir alta permissividade dielétrica e ser mecanicamente mais estável. Com isso, a origem da ferroeletricidade foi associada com o deslocamento dos átomos dentro do centro de simetria da célula unitária, fazendo com que surja um dipolo elétrico em uma dada direção, no qual sua orientação em uma dimensão contendo parâmetros de rede, dentro da estrutura cristalina, leva a uma polarização espontânea (XU, 1991), sendo esta medida em termos de momento de dipolo por unidade de volume (LINES, 1977), ou seja, duas cargas idênticas de sinais opostos, que estão separadas por uma distância “d”.

Do ponto de vista estrutural, todos os cristais podem ser divididos em 32 grupos pontuais de simetria. Estes podem ser subdivididos em 7 sistemas cristalinos, nomeadamente sistema triclínico, monoclínico, ortorrômbico, tetragonal, romboédrico, hexagonal e cúbico. Entre os 32 grupos pontuais de simetria, 21 têm estruturas não centrossimétricas e 11 têm estruturas centrossimétricas. Dentre eles, o grupo de materiais dielétricos inclui os materiais piezoelétricos, dos quais 20 tipos com essa característica fazem parte deste grupo. Entre os materiais não centrossimétricos, um subgrupo inclui materiais piroelétricos, que são caracterizados por uma mudança na polarização com a temperatura, enquanto os materiais piroelétricos incluem outro subgrupo menor chamado de materiais ferroelétricos (HAERTLING, 1999; UCHINO, 2000).

Portanto, os ferroelétricos são materiais dielétricos (ou isolantes), que não conduzem eletricidade e têm como propriedades intrínsecas a piezoeletricidade e a piroeletricidade. No entanto, nem todos os piezoelétricos são piroelétricos e/ou ferroelétricos, e nem todos os piroelétricos são ferroelétricos (OLIVEIRA, 2017).

Sendo assim, o titanato de bário vem se tornando talvez o material ferroelétrico mais estudado, abrindo novos caminhos para a ciência de materiais (SILVA, 2018).

2.3 A ORIGEM DA FERROELETRICIDADE

Para que ocorra o fenômeno da ferroeletricidade, existem mecanismos microscópicos que promovem o ordenamento ferroelétrico. Com isso, os materiais ferroelétricos mais estudados são o $BaTiO_3$, $Pb(ZrTi)O_3$ e o $PbTiO_3$, materiais estes que possuem estrutura cristalina perovskita e, diante de estudos, a ferroeletricidade nesses materiais apresentados, como na maioria das perovskitas (ABO_3), é formado devido ao deslocamento dos átomos no centro do octaedro, que deixam de ocupar posições centrossimétricas na célula unitária. Ou seja, o deslocamento é causado pelos íons encontrados no centro do octaedro (sítio B), para fora do centro de simetria, onde na maioria das vezes são metais de transição em que a camada *d* está vazia, como por exemplo o W^{6+}, Ta^{5+} e Ti^{4+}, causando ligações covalentes com um (ou três) oxigênios, ocorrendo a transferência de elétrons dos átomos preenchendo as camadas *d* vazias dos íons de metais de transição (YAMADA, 2000; PARK, 2007). Portanto, para ocorrer o ordenamento ferroelétrico, é importante que essas camadas *d* vazias, estejam preenchidas, e claro, a maneira como as camadas são preenchidas é crucial para que o ocorra esse estado ordenado (PARK, 2007).

Deste modo, quando acontece o deslocamento de um átomo e gera-se a ferroeletricidade, estes são chamados de ferroelétricos próprios. Para aqueles em que a fase ferroelétrica se revela por outros mecanismos (chamados de parâmetros de ordem), contendo outras propriedades de transição de fases e ocorrendo mecanismos de distorção, são chamados de ferroelétricos impróprios, e são materiais que apresentam baixos valores de polarização espontânea e exibem propriedades ferroelétricas e magnéticas, no qual são conhecidos como ferroelétricos geométricos, eletrônicos e magnéticos.

Na Tabela 1, é mostrado a classificação dos ferroelétricos quanto a sua classificação.

Tabela 1 - Classificados dos ferroelétricos.

	Mecanismo da Ferroeletricidade	Material
Próprios	Ligação covalente entre o íon Ti $3d^0$ e oxigênio.	$BaTiO_3$
	Polarização do "lone pair" $6s^2$ dos íos de Bi ou Pb.	$BiMnO_3$, $BiFeO_3$, $Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3$
Impróprios	Transições estruturais "Ferroelétricos geométricos"	K_2SeO_4, Cs_2CdI_4, $RMnO_3$ hexagonal
	Ordenamento de carga (Charge ordering) "Ferroelétricos eletrônicos"	$LuFe_2O_4$
	Ordenamento magnético (Magnetic ordering) "Ferroelétricos magnéticos"	$RMnO_3$ ortorrômbico, RMn_2O_5

Fonte: Naka (2008).

Nos ferroelétricos geométricos, os mecanismos são induzidos pelas distorções estruturais, como no caso do $YMnO_3$, e uma possível razão é que as bi-pirâmides de MnO_5 se inclinam para um maior empacotamento dos átomos da rede, causando uma aproximação dos íons de oxigênio com os íons de Y, e formando, consequentemente, os dipolos elétricos. Desta forma, é promovido o surgimento da ferroeletricidade nesses materiais (CHEONG, 2007; WANG, 2009).

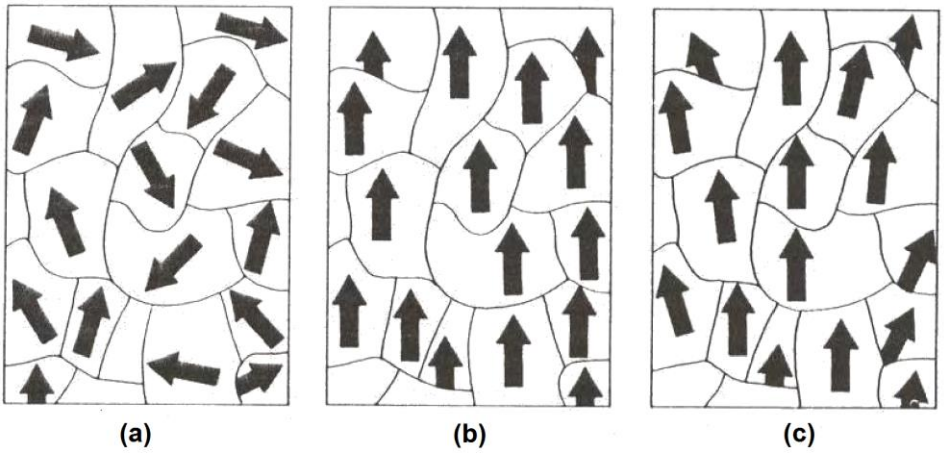
Já os ferroelétricos eletrônicos, são caraterizados por mecanismos onde há ordenamento de cargas, ou seja, a ferroeletricidade se dá origem com fortes correlações eletrônicas, em que os portadores de carga se tornam localizáveis, formando uma estrutura periódica, "Charge Ordering". Um exemplo de material cuja ferroeletricidade é devido ao ordenamento de cargas é o multiferróico LuFe2O4 (HILL, 2000; BRINK, 2008; CHEONG, 2007; WANG, 2009), onde os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} são distribuídos no mesmo sítio cristalino, funcionando como um sistema de spins de Ising, o que causa uma frustração geométrica das cargas. Acredita-se que essa frustração seja a causa do ordenamento dos diferentes íons Fe, pois os centros de carga desses dois íons não coincidem na célula unitária da estrutura e, portanto, permitindo a presença de dipolos elétricos (IKEDA, 2005; BRINK, 2008).

O último grupo é o dos ferroelétricos magnéticos. Nestes materiais, a ferroeletricidade só surge quando existe um determinado ordenamento magnético. Portanto, a transição de fase ferroelétrica é acompanhada por uma transição magnética e a polarização pode ser induzida pela aplicação de um campo magnético em uma determinada direção cristalográfica. Por exemplo, no $TbMnO_3$ (KENZELMANN, 2005) o ordenamento magnético surge em T ≈ 41 K, e em uma temperatura mais baixa, T ≈ 28 K, essa estrutura magnética passa por uma mudança e, é por causa dessa mudança que surge a ferroeletricidade (KIMURA, 2003). Essa classe de materiais é chamada de multiferróicos e as propriedades ferroelétricas e magnéticas são fortemente acopladas. Isso os torna um dos materiais mais promissores no desenvolvimento de dispositivos multifuncionais (WANG, 2009; KENZELMANN, 2005).

2.4 DOMÍNIOS FERROELÉTRICOS

Os materiais ferroelétricos são caracterizados por apresentarem domínios ferroelétricos, que são conhecidos como regiões do material onde todos os dipolos estão orientados na mesma direção e, portanto, possuem polarização espontânea com direção uniforme. Ou seja, todos os dipolos de uma determinada região estão dispostos na mesma direção, enquanto que em outras regiões, a polarização tem sentidos diferentes (XU, 1991). A Figura 2.1 mostra a configuração dos domínios ferroelétricos, onde na Figura 2.1*a*, se mostra um material ferroelétrico não polarizados, pois as orientações dos domínios ferroelétricos são aleatórias, ou seja, sem a aplicação de um campo elétrico (E=0). Ao ser aplicado um campo elétrico (E≠0), os dipolos que compõem os domínios orientam-se na direção do campo aplicado, como é representado na Figura 2.1*b*. Após a retirada do campo elétrico externo (Figura 2.1*c*) a maioria dos dipolos permanecem orientados na direção do campo aplicado (E=0), porém, somente uma pequena parcela é desorientada. O material apresenta, portanto, uma polarização macroscópica diferente de zero. Esse efeito é conhecido como efeito memória, e é um dos pilares dos materiais ferroelétricos para aplicação em dispositivos na indústria eletroeletrônica (UCHINO, 2000).

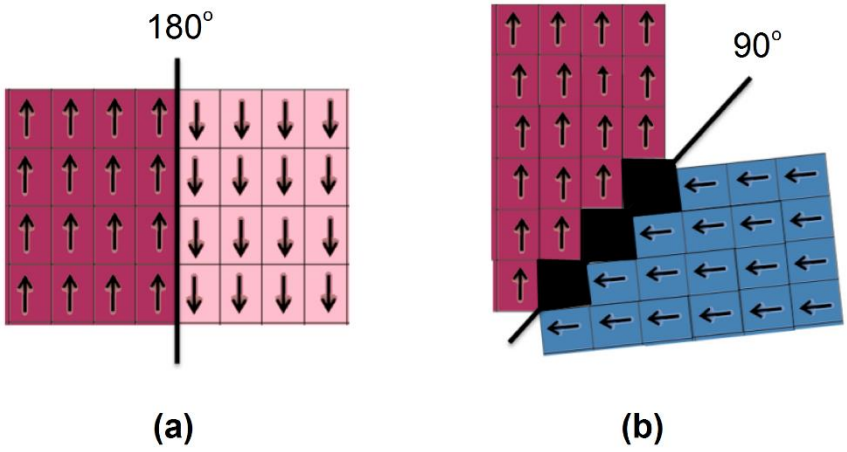
Figura 2.1 - Configuração dos domínios ferroelétricos: (a) sem a presença de um campo elétrico aplicado (E = 0), (b) com campo aplicado (E $\neq$ 0) e (c) após o campo elétrico ser removido (E = 0).



Fonte: PAES (2006).

Os contornos, que separam um domínio do outro são chamados de paredes de domínios, como representado na Figura 2.2, em que são mostrados os domínios 180º e 90º com polarizações em diferentes orientações.

Figura 2.2 - Representação esquemática das orientações dos domínios ferroelétricos de 180º e 90º.



Fonte: POTNIS (2011).

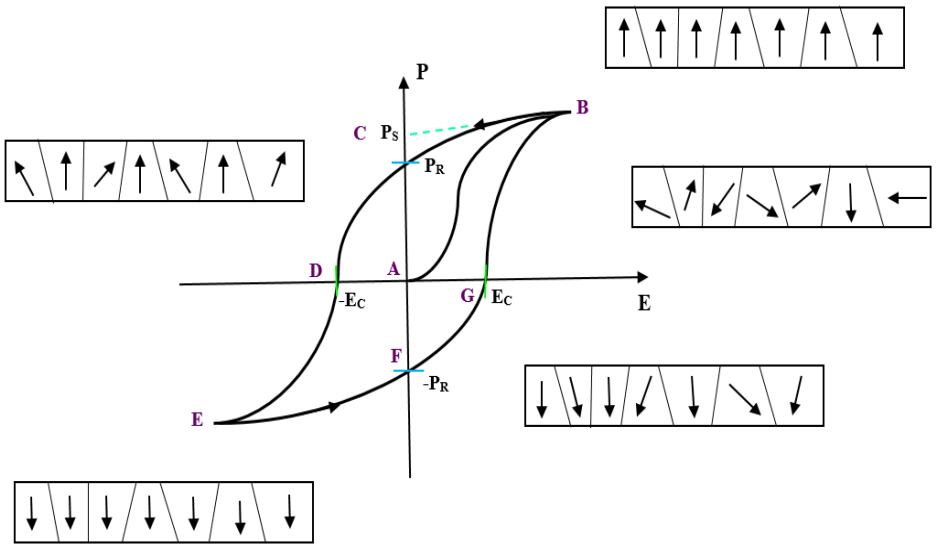
A Figura 2.2*a* possui paredes que separam domínios com polarização espontânea em direções opostas, chamadas de paredes de domínio de 180°, e para

as paredes que separam regiões polarizadas espontaneamente com direções perpendiculares entre si são chamadas de domínio de 90°, conforme mostrado na Figura 2.2*b*. Ainda observando a Figura 2.2*b*, entre um domínio e outro, são encontradas células unitárias, pois os dipolos estão sofrendo transições em ângulos diferentes de 180º e 90º, acarretando um processo de reorientação das direções de polarização. Com isso, são definidas essas regiões escuras, que representam células unitárias cujas direções de polarização não estão bem definidas.

2.5 CURVA DE HISTERESE FERROELÉTRICA

A dinâmica do movimento das paredes de domínios ferroelétricos discutidas anteriormente, pode ser estudada mediante a aplicação de um campo elétrico alternado. Neste sentido, os materiais ferroelétricos são caracterizados por uma correlação não linear entre o vetor de polarização e o campo elétrico aplicado, diferentemente dos materiais dielétricos "convencionais", onde a polarização é uma função linear do campo elétrico aplicado. Este efeito é denominado ciclo de histerese (ou curva P-E) e é mostrado na Figura 2.3. O comportamento da curva de histerese dos materiais ferroelétricos, indicando a dependência não linear da polarização (P) com o campo elétrico (E), reflete a resposta da orientação dos domínios ferroelétricos conforme o campo elétrico varia.

Figura 2.3 - Representação do ciclo de histerese para um material ferroelétrico.



Fonte: SILVA (2018).

No ponto A, há ausência de um campo elétrico (E), e com isso os dipolos estão orientados aleatoriamente fazendo com que não haja polarização (P). Ainda que o material apresente polarização espontânea com a ausência de um campo elétrico, inicialmente o mesmo é nulo, pois se somado todas direções dos valores de polarização dos domínios no estado puro do material, a média será zero. Contudo, ao se aplicar um campo elétrico, porém, de baixa intensidade, uma pequena parcela dos dipolos irá começar a se orientar (linearmente) de acordo com a direção do campo elétrico aplicado. Isso ocorre por causa do campo de polarização que foi induzida, fazendo com que o campo elétrico aplicado não seja forte o suficiente para que ocorra a orientação de todos os dipolos. Então, conforme for aumentando a intensidade do campo elétrico, vai aumentar o número de dipolos orientados (porém, não linearmente conforme mostra o segmento AB) até a polarização atingir o estado de saturação (ponto B) com valores altos do campo elétrico, onde a energia seja suficientemente alta para estar orientando todos, ou quase todos, os dipolos na direção do campo elétrico aplicado.

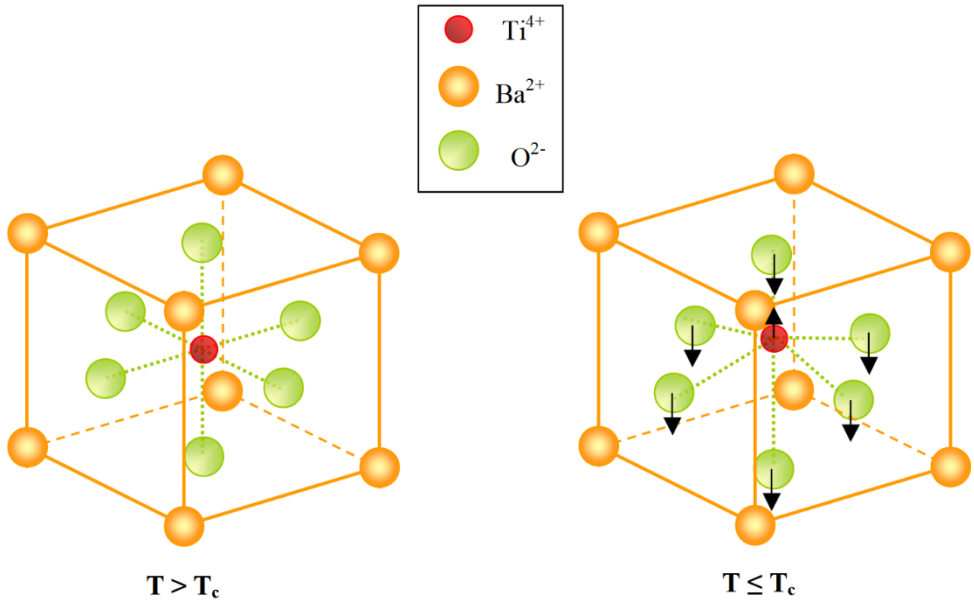
Se diminuir a intensidade do campo elétrico para zero, uma pequena parcela dos dipolos irá se desorientar, porém, a maioria irá permanecer ainda orientados na configuração inicial (ponto C). Sendo assim, o material irá exibir uma polarização chamada de polarização remanescente (P_R). Extrapolando-se o trecho de saturação até o eixo da polarização (segmento BC), será encontrada a polarização espontânea do material (P_S). Antes de tudo, é importante salientar que, para se ter um ferroelétrico perfeito, a polarização remanescente e a polarização espontânea devem ter valores iguais; no entanto, como existem defeitos e impurezas nos materiais reais, por exemplo vacâncias e poros, isso não acontece. Por outro lado, para se atingir o estado de polarização nula, aplica-se um campo elétrico na direção oposta (–E) e aumenta-se a intensidade até o ponto D, forçando esses dipolos a mudarem de direção. Esse valor do campo elétrico, para o qual a polarização do material é zero, é chamado de campo coercitivo (E_C), e representa a energia coercitiva necessária para despolarizar o material. O contínuo aumento do campo elétrico na direção contrária, causará um novo alinhamento dos domínios na direção oposta da atingida anteriormente (ponto E) até alcançar novamente o estado de saturação. Diminuindo novamente o campo elétrico até zero, ocorre novamente a polarização remanescente ($–P_R$), porém agora orientada no sentido contrário à anterior (ponto F). Por fim, invertendo a direção do campo mais uma vez, no sentido oposto ao de antes e aumentando a intensidade

passando pelo campo coercitivo, mas agora na direção positiva, tem-se a polarização nula (ponto G) completando assim, o ciclo de histerese ferroelétrica (XU, 1991; JAFFE, 1971; KAO, 2004; OSMAN, 2011).

2.6 ESTRUTURA PEROVSKITA

Dentre os tipos de estruturas cristalinas conhecidas, há três que possuem a propriedade da ferroeletricidade, que são: Perovskita, Aurivillius e Tungstênio-Bronze (REIS, 2015; SANTOS, 2002). Os ferroelétricos que têm sido mais estudados, são aqueles que apresentam estrutura perovskita, e são o titanato de bário ($BaTiO_3$; BT), o titanato de estrôncio ($SrTiO_3$; ST) e o titanato de chumbo ($PbTiO_3$; PT, etc.) devido não só a sua simplicidade, mas também pela capacidade de intensificação das propriedades físicas do material, em relação às outras estruturas, o que gera um grande número de aplicações desses sistemas (OLIVEIRA, 2012). A estrutura perovskita, representada na Figura 2.4 para o titanato de bário, possui uma fórmula química geral muito simples, dada na forma ABO_3, onde o sítio A recebe um íon metálico monovalente, divalente ou trivalente (cor laranja) e o sítio B recebe outro cátion metálico tetra- ou pentavalente (cor vermelha). Já o sítio O representa os íons de oxigênio (cor verde). Observa-se pela Figura 2.4a, que os íons localizados no sítio A ocupam os vértices do cubo e possuem raios iônicos maiores do que os do sítio B que se localizam no centro da estrutura e são íons menores. Os oxigênios ocupam o centro de cada face do cubo formando um octaedro com o íon do sítio B. É importante destacar que é através do deslocamento dos íons do centro dos octaedros que dá origem à ferroeletricidade na maioria dos materiais ferroelétricos, conforme ilustrado na Figura 2.4b (LINES, 1977; GUERRA, 2004).

Figura 2.4 - Representação de uma estrutura perovskita para o $BaTiO_3$ mostrando as fases paraelétrica (a), com estrutura centrossimétrica, e ferroelétrica (b), não-centrossimétrica.



Fonte: Adaptado de JULLIAN (2002).

Assim, quando o material é aquecido a uma temperatura acima de uma temperatura crítica, conhecida como temperatura de Curie (T_C), a célula unitária da estrutura perovskita se torna cúbica e todos os íons passam a ter posições centrossimétricas dentro da célula unitária, encontrando-se o material na fase paraelétrica, ou seja, os centros das cargas positivas (cátions A e B) e negativas (ânions O) estão localizados em um mesmo ponto, não existindo dipolo elétrico e, consequentemente, o desaparecimento da polarização e da ferroeletricidade (Figura 2.4*a*). Dessa forma, o sistema passa da fase ferroelétrica para a fase paraelétrica. Por outro lado, abaixo da T_C, a estrutura estabelece um equilíbrio estável onde torna-se não-centrossimétrica devido ao deslocamento do íon central na estrutura, havendo a polarização espontânea e, assim, o surgimento da fase ferroelétrica (OLIVEIRA, 2017; JULLIAN, 2002).

No entanto, dependendo do tamanho dos cátions nos sítios A e B e da interação deles com os octaedros de oxigênios, os materiais com a composição ABO_3 podem se adaptar em diferentes formas no cristal (LI, 2015). Então, os raios iônicos dos íons localizados nos sítios A e B podem variar de acordo com o elemento dopante correspondente. Dessa forma, como há uma enorme variedade de cátions com

diferentes raios iônicos que podem substituir estes íons na estrutura perovskita, Goldschimdt definiu um parâmetro que prevê a estabilidade da estrutura perovskita e em qual formato o cristal é preferencialmente formado. Este parâmetro é chamado de fator de tolerância (t) e é calculado através dos raios iônicos dos íons e definido pela Equação (2.1).

$$t = \frac{(r_A + r_B)}{\sqrt{2}\ (r_B + r_O)} \tag{2.1}$$

Os parâmetros r_A, r_B e r_O representam os raios iônicos dos cátions localizados no sítio A, no sítio B e do oxigênio (O), respectivamente. Embora esse conceito tenha sido originalmente usado para prever a estabilidade da estrutura perovskita, uma estrutura de perovskita só pode ser estável quando *t* estiver no limite de 0,88–1,09 (WU, 2020; EITEL, 2001). De forma geral, estruturas com baixa distorção da simetria da célula unitária para perovskitas ferroelétricas com $t < 1$, têm sido associadas com simetrias romboédricas ou monoclínicas, enquanto aquelas com $t > 1$ são associadas com simetrias tetragonais (EITEL, 2001). A mudança no fator de tolerância *t* pode refletir claramente o deslocamento dos átomos de suas posições ideais de empacotamento dentro da célula da estrutura perovskita. Para valores de *t* inferiores a 0,88 e superiores da 1,09 a estrutura de perovskita não seria estável (LV, 2020; TSUR, 2001). É importante salientar que, embora os íons de maior raio iônico tendem a ocupar o sítio A e os íons menores tendem a se acomodarem no sítio B, deve-se levar em consideração que alguns íons, mesmo sendo trivalentes, podem ocupar o sítio B na estrutura perovskita a partir de uma determinada concentração. Este efeito é denominado de anfoterismo (TSUR, 2001). A passagem da fase ferroelétrica para a fase paraelétrica, explicada neste tópico, é chamada de transição de fases e os materiais ferroelétricos possuem diferentes tipos de transições que serão abordadas com mais detalhes na próxima seção.

2.7 TRANSIÇÃO DE FASES

A transição de fases existente nos materiais ferroelétricos se caracteriza pela mudança estrutural do material em uma determinada temperatura, denominada de ponto de Curie (T_C), por meio da qual o material passa da fase ferroelétrica para a fase paraelétrica. Abaixo da temperatura de Curie os materiais se mantêm na fase

ferroelétrica, enquanto acima de T_C não exibem mais a ferroeletricidade e encontram-se no estado paraelétrico. Isso se deve à leve distorção causada na rede cristalina que altera a simetria (tetragonal, romboédrica ou ortorrômbica) da estrutura. Na região de altas temperaturas (fase paraelétrica), acima da T_C, a estrutura apresenta maior simetria, enquanto região de baixas temperaturas (fase ferroelétrica) a estrutura é de menor simetria. É importante notar que a temperatura de Curie apenas determina a temperatura na qual ocorre a transição de fase paraelétrica-ferroelétrica. Se houver duas ou mais fases ferroelétricas no material, a temperatura dessa transição é apenas chamada de temperatura de transição de fases (XU, 1991).

De forma geral, os materiais ferroelétricos passam por uma transição de fases que está relacionada com uma mudança na simetria da célula unitária. Com isso, a depender das caraterísticas da transição, esses materiais podem ser classificados em ferroelétricos “normais” e “relaxores”. Essa transição, em ambos os casos, ocorre em temperaturas características e é seguida pela dependência da amplitude da polarização elétrica e/ou modificação na sua orientação. Essas transições de fases estruturais ocorrem quando um sistema é submetido a uma variação de temperatura e/ou pressão, ou seja, são mudanças que podem ocorrer na estrutura do material em função de algum fator externo, tais como temperatura, campo elétrico e tensão mecânica.

Os ferroelétricos “normais”, como o $BaTiO_3$ e o $PbTiO_3$, são caraterizados por apresentarem transição entre as fases ferroelétrica (não-centrossimétrica) para a paraelétrica (centrossimétrica) em temperaturas muito bem definidas (LENTE, 2004). Essa temperatura no qual ocorre a transição de fases é chamada de temperatura de Curie (T_C). Para os ferroelétricos “normais”, a permissividade dielétrica obedece a lei de Curie-Weiss, dada pela Equação 2.2 (XU, 1991; JULLIAN, 2002):

$$\varepsilon_r = \frac{C}{T - T_0} = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \tag{2.2}$$

Onde, C é conhecida como constante de Curie-Weiss, T é a temperatura absoluta (K), T_0 a temperatura de Curie-Weiss, $\boldsymbol{\varepsilon_r}$ sendo a permissividade dielétrica relativa (ou constante dielétrica) e ε_0 a permissividade dielétrica no vácuo. Em contrapartida, os ferroelétricos “relaxores” manifestam alguns aspectos diferentes dos

ferroelétricos “normais”. A principal característica é o deslocamento com a frequência da temperatura de máxima permissividade dielétrica (T_m), que é o efeito relaxor (CROSS, 1987; VIEHLAND, 1990). Neste caso, a transição ocorre em um intervalo de temperaturas, de maneira que não ocorre necessariamente em T_C, sendo o pico de máxima permissividade dielétrica mais alargado, caracterizando uma transição com caráter difuso (BOKOV, 2020).

2.8 ALGUMAS APLICAÇÕES DOS MATERIAIS FERROELÉTRICOS

2.8.1 Armazenamento de Energia

Materiais com alta densidade de armazenamento de energia têm demonstrado ser promissórios para o desenvolvimento de tecnologias comercialmente mais eficientes, que incluem dispositivos de energia limpa e renovável (CHU, 2006; CHEN, 2008; IBRAHIM, 2008; CHEN, 2009). Dentre as principais características, esses materiais devem possuir fundamentalmente alta potência por unidade de massa (densidade de potência), alta densidade de energia e baixo custo, destacando-se as baterias, os capacitores eletroquímicos e os capacitores dielétricos entre os principais componentes utilizados (HAO, 2013).

Capacitores são dispositivos que armazenam energia elétrica na forma de carga elétrica acumulada em suas placas. A Figura 2.5 apresenta alguns exemplos de capacitores comercialmente usados. Quando um capacitor é conectado a uma fonte de energia, ele acumula energia que pode ser liberada quando o capacitor é desconectado da fonte de carga e, a esse respeito, são semelhantes às baterias. A diferença é que uma bateria usa processos eletroquímicos para armazenar energia, enquanto um capacitor simplesmente armazena carga. Como tal, os capacitores são capazes de liberar a energia armazenada a uma taxa muito maior do que as baterias, pois os processos químicos precisam de mais tempo para ocorrer (HONGBO, 2019). Os capacitores, geralmente, são produzidos de forma simples, formados por duas placas condutoras paralelas, chamadas de armaduras, que podem (ou não) ser preenchidas com um meio altamente dielétrico (isolante). A energia armazenada pode ser rapidamente liberada do capacitor devido ao fato de que os capacitores possuem baixa resistência interna. Essa propriedade é frequentemente usada em sistemas que geram grandes picos de carga. Nesses casos, as baterias não podem fornecer corrente suficiente e os capacitores são usados para suplementar as baterias. Durante

condições de trabalho fora do pico, o capacitor é novamente recarregado para uma tensão nominal.

Figura 2.5 – Exemplos de capacitores comercialmente usados.



Fonte: GFeMM (2019).

A capacitância dos capacitores, por sua vez, é a medida de quanta carga o dispositivo é capaz de acumular para uma determinada diferença de potencial. A capacitância é a habilidade que o capacitor tem de armazenar carga elétrica. Para capacitores dielétricos, a densidade de energia armazenada (U_a), a densidade de energia recuperável (U_r) e a eficiência de armazenamento de energia (ɳ) podem ser obtidas a partir de ciclos de histerese ferroelétricos, conforme as Equações (2.3) e (2.4), respectivamente (HONGBO, 2019):

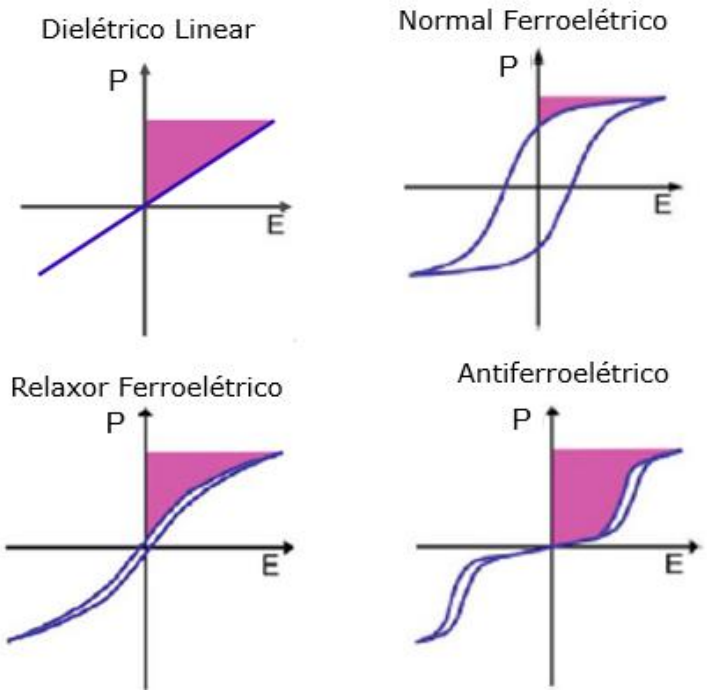
$$U_r = \int_{P_r}^{P_m} EdP \tag{2.3}$$

$$\eta = \frac{U_r}{U} = \frac{U_r}{U_r + U_{dis}} \times 100\ \% \tag{2.4}$$

Onde E representa o campo elétrico aplicado, P_m é a polarização máxima, P_r é a polarização remanescente e U_{dis} é a energia dissipada. A densidade de armazenamento de energia é um importante parâmetro de desempenho para aplicações capacitivas dielétricas de alto armazenamento de energia e as principais maneiras de melhorar o desempenho do armazenamento de energia é diminuir a dissipação de energia, aumentando assim a diferença entre a polarização remanescente e a polarização de saturação.

As curvas de histerese ferroelétrica podem ser de vários tipos e formas e podem identificar o desempenho do material de uma forma especifica para aplicação em dispositivos de armazenamento de energia. Na Figura 2.6 estão apresentadas algumas formas para os ciclos de histereses obtidos em diferentes materiais (ZHU, 2012): a) Representa um material dielétrico linear; b) Ciclo altamente não-linear de baixo campo coercitivo (típico de uma memória ferroelétrica); c) Ciclo estreito não linear, característico de um material relaxor; d) Ciclo duplo, típico de um material antiferroelétrico.

Figura 2.6 - Ciclos de histereses de diferentes materiais: a) dielétricos lineares; b) ferroelétricos; c) relaxores e d) antiferroelétricos.



Fonte: Adaptada de ZHU (2012).

A área sombreada em roxo na Figura 2.6 representa a densidade de energia recuperável U_r. Os dielétricos lineares são caracterizados por uma relação linear simples entre a polarização induzida e o campo elétrico aplicado. Embora sua eficiência energética seja bastante alta devido à ausência de comportamento de histerese, a densidade de energia dos dielétricos lineares geralmente é menor que 1 J/cm^3 por causa de suas constantes dielétricas relativamente baixas e baixa polarização espontânea. Já os FEs são materiais que exibem polarização elétrica

espontânea relativamente altas, cuja direção pode ser alterada através da aplicação de um campo elétrico externo, e geralmente possuem constantes dielétricas altas, mas os efeitos combinados de grandes polarizações remanescentes e resistências inferiores no campo elétrico limitam as densidades de energia a valores baixos. Por outro lado, nos AFEs os dipolos adjacentes são inicialmente alinhados em direções opostas, levando a uma polarização espontânea macroscópica nula. Esses dipolos inicialmente antiparalelos, no entanto, podem ser forçados a se tornar paralelos na direção de um campo elétrico externo suficientemente forte para atingir um estado FE com uma grande polarização através de uma transição de fase AFE-FE induzida por campo elétrico. Então, uma vez que o campo elétrico externo é removido, a fase FE induzida pode reverter para o estado AFE inicial, gerando os chamados ciclos de histerese dupla P-E (figura dos antiferroelétricos). Os campos elétricos tipicamente altos associados a essas transições de fase AFE-FE, juntamente com as mudanças significativas na polarização durante a transição de fase AFE-FE, permitem que uma grande quantidade de energia seja armazenada e liberada. Assim, os materiais AFE têm grande potencial para uso em dispositivos de armazenamento de energia. A densidade de armazenamento de energia de tais materiais AFE pode ser estimada a partir dos ciclos de histerese duplos de P-E na Figura 2.6, e é muito maior do que seus equivalentes dielétricos lineares e FEs (LIU, 2018a).

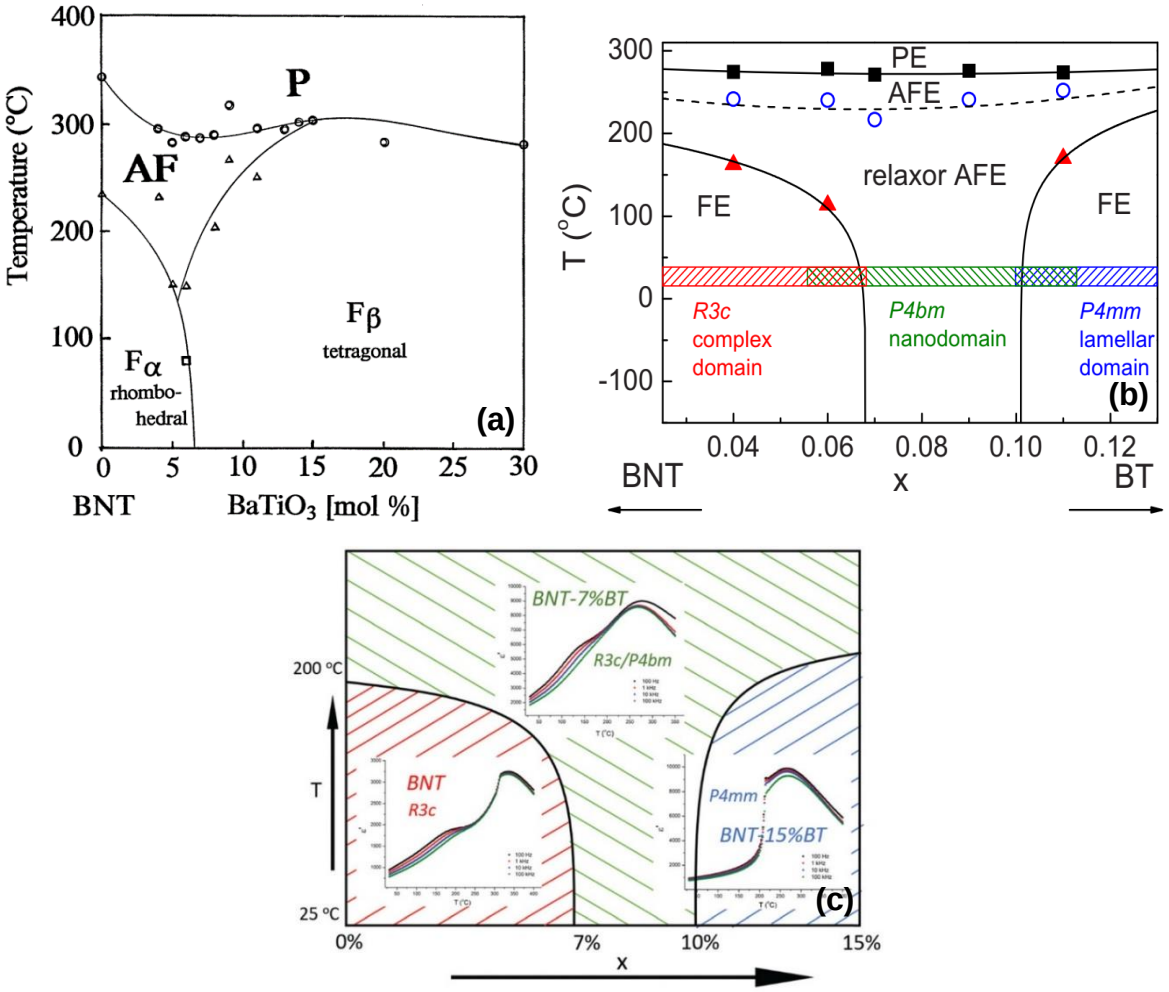
Apesar dessas claras vantagens potenciais dos sistemas AFEs, a pesquisa sobre os recursos de armazenamento de energia desses materiais ainda está em claro desenvolvimento. Muitas questões, tanto no que diz respeito à melhoria das propriedades físicas dos AFEs, quanto às tecnologias mais apropriadas para usá-los, ainda precisam ser resolvidas. Portanto, antes que o material antiferroelétrico possa ser aplicado de maneira real no armazenamento de energia, várias questões críticas devem ser abordadas para estender as aplicações dos materiais AFE. Tanto a alta densidade de energia armazenada, quanto a alta eficiência energética são pré-requisitos essenciais. A partir da Figura 2.6, resulta evidente que os materiais AFEs com alta densidade armazenamento de energia devem possuir um grande campo *E* de transição de fase AFE-FE, bem como uma grande diferença entre a polarização remanescente e a polarização máxima. Para que esses materiais tenham alta eficiência energética, eles também devem possuir um ciclo estreito de histerese (quase linear) na região de baixos campos elétricos.

Assim, os materiais AFEs têm grande potencial para uso em dispositivos de armazenamento de energia. A densidade de armazenamento de energia de tais materiais pode ser estimada a partir dos ciclos de histerese duplos de P-E na Figura 2.6 e é muito maior do que os dielétricos lineares, FEs e relaxores (RABE, 2013). No entanto, embora a densidade de energia dos materiais AFEs seja muito maior que a dos materiais dielétricos lineares e tenha sido significativamente melhorada nos últimos anos, sua eficiência energética (geralmente inferior a 85%) ainda é inferior à dos materiais dielétricos lineares (LIU, 2018b; RABE, 2013).

2.9 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA DO SISTEMA BNT–BT

Ao longo das últimas décadas estudos vêm sendo feitos após a descoberta dos materiais ferroelétricos, pois estes possuem ótimas propriedades físicas que, por consequência, têm diversas aplicações tecnológicas. Existem inúmeros trabalhos reportados na literatura sobre o titanato de bário (BT) (XU, 1991) e tinanato de sódio e bismuto ($Bi_{0,5}Na_{0,5}TiO_3$; BNT) (SMOLENSKII, 1960; JONES, 2002), onde os mesmos apresentam aplicações diversas em dispositivos eletroeletrônicos. A formação da solução sólida, no entanto, decorrente da mistura desses sistemas (BT e BNT), promovendo o composto $(Bi_{0,5}Na_{0,5})_{1-x}Ba_xTiO_3$, provoca mudanças em determinadas propriedades físicas de suas componentes puras, acarretando comportamentos anormais, cuja natureza não tem sido muito explicada, apesar de que inúmeros trabalhos tenham se empenhado para tentar explicar tais efeitos (RANJAN, 2020). Observa-se, por exemplo, na literatura atual diferentes diagramas de fase reportados para o sistema BNT–BT, cuja dependência com a composição ainda não está muito clara, gerando grandes controvérsias. Inicialmente, Takenaka e colaboradores (TAKENATA, 1991) estudaram o efeito de diferentes quantidades de $BaTiO_3$ nas propriedades dielétricas e piezoelétricas do sistema BNT–BT, onde observaram a existência de um contorno de fase morfotrópico para composições em torno de x = 0, 06 onde coexistem duas fases estruturais distintas, sendo elas ferroelétricas com simetrias romboédrica (R3*c*) e tetragonal (P4*mm*) (ver figura 2.7a).

Figura 2.7 - Diagramas de fases reportados para o sistema cerâmico $(Bi_{0,5}Na_{0,5})_{1-x}Ba_xTiO_3$ por: (a) Takenaka (TAKENATA, 1991); (b) Ma (MA, 2010) e (c) Fan (FAN, 2021). FE, AFE e PE indicam as fases ferroelétrica, antiferroelétrica e paraelétrica, respectivamente.



Fonte: TAKENAKA (1991) (a); MA (2010) (b) e FAN (2021) (c).

No entanto, conforme relatado por Ma (MA, 2010) observa-se na Figura 2.7b a presença de uma fase antiferroelétrica intermediária em temperatura ambiente com simetria tetragonal (P4*bm*), que se estende para composições no intervalo de 0,07 < *x* < 0,1, o que entra em contradição com o diagrama de fases reportado por Takenaka (TAKENATA, 1991). Neste novo diagrama, também confirmado e atualizado por Fan em 2021 (FAN, 2021), um outro contorno de fases morfotrópico caracterizado pela coexistência das fases antiferroelétrica tetragonal (P4*bm*) e ferroelétrica tetragonal (P4*mm*) é observado para concentrações em torno de *x* = 0,1. Observa-se, portanto, que dependendo da concentração de titanato de bário, esse sistema tem

características que varia de um ferroelétrico normal a um sistema com comportamento do tipo relaxor, para concentrações de titanato de bário que vai entre 0,06 e 0,10, cuja natureza ainda não foi bem esclarecida.

Mais recentemente, estudos feitos por diferentes técnicas empregadas (POTNIS, 2011; TSUR, 2001; LENTE, 2004) reforçam o fato da existência de contorno de fase morfotrópico em torno de x= 0,06. De modo geral, os diferentes estudos têm coincidido em que na temperatura ambiente o sistema BNT–BT, para composições abaixo ao contorno de fase morfotrópico, apresenta estrutura romboédrica correspondente com a estrutura do BNT puro, e para composições acima ao contorno de fases morfotrópico a estrutura é tetragonal (correspondente com a estrutura do BT puro). Já no caso de temperaturas acima da temperatura ambiente ainda não se tem unanimidade enquanto às diferentes fases estruturais presentes no sistema composto BNT–BT. Como o sistema BNT–BT é um material relativamente novo (diferente do PZT que tem um único diagrama de fases), ainda existem contradições nas propriedades estruturais, principalmente para as composições intermediárias, pois os diagramas de fases encontrados na literatura reportam contorno de fases morfotrópicos diferentes para diferentes concentrações de BT, mesmo em temperatura ambiente e até com aumento da temperatura. Daí a importância de explorar com mais detalhe as propriedades estruturais e dielétricas nesse sistema, no intuito de se obter (e até propor) um diagrama de fases mais completo do sistema BNT–BT.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

O método adotado nesta pesquisa foi o indutivo, para o qual foram levantadas na literatura as informações necessárias sobre os materiais relacionados ao tema proposto para esse trabalho, sendo observados, principalmente, os procedimentos experimentais e as possíveis técnicas de caracterizações a serem empregadas. Em seguida, foi feita uma análise quantitativa dos resultados obtidos. Sendo assim, chegou-se à fórmula química escolhida para o estudo: $(Bi_{0,5}Na_{0,5})_{1-x}Ba_xTiO_3$, sendo x = 0, 2, 5, 8, 10, 12, 16, 18 at%. As amostras foram nomeadas conforme a Tabela 2.

Tabela 2 - Composição e nomenclatura adotada para as amostras de BNT–*x*BT estudadas.

Composição $(Bi_{0,5}Na_{0,5})_{1-x}Ba_xTiO_3$	**Nomenclatura**
$Bi_{0,5}Na_{0,5}TiO_3$	BNT
$Bi_{0,49}Na_{0,49}Ba_{0,02}TiO_3$	BNT–2BT
$Bi_{0,475}Na_{0,475}Ba_{0,05}TiO_3$	BNT–5BT
$Bi_{0,46}Na_{0,46}Ba_{0,08}TiO_3$	BNT–8BT
$Bi_{0,45}Na_{0,45}Ba_{0,10}TiO_3$	BNT–10BT
$Bi_{0,44}Na_{0,44}Ba_{0,12}TiO_3$	BNT–12BT
$Bi_{0,42}Na_{0,42}Ba_{0,16}TiO_3$	BNT–16BT
$Bi_{0,41}Na_{0,41}Ba_{0,18}TiO_3$	BNT–18BT

Fonte: Própria autora.

As amostras objeto de estudo neste trabalho foram sintetizadas através do método de reação do estado sólido usando reagentes de alta pureza como apresenta a Tabela 3.

Tabela 3 - Relação dos óxidos precursores utilizados na preparação das cerâmicas de BNT–*x*BT estudadas.

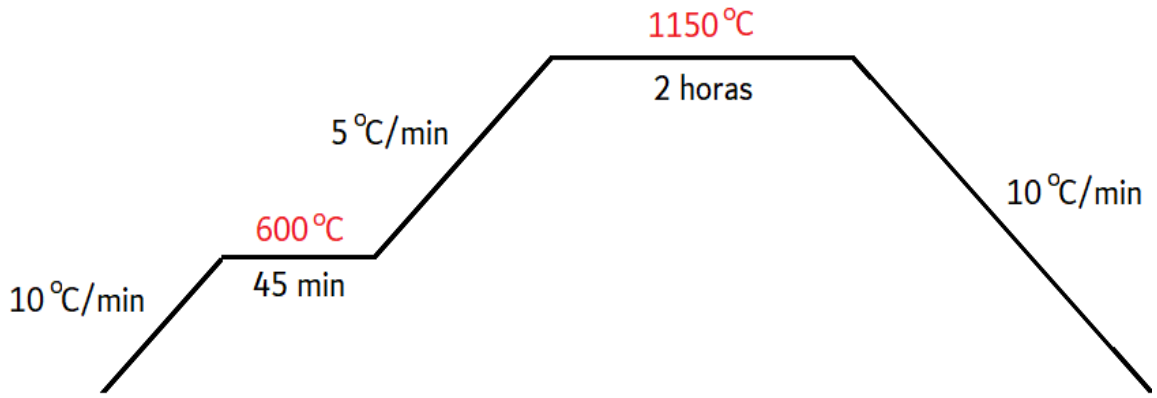
Reagentes	Fórmula química	Marca	Pureza
Óxido de bismuto (III)	Bi_2O_3	Aldrich	99.90%
Carbonato de sódio	Na_2CO_3	Merck	99.50%
Carbonato de bário	$BaCO_3$	Reachim	99.36%
Óxido de titanio (IV)	TiO_2	JM	99.90%

Fonte: Própria autora.

A síntese do material foi feita pelo método de fusão, que consiste em utilizar o método de reação de estado sólido, misturando reagentes sólidos (na forma de pós), de forma estequiométrica, aquecidos em altas temperaturas para produzir um novo composto cerâmico. A escolha por esse método se deu em função da facilidade de controle sobre o processo de preparo das amostras. Após a pesagem nas proporções adequadas, os pós foram misturados e moídos em moinho de bolas durante 8 horas, usando bolas de alumina em ambiente de álcool isopropílico. A mistura foi seca na estufa na temperatura de 150 ºC. Com o objetivo de desaglomerar as partículas foram realizadas moagens de forma manual em almofariz de ágata. Posteriormente, os pós foram calcinados a uma temperatura de 800 ºC durante 1 h, usando uma rampa de aquecimento de 10 ºC/min. Para tanto, os pós foram colocados em cadinhos de alumina que foram selados com pó de Al_2O_3, para evitar perda de material por evaporação. Após a calcinação, os pós foram triturados em almofariz de ágata para desaglomerar a mistura, e prensados a 100 kgf/cm² por 5 min em uma prensa uniaxial, usando um molde cilíndrico com diâmetro de 10 mm. Posteriormente, foi realizada uma prensagem isostática aplicando uma pressão de 20 MPa por 7 min. As pastilhas cerâmicas prensadas foram então sinterizadas em dois patamares: no patamar 1 foi utilizado uma temperatura de 600 °C por 45 min, seguindo uma rampa de aquecimento de 10 °C/min, e no patamar 2 foi utilizado uma temperatura de 1150 °C por 2 h, seguindo uma rampa de aquecimento de 5 °C/min, conforme ilustra a Figura 3.1. Para este processo de sinterização, as amostras foram novamente colocadas em cadinhos de alumina que foram selados com pó de Al_2O_3. A densidade relativa das amostras foi

obtida pelo método de Arquimedes e todas as composições analisadas revelaram densidade acima de 90%.

Figura 3.1 - Diagrama de sinterização das etapas do tratamento térmico.



Fonte: Própria autora.

3.2 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

3.2.1 Difração de Raios-X (DRX)

A difração de raios-X (DRX) é uma técnica que possui altas energias entre 100 eV a 10 MeV e pequenos comprimentos de onda (da ordem de Angstrom, ~ 10^{-10} m) de grandeza do espaçamento atômicos para sólido, e de grande importância para estudar e caracterizar materiais cristalinos, no qual pode-se obter informações estruturais atômicas. Por meio de difratogramas, também é possível identificar as posições atômicas e moleculares, defeitos, densidade, parâmetros de rede da célula unitária do cristal, tamanho médio dos cristalitos (nomeado neste trabalho como domínio coerente), orientação preferencial dos cristalitos, fases e microdeformações na rede cristalina (CULLITY, 2001).

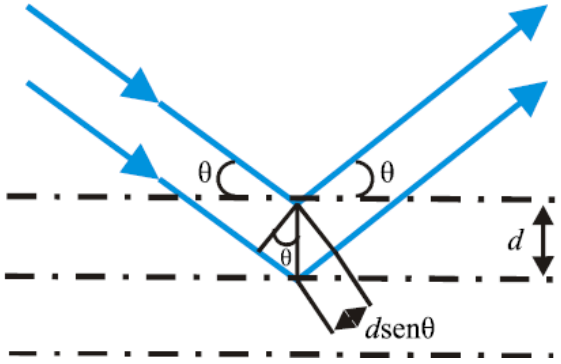
Considerando uma estrutura cristalina em que seus átomos estão arranjados de forma organizada e periódica, a radiação por eles espalhada fornece um padrão de interferência construtiva (ou destrutiva) quando analisada em uma determinada direção. A condição para se obter uma interferência construtiva é dada pela lei de Bragg. Descoberta por W.H. e W.L. Bragg em 1915, a Lei de Bragg interpreta a difração das ondas eletromagnéticas por um cristal. O processo de difração é a reação das ondas em contato com um obstáculo que não é totalmente transparente. A lei de

Bragg, expressa de acordo com a Equação 3.1, determina correlação entre a distância entre os átomos de um cristal (conhecida comumente como distância interplanar) e os ângulos sob os quais são principalmente difratados os raios-X transmitidos sobre o cristal. Assim, temos uma expressão simples relacionando o comprimento de onda do feixe incidente de raios-X (λ) e a distância interplanar (d) para o ângulo do feixe difratado (θ) (BUNACIU, 2015). O ângulo θ é também conhecido como ângulo de Bragg, medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos, enquanto hkl são os índices de Miller que expressam a orientação do plano, e n é um número inteiro que representa a ordem da difração (CALLISTER, 2012).

$$2d_{hkl}\ sin\ \theta = n\lambda \tag{3.1}$$

Para se obter o espectro de emissão característica de um elemento, é preciso separar os diversos comprimentos de onda da radiação incidente. No caso dos raios-X, esses comprimentos de onda são muito pequenos, então os materiais não conseguem fazer a separação do feixe através de refração. Utiliza-se, então, a técnica de difração. Para a ocorrência da difração é necessário que o comprimento de onda da radiação incidente seja da mesma ordem de grandeza dos espaçamentos interatômicos do material analisado, ou seja, da ordem de Angstrons (Å). Para cumprir a condição de difração, as partículas de pó estão orientadas de forma aleatória, difratando em diferentes ângulos de acordo com a varredura dos ângulos no goniômetro, conforme ilustra a Figura 3.2:

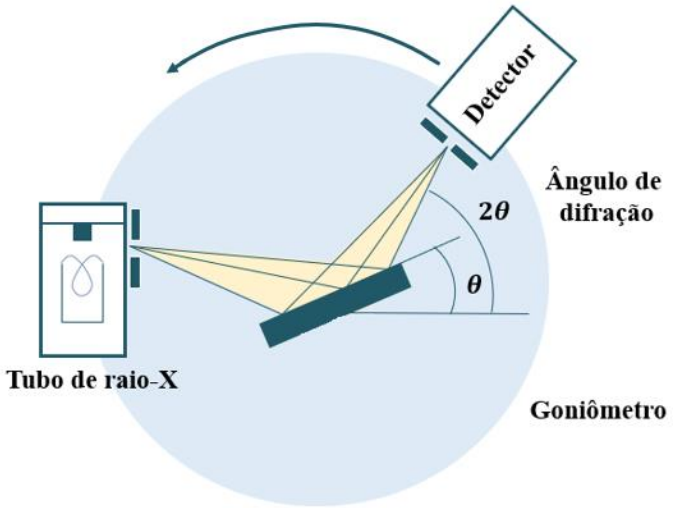
Figura 3.2 - Ilustração da lei de espalhamento de Bragg.



Fonte: REIS (2005).

Esta técnica baseia-se em uma interferência construtiva, onde os feixes de raios-X incidem sobre a amostra, interagindo com a estrutura atômica do material estudado, e com isso, esses feixes são difratados pelos seus átomos. Esses feixes são espalhados em vários ângulos nos planos da rede cristalina que é determinada pela lei de Bragg. Se a Lei de Bragg não for satisfeita, então a interferência será não construtiva em natureza fornecendo um feixe difratado de baixa intensidade. O equipamento de DRX consiste em três elementos básicos: *i*- tubo de raios-X, *ii*- um suporte de amostra e *iii*- um detector de raios-X. A Figura 3.3 esquematiza seu funcionamento. Os raios-X são gerados através do tubo de raios catódicos.

Figura 3.3 - Diagrama esquemático de um sistema de difratômetro de raios-X.



Fonte: JESUS (2021).

A amostra encontra-se sobre o goniômetro, que a mantém girando para receber o feixe de raios-X em diferentes orientações. Quando a geometria dos raios-X incidente afeta a amostra, se satisfaz a lei de Bragg e ocorre a interferência construtiva, aparecendo um pico de intensidade. Um detector registra e processa este sinal de raios-X e converte o sinal em uma taxa de contagem, criando assim um padrão de difração de raios-X (ZHAO, 2018).

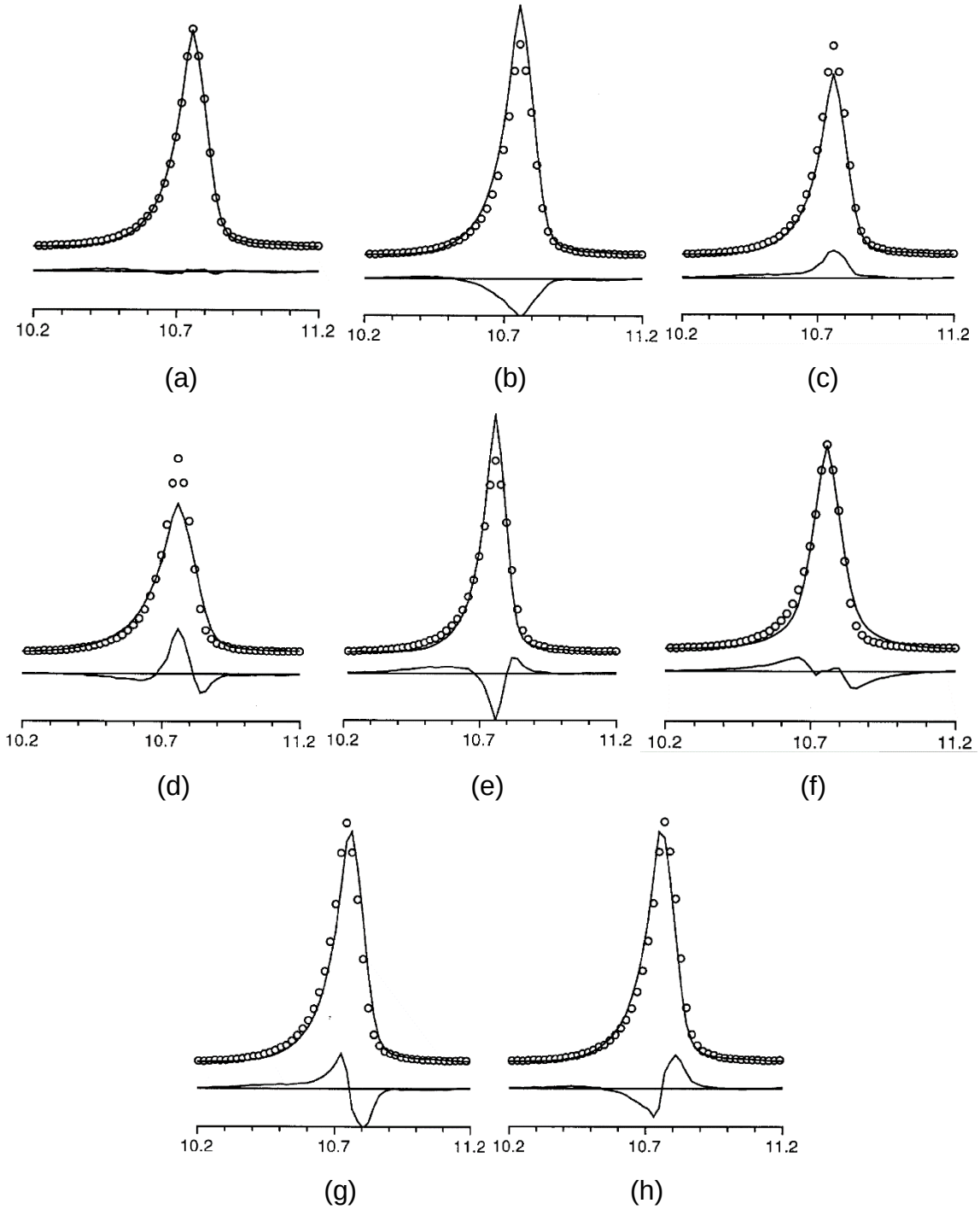
Através dos dados experimentais retirados da DRX, pode-se calcular o tamanho médio do domínio coerente e as microdeformações não-uniformes pelo método de Williamson-Hall.

3.2.2 Método de Refinamento Rietveld

O método de Rietveld foi desenvolvido por Hugo Rietveld aplicado à difração de raios-X para caracterizar materiais cristalinos na forma de pó, sendo desenvolvida uma metodologia que ajusta o difratograma a um padrão difratométrico que permite refinar e extrair informações da estrutura cristalina. Com isso, a metodologia permite identificar e analisar fases qualitativas e quantitativas, medir parâmetros de rede e, inclusive, caracterizar imperfeições como microdeformações e ou tamanho médio dos domínios coerentes (FUENTES, 2004). Este método tem como objetivo a minimização da diferença entre um difratograma calculado e um obtido experimentalmente por meio de um método matemático de mínimos quadrados para refinar os perfis teóricos dos picos de difração, até que esses perfis sejam muito próximos dos perfis medidos (GOBBO, 2003); ou seja, que o ajuste dos parâmetros utilizados na geração do padrão calculado seja o mais próximo do experimental, levando sempre em consideração a sobreposição dos picos de todas as fases presentes e as contribuições do ruído de fundo (*backgound*).

Alguns autores (BISH, 1990) criaram exemplos de refinamento pelo método de Rietveld, nos quais são apresentados alguns parâmetros característicos. A Figura 3.4 exemplifica as características dos difratogramas refinados (MCCUSKER, 1999), observando os tipos de parâmetros mais importantes das etapas do refinamento, onde: (a) representa o ajuste perfeito entre o padrão observado e o calculado; (b) a alta intensidade do perfil calculado; (c) representa baixa intensidade do perfil calculado; (d) maior largura à meia altura calculada e menor intensidade do pico; (e) menor largura à meia altura calculada e maior intensidade do pico; (f) mostra a diferença entre o padrão calculado e observado característico da assimetria do pico; (g) padrão característico do deslocamento do ângulo para altos valores e (h) padrão característico do deslocamento do ângulo para baixos valores. Portanto, para que o refinamento seja satisfatório, a linha que representa o difratograma calculado deve se sobrepor à linha do difratograma observado. Sendo assim, a linha de diferença deve se aproximar de uma reta.

Figura 3.4 - Características de difratogramas refinados em função de fatores físicos instrumentais ou de preparação de amostra. Os símbolos representam os dados experimentais e as linhas sólidas representam os resultados calculados.



Fonte: MCCUSKER (1999).

Este modelo estrutural, abrange parâmetros importantes, tais como parâmetros da estrutura cristalina, parâmetros do perfil das reflexões, parâmetros globais e parâmetros da intensidade.

Os parâmetros da estrutura cristalina incluem: as coordenadas (x, y, z) da posição dos átomos na célula unitária, sendo a célula unitária a menor área (por convenção) que representa as repetições nas posições de partículas reproduzindo assim a estrutura do cristal, os deslocamentos atômicos, a densidade ocupacional das posições atômicas, as dimensões (*a*, *b*, *c*) da célula unitária e os ângulos (*α*, *β*, *γ*) entre os vetores de orientação entre os eixos, tensões e deformações, textura, tamanhos de domínios coerentes, discordância e defeitos planares (GOBBO, 2003).

Os parâmetros do perfil das reflexões englobam: a largura das reflexões e a forma do pico.

Os parâmetros globais incluem: função da radiação de fundo e parâmetros de correção que incluem o zero da escala 2θ, deslocamento da amostra e absorção.

Os parâmetros de intensidade incluem: o fator de escala que ajusta a altura de todas as reflexões do padrão difratométrico às do difratograma.

Todos esses parâmetros permitem calcular, através de um algoritmo, um padrão difratométrico adequado à fase que se pretende estudar, o qual é comparado com o difratograma observado; a diferença entre ambos é então minimizada fazendo variar os parâmetros no modelo estabelecido, utilizando um processo de minimização baseado no princípio dos mínimos quadrados, onde o melhor ajuste procurado é o melhor ajuste de mínimos quadrados para todos os milhares de intensidades (yi) simultaneamente (WILL, 2005). A quantidade minimizada $\bar{S}$, portanto, é expressa em termos gerais como:

$$\bar{S} = \sum_i w_i (yi_{(obs)} - yi_{(cal)})^2 \qquad (3.2)$$

Onde, $yi_{(obs)}$ e $yi_{(cal)}$ são as intensidades experimentais (observadas) e teóricas (calculadas), respectivamente, no iésimo passo do padrão de difração, onde w_i geralmente é adotado como w_i= 1/ $yi_{(obs)}$ (WILL, 2005). Em outras palavras, o método de Rietveld consiste no cálculo de um padrão de difração, a partir dos dados cristalográficos do material analisado, usando como parâmetros de entrada a simetria e grupo espacial, posições atômicas, fatores de ocupação, etc. (PECHARSKY, 2003; WILL, 2005). A intensidade do padrão calculado ($yi_{(cal)}$) no ponto de observação $2\theta_i$ será dada por uma superposição de contribuições de todos os picos de difração no ângulo considerado. Portanto, $yi_{(cal)}$ pode ser expressa pela Equação 3.3,

$$yi_{(cal)} = S\sum_{k} L_k|F_k|^2\phi(2\theta_i - 2\theta_k)P_kA + y_{bi} \quad (3.3)$$

Onde as variáveis da Equação 3.3 possuem os significados descritos a seguir:

- S: fator de escala
- L_k: agrupa os fatores de Lorentz, polarização e multiplicidade
- F_k: fator de estrutura (inclui os fatores de temperatura dos diferentes átomos) da k-ésima reflexão de Bragg
- $\phi(2\theta_i - 2\theta_k)$: função da forma do pico, centrada no ângulo de Bragg ($2\theta_k$)
- P_k: função de orientação preferencial
- A: fator de absorção
- y_{bi}: intensidade do fundo na posição $2\theta_i$ no i-ésimo passo
- k: representa os índices de Miller

Dessa forma, a Equação 3.3 resume a dependência do padrão de difração com um grande número de parâmetros. Destacam-se, por exemplo, a função de forma dos picos (que depende da forma dos cristalitos, da perfeição dos mesmos e de outros parâmetros instrumentais) e o fator de estrutura (que é determinado pelas posições e fatores de espalhamento de todos os átomos da célula unitária) (FUENTES, 2004). A quantidade $\bar{S}$ (Equação 3.2) é uma função um tanto complexa que dependente de todos os parâmetros que dão origem ao padrão calculado, $yi_{(cal)}$. A dificuldade radica em procurar bons valores para esses parâmetros, a partir dos quais $\bar{S}$ tome valores mais baixos (FUENTES, 2004). Sendo assim, os programas de refinamento de Rietveld geralmente incluem o cálculo de várias grandezas que caracterizam a confiabilidade dos resultados obtidos (FUENTES, 2004). Portanto, vários indicadores que validam o refinamento são considerados. Os mais comuns são os fatores de confiabilidade do ajuste, que servem para avaliar o refinamento realizado. Estes parâmetros são conhecidos como fator do perfil (R_p), peso do fator do perfil, conhecido também como fator de perfil ponderado (R_{wp}), e fator de qualidade do ajuste (χ^2), e são definidos pelas Equações 3.4, 3.5 e 3.6, respectivamente, como:

$$R_p = 100\frac{\sum_i^N \left|yi_{(obs)} - yi_{(cal)}\right|}{\sum_i^N yi_{(obs)}} \quad 3.4$$

$$R_{wp} = 100\sqrt{\frac{\sum_i w_i(yi_{(obs)} - yi_{(cal)})^2}{\sum_i^N w_i yi^2{}_{(obs)}}} \quad 3.5$$

$$\chi^2 = \frac{\sum_i^N w_i(yi_{(obs)} - yi_{(cal)})^2}{N - M} \quad 3.6$$

Onde N é o número de pontos medidos no padrão e M é a quantidade de parâmetros refinados. Já os parâmetros w_i, yi e $yi_{(cal)}$, apresentados anteriormente, mantêm seus significados já mencionados (FUENTES, 2004). O indicador χ^2 é representativo de um “ajuste perfeito” quando possui valores próximos a 1,0, indicando que o refinamento está completo, não podendo ficar melhor estatisticamente. Por outro lado, valores de χ^2 próximos à 5 (ou inferiores) podem ser geralmente considerados bastante satisfatórios (IZUMI, 1996). Sendo assim, o refinamento do perfil de difração requer uma aproximação inicial razoável de muitas variáveis livres onde, por exemplo, parâmetros como fator de escala, deslocamento atômico, entre outros, podem ser simplesmente obtidos efetivamente pelo refinamento, conforme se aplica o método dos mínimos quadrados, convergindo para um mínimo global (PECHARSKY, 2003).

Portanto, o método de Rietveld contém substancialmente os seguintes procedimentos de processamento de dados: (*i*) separação de picos sobrepostos no padrão de difração, (*ii*) separação de picos oriundos das contribuições $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$ ao usar raios-X característicos, (*iii*) subtração do "*background*", (*iv*) refinamento dos parâmetros de rede e dos parâmetros da estrutura (coordenadas fracionárias, fatores de ocupação e parâmetros de deslocamento térmico), (*v*) correção da orientação preferencial, (*vi*) determinação das razões de mistura de fases, (*vii*) identificação de picos de impureza, (*viii*) indexação de reflexões e (*ix*) determinação da largura à meia-altura (FWHM) das intensidades e posições dos picos (FUENTES, 2004). O sucesso da aplicação prática do método de Rietveld, embora esteja diretamente relacionado à qualidade dos dados de difração (quanto maior a qualidade, melhor o resultado), em grande medida depende da experiência do usuário e da capacidade de selecionar a

sequência correta em que cada conjunto de parâmetros é refinado (PECHARSKY, 2003).

3.2.3 Microdeformação e Tamanho Médio do Cristalito

É bem conhecido que a microdeformação e o tamanho médio do domínio coerente estão intrinsecamente relacionados à largura do pico de difração. Um cristal perfeito é definido como um sólido composto por um arranjo de átomos (ou grupos de átomos) dispostos periodicamente que formam uma simetria tridimensional específica (KITTEL, 2006). Contudo, tal sólido ideal não existe e todos os materiais apresentam defeitos em sua estrutura formados por impurezas, vacâncias, trincas, etc. (CALLISTER, 2012). Os defeitos que podem ocorrer no cristal são identificados como defeitos pontuais (vacâncias, sítios intersticiais), defeitos lineares (deslocamento de defeitos pontuais ao longo de uma direção definida) e defeitos planares, ou interfaciais (contorno de grão e falhas de empilhamento) (CALLISTER, 2012).

O tamanho ideal do cristal para a difração do pó depende de fatores como a perfeição do material policristalino, com tamanhos de cristalitos (ou domínio coerente) normalmente variando de 500 nm a 10.000 nm (CAMEJO, 2017). No entanto, se os cristais forem muito pequenos (inferiores a 1 μm), os picos no padrão de difração tornam-se mais largos, pois o número de planos acessíveis que produzem o mesmo perfil de pico será limitado e o padrão DRX não apresentará boas condições para análise (CULLITY, 2001). O alargamento dos picos de difração é essencialmente o resultado de uma combinação de fatores instrumentais (devido a erros de focalização do feixe incidente), tamanho do cristalito e principalmente os efeitos da deformação induzida (*strain*) na rede cristalina. Essas contribuições são introduzidas em funções que caracterizam independentemente os picos de difração (CAMEJO, 2017).

Entretanto, observou-se que a deformação é a característica que mais contribui para a variação da largura do pico, que é fortemente influenciada por defeitos estruturais. Portanto, esses fatores são proporcionais, à medida em que o número de defeitos na estrutura cristalina aumenta, a largura da distribuição do pico de difração será maior e, portanto, o material terá maiores microdeformações (CAMEJO, 2017). Assim, para estimar o tamanho dos cristalitos (ou domínio coerente), alguns modelos têm sido propostos, sendo os mais utilizados o modelo de Scherrer e o método de Williamson-Hall (W-H); diferentemente do método de Scherrer, o método de W-H

fornece informações adicionais sobre as microdeformações intrínsecas na estrutura cristalina.

• Método de Scherrer

Paul Scherrer descobriu um método experimental para determinar o tamanho médio dos domínios coerentes usando dados obtidos de padrões de difração de raios-X em amostras relevantes, sendo este conhecido como método de Scherrer (CULLITY, 2001). No entanto, esta abordagem tem uma limitação, pois assume que a largura do pico de difração está relacionada apenas ao tamanho do domínio coerente (ou cristalito) e não leva em consideração efeitos importantes que estão relacionados ao instrumento de medição e deformações da estrutura cristalina (CAMEJO, 2017). Para determinar o tamanho médio dos domínios coerentes (regiões formadas por várias células unitárias), Scherrer parte da lei de Bragg, que estabelece a relação entre o tamanho médio do domínio coerente (*D*) e a largura à meia altura do máximo de intensidade (β) de um determinado pico obtido a partir de um difractograma, de acordo com a Equação 3.7. Normalmente, a análise é realizada utilizando o pico principal (pico com maior intensidade) no padrão de difração de raios-X (CULLITY, 2001):

$$D = \frac{K\lambda}{\beta cos\theta} \qquad 3.7$$

Nesta Equação 3.7, *K* é um coeficiente que está correlacionado ao formato das partículas (fator geométrico), cujo valor geralmente utilizado para partículas esféricas é aproximadamente 0,90, λ é o comprimento de onda dos raios-X (~ 1,54 Å, comprimento de onda que corresponde ao $CuK\alpha_1$), β é a largura a meia altura do pico, medida em radianos e θ é o ângulo de Bragg, expresso em graus. Quanto maior o tamanho médio do domínio coerente, maior será o número de planos cristalográficos nas direções (hkl). A largura à meia altura e o grau de cristalinidade são grandezas inversamente proporcionais. Quanto mais estreito é o pico, maior a cristalinidade nas direções do mesmo plano cristalográfico (hkl).

• Método de Williamson-Hall

O método de Williamson-Hall representa uma generalização do modelo de Scherrer ao considerar que o efeito que leva ao alargamento do pico depende não apenas do tamanho médio do domínio coerente, mas também da contribuição da microdeformação induzida na rede. Portanto, a amplitude e a largura de pico são uma combinação de efeitos dependentes do instrumento de medida e da amostra analisada (CAMEJO, 2017). O alargamento causado pelo instrumento pode ser causado por fatores como transparência da amostra, frequência imperfeita dos raios-X emitidos, divergência de eixos, resolução do detector, etc. (CAMEJO, 2017). Desta forma, considerando dois valores extremos de espaçamento da rede, a saber, a região de difração incoerente ($\delta\theta$) e o espaçamento interplanar (d) entre dois planos adjacentes, forma-se uma microdeformação (η). Então, a relação entre a microdeformação e o ângulo de Bragg é estabelecida, resultando na Equação 3.8:

$$\delta\theta = 2\eta\tan\theta \tag{3.8}$$

Na contribuição da microdeformação considera-se que a largura à meia altura é dada por:

$$\beta = 4\eta\tan\theta \tag{3.9}$$

Então, se ambas as contribuições, da amostra (β_s) e da microdeformação (β_η), estão presentes na formação do pico de difração, seus efeitos combinados podem ser determinados pela convolução de ambos efeitos. A simplificação do método de Williamson-Hall assume esta convolução como uma simples soma dos efeitos. Desta forma, a largura do pico pode ser representada pela soma das Equações 3.10 (tamanho médio do domínio coerente) e 3.11 (microdeformação):

$$\beta_{hkl} = \beta_s + \beta_\eta \tag{3.10}$$

$$\beta_{hkl} = K\lambda/D\cos\theta + 4\eta\tan\theta \tag{3.11}$$

Multiplicando toda a Equação (3.11) por $\cos\theta$, obtêm-se:

$$\beta_{hkl}\cos\theta = K\lambda/D + 4\eta\operatorname{sen}\theta \tag{3.12}$$

A Equação (3.12) é conhecida como a equação de Williamson-Hall, onde λ é o comprimento de onda da radiação de raios-X incidente, β_{hkl} é a largura à meia altura, θ é o ângulo de Bragg, K é o fator geométrico e ϵ é a microdeformação da rede. Portanto, para que sejam determinados o tamanho médio do domínio coerente e a microdeformação é necessário construir um gráfico de $\beta_{hkl}\cos\theta$ em função de $\text{sen}\theta$, e os dados de D e η são extraídos do ajuste linear feito sobre o gráfico com os pontos experimentais, utilizando a Equação (3.12). A partir do intercepto com o eixo *y* calcula-se o tamanho médio do domínio coerente (D) e da inclinação da reta se obtém a microdeformação (η) (CAMEJO, 2017). Levando em consideração que os equipamentos de medidas possuem erros quando não são calibrados corretamente, há a necessidade de se fazer uma correção experimental para o parâmetro β_{hkl} e, se o mesmo não for corrigido, podem ocorrer interferências nos dados coletados.

Desse modo, o fator da largura à meia altura do pico (β_{hkl}) pode ser corrigido utilizando a seguinte Equação 3.13:

$$\beta_{hkl} = \sqrt{\beta^2{}_{hkl} + \beta^2{}_{inst}} \qquad 3.13$$

Onde β_{exp} é a largura à meia altura do pico do padrão de difração experimental e β_{inst} é a largura instrumental da meia altura do pico de difração de uma amostra de referência (padrão NITS) utilizada na calibração do equipamento (CAMEJO, 2017). Neste trabalho, a análise de DRX das amostras estudadas foi feita utilizando um difratômetro *Shimadzu XRD-6000*, com radiação CuKα_1 de comprimento de onda λ=1,5406 Å, a uma taxa de varredura de 0,02°/min e varredura contínua. As medidas foram coletadas no modo θ-2θ, no intervalo de 2θ de 20º a 80º.

3.2.4 Espectroscopia Raman (ER)

A Espectroscopia Raman recebeu este nome em homenagem ao físico Chandrasekhra Venkata Raman, em 1928. O mesmo fez a descoberta do espalhamento Raman e, com isso diversas pesquisas vêm sendo feitas atualmente nos mais diversos campos tecnológicos, pois esta técnica apresenta vantagens consideráveis que são de grande significância nas áreas da ciência. Para implementar essa técnica, utilizam-se comprimentos de ondas específicos que não são absorvidos

pelo meio circundante. Outra vantagem seria a utilização de detecção por espalhamento das transições opticamente proibidas e também a possibilidade de focar a luz em pequenos pontos (na ordem de mícron) da amostra (SMITH, 2005; SHIPP, 2017). A espectroscopia Raman baseia-se no espalhamento inelástico de luz monocromática (energia espalhada diferente da energia incidente na amostra), geralmente de lasers na faixa do visível, na região próxima do infravermelho ou do ultravioleta (FERRARO, 2003).

Os fótons do feixe incidente criam polarizações oscilantes nas moléculas, excitando-as para estados virtuais de energia; diante disso, essa polarização oscilatória pode se acoplar com outras possíveis polarizações da molécula, incluindo excitações eletrônicas e vibracionais. Se nenhum acoplamento ocorrer, os estados vibracionais produzidos na molécula (como fótons espalhados) terão a mesma energia que a energia que os produziu (espalhamento Rayleigh). Por outro lado, se um fóton incidente encontra uma molécula em seu estado vibracional fundamental, o fóton espalhado a deixa em um estado vibracional excitado; portanto, a diferença de energia entre os fótons incidente e espalhado corresponde ao nível de excitação (região *Stokes*) de energia necessária. O mesmo acontece se os fótons dispersos tiverem mais energia do que os fótons incidentes: devido à distribuição de Boltzmann, há um número finito de moléculas que, em condições ambientais, já estão excitadas vibracionalmente e quando as moléculas retornam ao estado fundamental, de um estado virtual, produzindo fótons de energia mais alta que os fótons incidentes (região *anti-Stokes*) (FERRARO, 2003).

O espalhamento Raman também pode ser compreendido a partir da variação do momento de dipolo ($\vec{p}$), induzido em uma molécula pela aplicação de um campo elétrico ($\vec{E}$), cuja intensidade varia com o tempo (t). Esse momento dipolar induzido apresenta dependência, conforme a Equação 3.14, tanto da amplitude da componente elétrica da radiação (E_0) como da polarizabilidade (α). Enquanto a espectroscopia de infravermelho detecta a variação do momento dipolar durante as vibrações moleculares, o efeito Raman se baseia na mudança da polarizabilidade molecular quando a molécula executa vibrações (ou rotações). Nesse caso, a polarizabilidade (α) pode ser compreendida como uma medida da facilidade de deformação da nuvem eletrônica na presença de um campo elétrico. Ao considerar uma molécula não isotrópica, qualquer variação em uma das componentes do tensor α (que tem seis

componentes) durante uma vibração ou rotação molecular, irá satisfazer o critério para a detecção de um espalhamento Raman (FERRARO, 2003).

$$\vec{P} = \alpha\vec{E} = \alpha E cos\ (2\pi\ v_0 t) \qquad 3.14$$

No limite de pequenas vibrações, a polarizabilidade pode ser considerada como uma função linear dependente do deslocamento (q) de uma molécula diatômica, como parte inicial de uma série expandida de Taylor (Equação 3.15). Nesse caso, ($\partial\alpha/\partial q$) é a variação de α em relação a q e α_0 é a polarizabilidade, onde ambos são determinados na posição de equilíbrio (FERRARO, 2003).

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0 q_0 + \cdots = \alpha_0 + \alpha'_q \qquad 3.15$$

O deslocamento nuclear q, com respeito ao movimento vibracional molecular de frequência v_m (modo normal de vibração), está descrito pela Equação 3.16.

$$q = q_0 cos(2\pi\ v_m t) \qquad 3.16$$

Dessa forma, o momento de dipolo p pode ser descrito de acordo com a Equação 3.17, pelo ajuste matemático das Equações 3.14, 3.15 e 3.16. O primeiro termo da equação é correspondente ao espalhamento elástico Rayleigh e contém apenas a frequência da radiação incidente (v_0). As contribuições aferidas pelo espalhamento Raman estão representadas pelos termos seguintes (FERRARO, 2003).

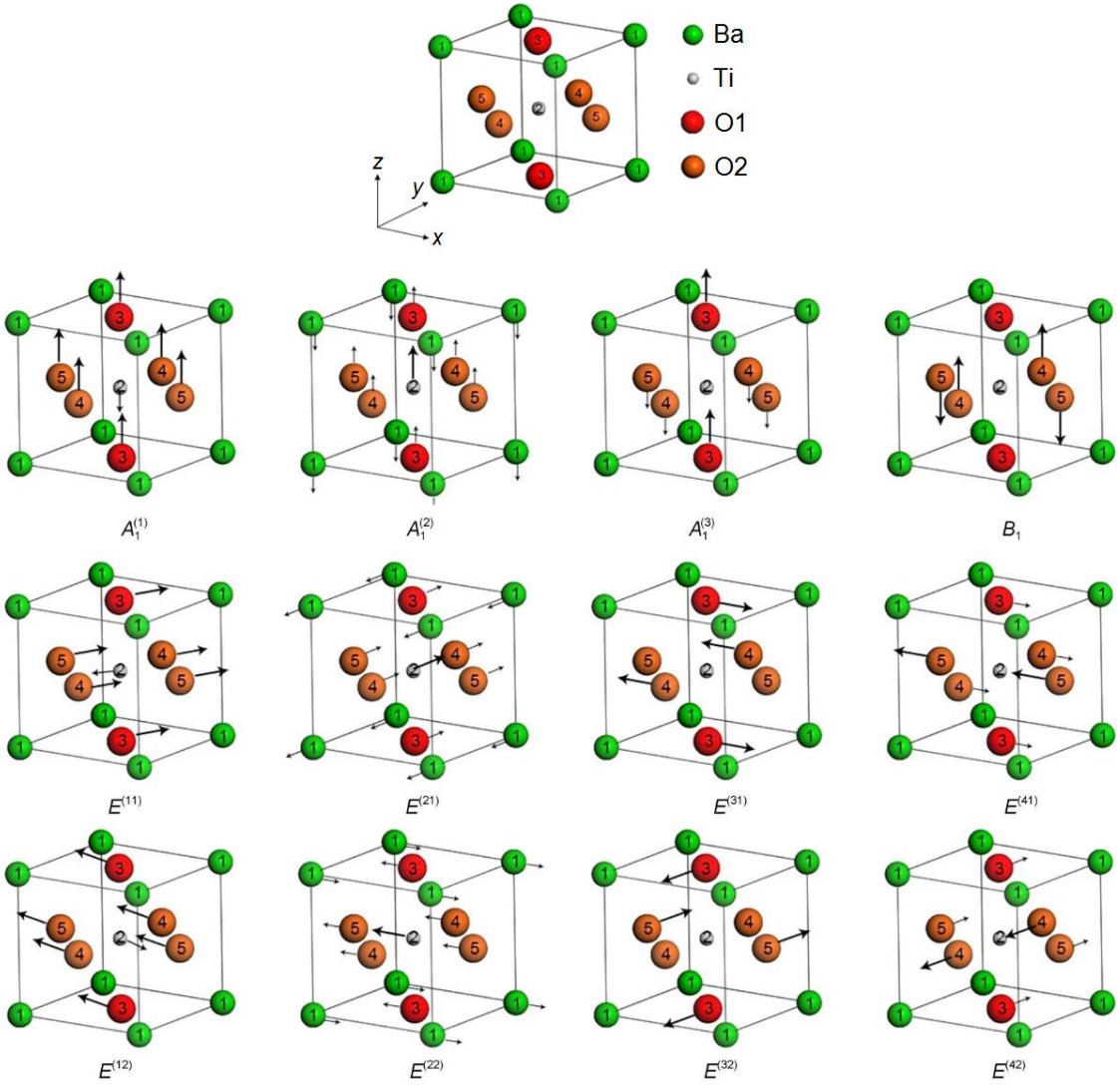
$$p = \alpha_0 E_0 cos(2\pi\ v_0 t)\frac{1}{2}a' q_0 E_0\{\cos[2\pi(v_0 - v_V)t] + \cos[2\pi(v_0 + v_V)t]\} \qquad 3.17$$

Em um espectrômetro Raman, para obter um espectro, a radiação do laser é passada através de uma lente objetiva, que focaliza a radiação na amostra. Portanto, a radiação espalhada é coletada pela mesma objetiva e conduzida ao espectrômetro. O comprimento de onda correspondente à linha do laser (espalhamento *Rayleigh*) é filtrado por um filtro de entalhe (filtro de passagem de borda ou filtro passa banda),

enquanto o restante da luz coletada é espalhada no detector. Vale ressaltar que a intensidade de radiação espalhada é baixa, sugerindo que o experimento deve ser realizado em ambiente escuro, uma vez que o espalhamento inelástico é um efeito relativamente fraco.

Para melhor entender o mecanismo de vibração da rede cristalina, a Figura 3.5 exemplifica os modos vibracionais do $BaTiO_3$ (BT) monocristalino, que possui estrutura tetragonal à temperatura ambiente e apresenta transição de fases tetragonal-cúbica na temperatura de Curie (T_C), em torno de 120 ºC. A célula unitária contém 5 átomos que levam a 15 modos vibracionais, sendo 3 modos acústicos e 12 modos ópticos. Na Figura 3.5, a direção e o comprimento das flechas representam o deslocamento vetorial máximo de cada átomo (FREIRE, 1988; WEI, 2015).

Figura 3.5 - Esboço dos 12 modos vibracionais que o $BaTiO_3$ tetragonal pode exibir.



Fonte: WEI (2015).

Os fônons do BT apresentam os modos ópticos de vibração denotados por $3F_{1u}+1F_{2u}$, que na fase tetragonal se dividem em $F_{1u}+=A_1+E$ e $F_{2u}+=B_1+E$. Dessa forma, ter-se-á doze modos ópticos de vibração que podem ser representados como: $3F_{1u}+1F_{2u}$ = $3A_1$ (R, IR) + B_1 (R) + $4E$ (R, IR), onde R e IR indicam os modos ativos no Raman e no Infravermelho, respectivamente. Ainda, ao se considerar E como um único modo vibracional, o BT passaria a ter 8 modos Raman ativos ($3A_1$, $1B_1$, $4E$) e 7 modos ativos no IR ($3A_1$, $4E$), sendo os 3 modos acústicos representados por um modo E e um modo singular A_1. Nesse caso, o modo E é duplamente degenerado, enquanto A_1 e B_1 são modos vibracionais não degenerados (FREIRE, 1988; WEI, 2015). Os modos A_1 e E envolvem os deslocamentos de todos os átomos na célula do $BaTiO_3$, enquanto o modo B_1 se refere apenas aos deslocamentos relativos do átomo de O_2. Em geral, os movimentos dos átomos de *O* são responsáveis pela maior parte das vibrações observadas, pois os deslocamentos dos átomos de Ba e Ti se tornam menores devido à sua maior massa (FREIRE, 1988; WEI, 2015).

Neste trabalho, os experimentos foram realizados utilizando um espectrômetro *LabRam HR Evolution*, na faixa de número de ondas de 100–1000 cm^{-1}, usando um laser de argônio com comprimento de onda de 532 nm.

3.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma das técnicas que permite observar e analisar as propriedades microestruturais de materiais sólidos. O primeiro trabalho reportado que descreve o conceito de MEV foi de Knoll (KNOLL, 1935). Pouco depois, em 1938, Von Ardenne (VON ARDENNE, 1938) construiu um microscópio eletrônico de varredura e transmissão (STEM), adaptando bobinas de varredura a um microscópio eletrônico de transmissão (ARDENNE, 1938). A técnica foi utilizada na década dos anos 1940 em amostras espessas, na qual Zworykin e colaboradores (ZWORYKIN, 1945) observaram que a emissão de elétrons secundários seria um fator responsável pelo contraste topográfico da imagem gerada. No entanto, houveram muitos estudos para se chegar ao aperfeiçoamento do detector de elétrons secundários (ZWORYKIN, 1945). Com isso, Everhart e Thornley (EVERHART, 1960) deram continuidade, no qual foi implementado um cintilador para converter os elétrons em luz, os quais eram, então, transmitidos a um

fotomultiplicador. A partir do primeiro instrumento comercial de 1965 (Cambridge Instrumentos Científicos – modelo Stereoscan), grandes progressos foram obtidos. Sendo assim, o MEV tem como princípio de funcionamento gerar imagens com alta resolução utilizando feixes de elétrons com diâmetros pequenos para explorar a superfície da amostra a ser analisada, sendo possível obter informações sobre as propriedades microestruturais do material, incluindo sua morfologia, tamanho e distribuição dos grãos (LORETTO, 1984).

Contudo, quando a imagem de uma superfície é formada, a mesma pode apresentar características diferentes devido à ampliação obtida por meio da interação entre o feixe de elétrons primários e o material da amostra, no qual estes podem ser conhecidos como elétrons secundários e/ou elétrons retroespalhados. Os elétrons secundários (“secondary electron” – SE) são resultantes da interação do feixe eletrônico com o material da amostra, sendo estes de baixa energia (< 50 eV), formando imagens com resolução de 3 a 5 nm. Já os elétrons retroespalhados (“*backscattering electron*” – BSE), são de alta energia, porém, caso a energia for próxima à dos elétrons primários, os mesmos irão resultar de uma colisão elástica variando entre 50 eV até o valor da energia do elétron primário, e serão provenientes de camadas superficiais da amostra. Geralmente, os dois tipos de sinais são detectáveis pela técnica de medição (SUBRAMANIAN, 2018).

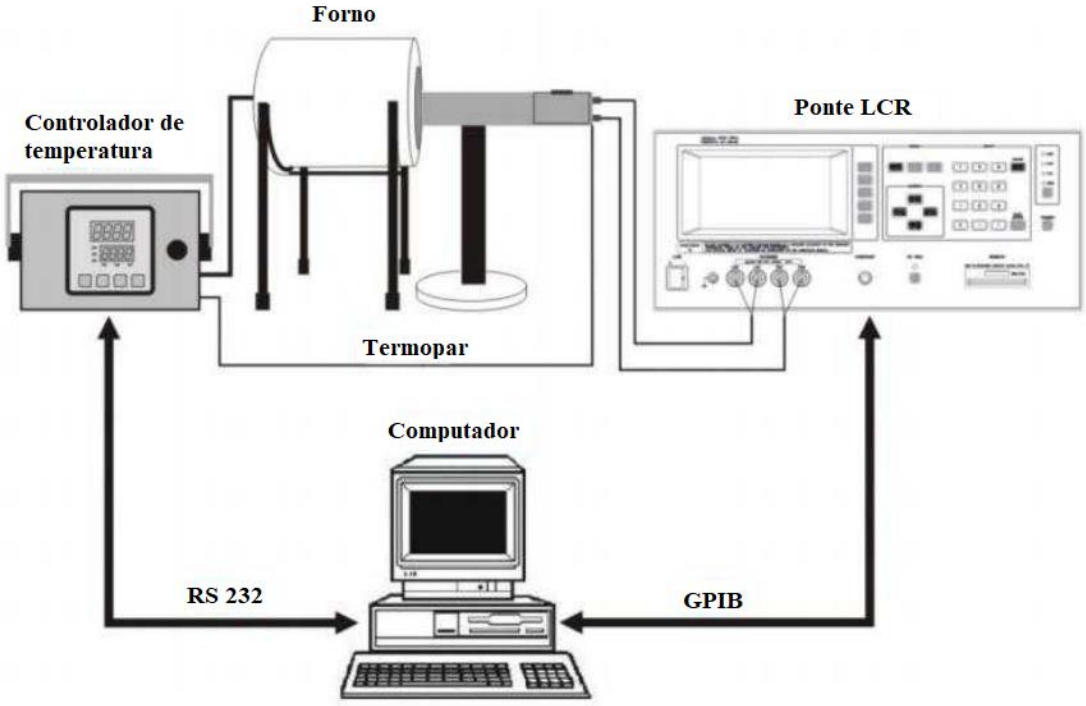
Neste trabalho as medidas foram realizadas utilizando um microscópio *Tescan Performance in Nanospace*, modelo Vega 3, e o tamanho médio do grão foi obtido por meio das imagens de MEV utilizando o software livre ImageJ.

3.2.6 Espectroscopia Dielétrica

A espectroscopia dielétrica (ED) é uma técnica que é muito utilizada (comumente na região de baixas frequências, < 1 GHz) para obter informações sobre as propriedades físicas de materiais dielétricos quando expostos à um campo elétrico externo constante (DC) ou de frequência variável (AC) (PEKO, 2003). Dessa forma, pode-se analisar o comportamento de um parâmetro importante chamado de permissividade dielétrica, onde, em materiais dielétricos reais, é fortemente dependente da frequência do campo elétrico alternado aplicado e da temperatura (ALJARRAH, 2021). A partir do comportamento da permissividade dielétrica (ε', real e ε'', imaginária) é possível observar e estudar mudanças na fase cristalina do material,

com diferentes simetrias, as quais são representadas por anomalias caracterizadas por picos bem definidos (ou ombros) para alguns valores específicos de temperaturas, onde as anomalias representam a ocorrência dessas transições de fases estruturais do material (GUERRA, 2004).

Figura 3.6 - Diagrama de um sistema experimental para espectroscopia dielétrica.



Fonte: Adaptado de GUERRA (2008).

O sistema experimental utilizado na espectroscopia dielétrica (Figura 3.6) é composto, basicamente, por um forno de temperatura controlável, onde a amostra é colocada próxima a um termopar, e acoplado ao sistema de medição que está conectado a um computador e uma interface apropriada para a automação dos dados. Os dados dos parâmetros elétricos da amostra são coletados, no caso de experimentos no domínio do tempo, por um multímetro para medições de corrente ou resistência. Para casos no domínio da frequência, como neste trabalho, a resposta é coletada usando analisadores de impedância de alta precisão (PEKO, 2013). Dessa forma, para as medidas elétricas realizadas neste trabalho, foi utilizado uma ponte *LCR Hioki 3532-50* agregada juntamente a um forno acoplado a um controlador de temperatura *Flyever FE50-RP.* Os valores da permissividade dielétrica real e imaginária foram obtidos através de valores de admitância complexa de cada amostra

coletadas com a ponte LCR. Para mais detalhes sobre o procedimento, pode ser consultada a referência (GUERRA, 2008). As medidas foram realizadas em um amplo intervalo de frequências e temperaturas de 100 Hz–1 MHz e 50–500 °C, respectivamente, para todas as amostras.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados de DRX, espectroscopia Raman, Microscopia Eletrônica de Varredura e resposta dielétrica com o intuito de analisar as propriedades estruturais, microestruturais e dielétricas do sistema BNT dopado com $BaTiO_3$. Seguidamente, foram realizados os refinamentos dos padrões de difração pelo método de Rietveld e as propriedades microestruturais foram analisadas pelo método de Williamson-Hall. As propriedades vibracionais foram estudadas a partir dos espectros Raman, utilizando um modelo teórico para determinar o número de onda dos modos vibracionais. Posteriormente, foram analisadas as propriedades dielétricas no intuito de investigar as características da transição de fases nas composições estudadas. Os resultados, em todos os casos, são discutidos considerando a influência da concentração do titanato de bário no $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$.

4.1 PROPRIEDADES ESTRUTURAIS

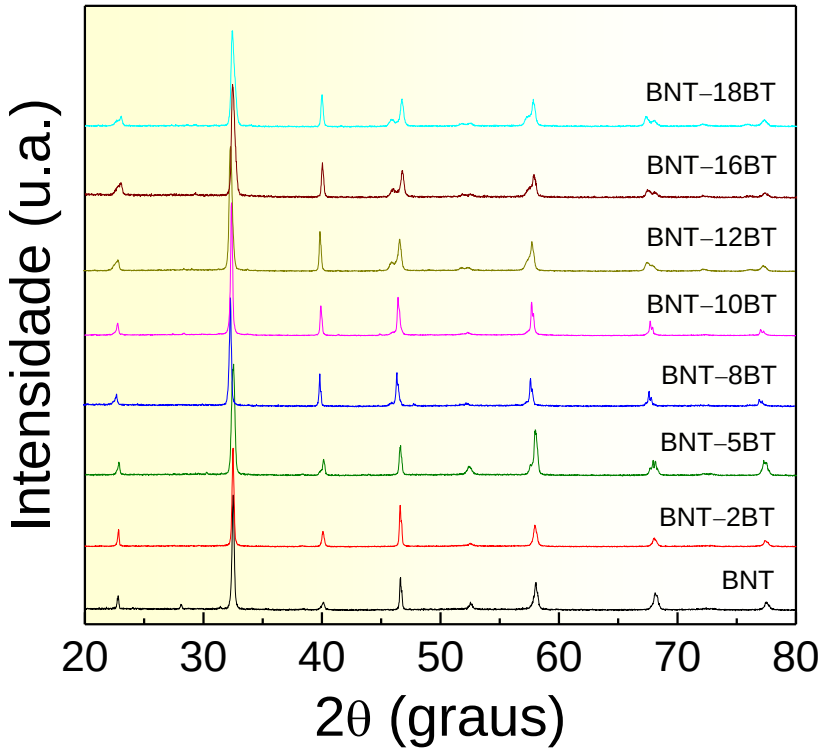
4.1.1 Difração de Raios-X

- **Refinamento Estrutural pelo Método de Rietveld**

A Figura 4.1 mostra os padrões de difração de raios-X obtidos à temperatura ambiente nos pós cerâmicos para as composições de BNT–xBT sinterizadas. Para todas as composições foi confirmada a formação da fase perovskita, com indícios de fases secundárias apenas para a amostra pura de $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$, que não tendem a afetar as propriedades físicas de interesse no material analisado. Comparando os resultados experimentais obtidos para todas as amostras com o padrão teórico extraído da base de dados "*Inorganic Crystal Structure Database*" (ICSD pela sua sigla em inglês) (ICSD, 2014), pode-se confirmar a formação da estrutura perovskita com

diferentes tipos de simetria conforme aumenta a concentração do $BaTiO_3$, sugerindo que a modificação do sistema $Bi_{0,5}Na_{0,5}TiO_3$ com os íons de Ba^{2+} tem efeitos notáveis na estrutura (simetria) da fase perovskita.

Figura 4.1 - Padrões de difração de raios-X experimentais obtidos à temperatura ambiente nos pós cerâmicos para as composições de BNT–xBT sinterizadas.



Fonte: Própria autora.

A análise qualitativa mostrou que as composições BNT e BNT–2BT cristalizam em uma estrutura romboédrica com grupo espacial R3*c* (ICSD–154046); já para a amostra BNT–5BT foi possível determinar uma coexistência das fases romboédrica com grupo espacial R3*c* (ICSD–154046) e tetragonal com grupo espacial P4*bm* (ICSD–189275); ou seja, foi confirmada a presença de um contorno de fases morfotrópico no sistema BNT–*x*BT. A análise para a cerâmica BNT–8BT revelou a formação da fase cristalina com simetria tetragonal de grupo espacial P4*bm* (ICSD–189275). Para a cerâmica modificada com 10 at% de $BaTiO_3$ (amostra BNT–10BT), foi também confirmada a presença de um contorno de fase morfotrópico, revelando a coexistência de duas fases com simetria tetragonal com grupos espaciais P4*mm* (ICSD–67519) e P4*bm* (ICSD–189275) para este material. Para as composições com as porcentagens mais elevadas de dopagem (≥ 12 at%), incluindo os sistemas BNT–

12BT, BNT–16BT e BNT–18BT, foram verificadas a formação de uma estrutura cristalina monofásica com simetria tetragonal de grupo espacial P4*mm* (ICSD–67519). A Tabela 4 resume as atribuições de fases reveladas pela análise qualitativa dos padrões de DRX, conforme foi descrito acima.

Tabela 4 - Simetria das fases detectadas pelos padrões de DRX para o sistema BNT–*x*BT estudado (Romboédrica: Rombo e Tetragonal: Tetra). GE refere-se ao grupo espacial de cada fase.

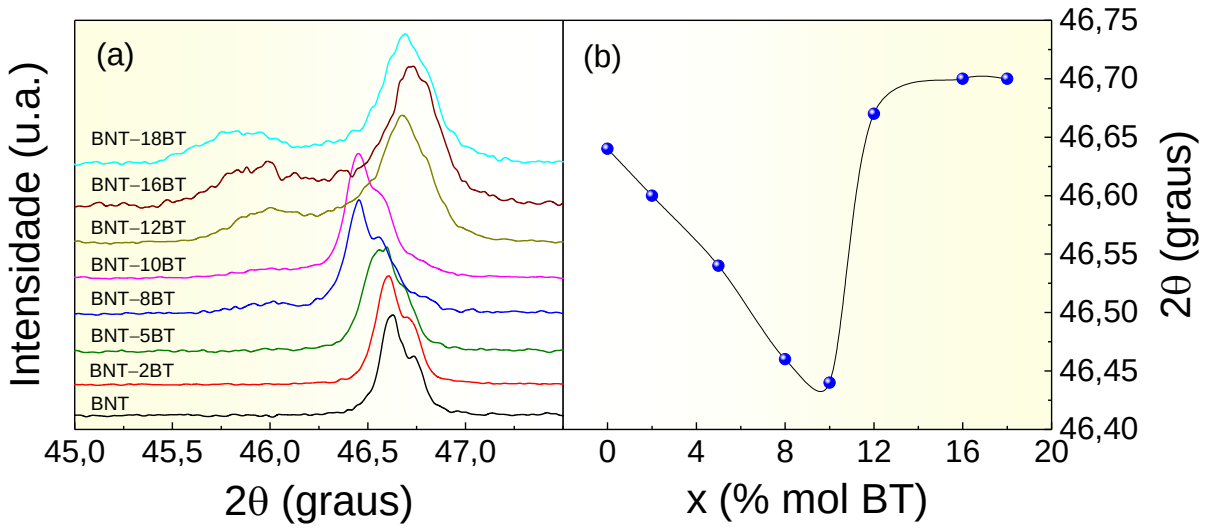
Composições	**Simetria da fase/GE**	**No. ICSD**
BNT	Rombo / R3*c*	154046
BNT–2BT	Rombo / R3*c*	154046
BNT–5BT	Rombo / R3*c* e Tetra / P4*bm*	$[154046]_R$ e $[189275]_T$
BNT–8BT	Tetra / P4*bm*	189275
BNT–10BT	Tetra / P4*bm* e P4*mm*	$[189275]_T$ e $[67519]_{T1}$
BNT–12BT	Tetra / P4*mm*	67519
BNT–16BT	Tetra / P4*mm*	67519
BNT–18BT	Tetra / P4*mm*	67519

Fonte: Própria autora.

A partir dos resultados obtidos, percebe-se que, com o aumento da concentração do BT, não são aparentemente observadas alterações significativas nas propriedades estruturais das cerâmicas de BNT–*x*BT estudadas (Figura 4.1). No entanto, para melhor examinar as suas propriedades, os padrões de DRX foram expandidos para 2θ na região de 45–47º e os resultados são mostrados na Figura 4.2a. Uma análise detalhada das composições entre a amostra BNT pura e a composição BNT–10BT revela uma mudança da reflexão para valores mais baixos do ângulo 2θ com aumento da concentração do titanato de bário (Figura 4.2b), sugerindo uma expansão no volume da célula unitária para estas composições. Por outro lado, para as cerâmicas BNT–12BT, BNT–16BT e BNT–18BT se observa um aumento da posição do pico em relação à amostra com *x* = 12 at% (Figura 4.2b), sugerindo uma

contração da célula unitária ABO_3 para estas composições à medida que o conteúdo do dopante BT aumenta desde *x* = 12 at% até 18 at%.

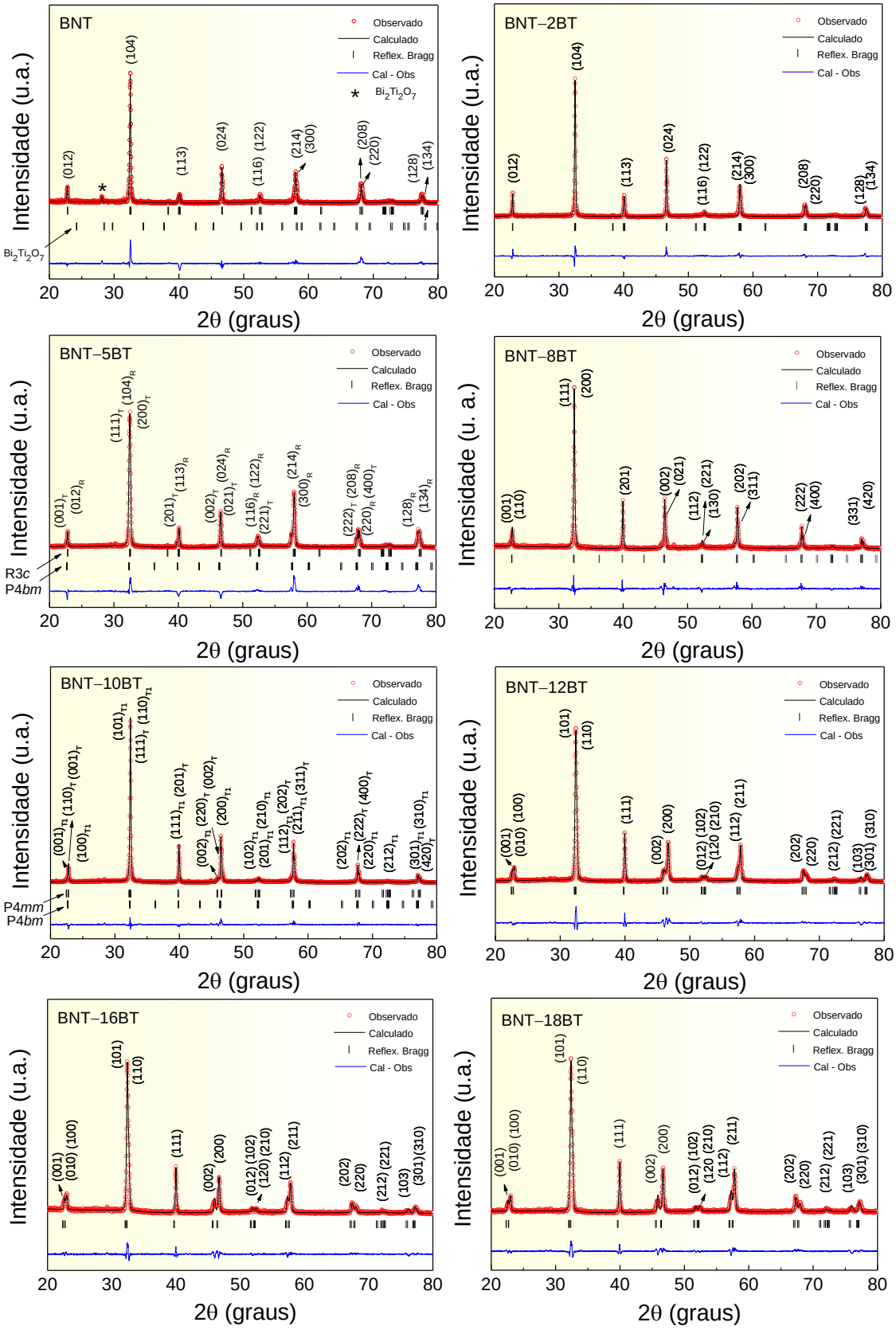
Figura 4.2 - Padrões de difração de raios-X expandidos na região de 2θ entre 45º e 47º para as cerâmicas de BNT–*x*BT estudadas (a), e a dependência da posição da reflexão com a composição (b).



Fonte: Própria autora.

A fim de obter informações mais detalhadas relacionadas às propriedades estruturais das amostras em estudo, foi feito o refinamento estrutural nos padrões de difração obtidos experimentalmente pelo método de Rietveld, através do programa GSAS (LARSON, 2004). A Figura 4.3 apresenta o refinamento realizado dos perfis de DRX para todas as composições estudadas. Os dados experimentais são representados por símbolos (círculos vermelhos) e o padrão calculado por uma linha sólida. As reflexões de Bragg, calculadas para todas as fases, são indicadas abaixo de cada padrão com linhas verticais. A diferença entre o padrão experimental e o calculado ($I_{cal} - I_{obs}$) é também indicada na parte inferior da figura com uma linha sólida azul. Os dados estruturais iniciais para o cálculo do padrão foram retirados da ICSD (ICSD, 2014). As reflexões identificadas com os subíndices T, T1 e R correspondem às fases tetragonal (P4*bm*), tetragonal (P4*mm*) e romboédrica (R3*c*), respectivamente.

Figura 4.3 - Padrão de difração de raios-X das cerâmicas de BNT-*x*BT estudadas junto com o perfil de ajuste pelo método de Rietveld.



Fonte: Própria autora.

Na Tabela 5 são apresentados os valores dos parâmetros da célula unitária (*a*, *b*, *c* e volume *V*) obtidos após o refinamento, bem como os parâmetros de ajuste R_p, R_{wp} e χ^2 (TOBBY, 2006). O valor "idealmente" esperado para o parâmetro χ^2 é a unidade (1). No entanto, de um ponto de vista experimental, os sistemas estudados caracterizam-se pela presença de defeitos químicos e estruturais que afetam os perfis de difração de raios-X e a sua influência reflete-se nos valores deste parâmetro de ajuste. No entanto, os valores obtidos para χ^2 (como mostra a Tabela 5) estão na ordem dos valores reportados na literatura (TOBBY, 2006). Por outro lado, os resultados obtidos nas amostras estudadas revelam um bom ajuste entre os dados experimentais e o padrão calculado (Figura 4.3), o que corrobora a boa qualidade do processo de refinamento realizado. Deve-se também notar que os padrões de difração foram medidos com boas estatísticas.

Tabela 5 - Parâmetros da célula unitária (*a*, *b*, *c* e volume *V*), porcentagem das fases (%) e parâmetros de ajuste (R_p, R_{wp} e χ^2), obtidos após o refinamento, para as cerâmicas de BNT–*x*BT estudadas.

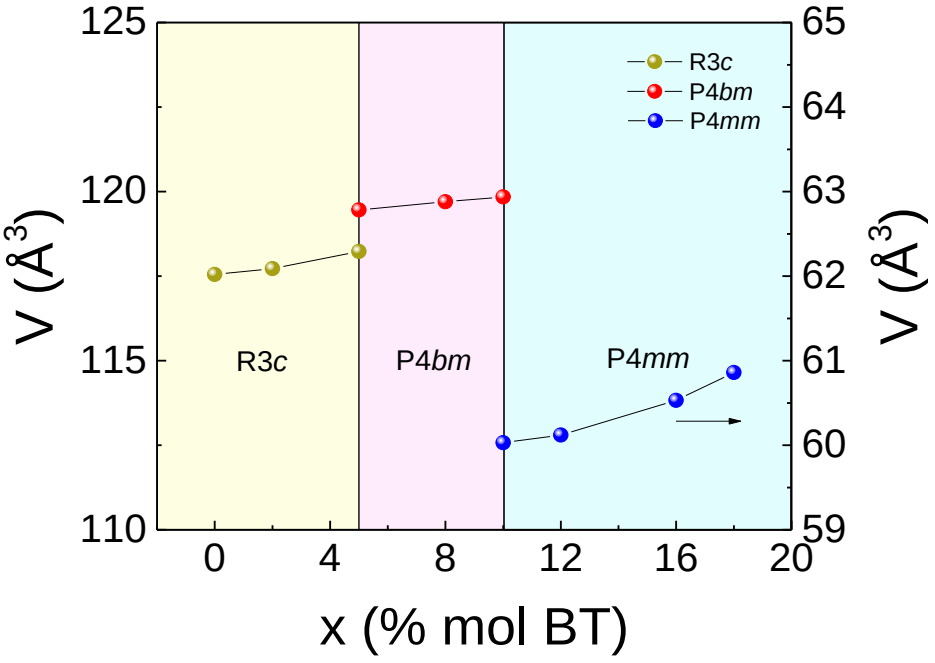
Composição	**GE**	**Parâmetros estruturais**			**Parâmetros do refinamento**		
		***a* e *c* (Å)**	**$\alpha = \beta = \gamma$ (º)**	***V* (Å³)**	**R_{wp} (%)**	**R_p (%)**	**χ^2**
BNT	**R3*c***	*a* = 5,506(7)	59,80(5)	117,55(5)	20,8	15,5	2,6
BNT–2BT		*a* = 5,506(9)	59,86(6)	117,72(7)	16,1	12,8	2,1
BNT–5BT	**R3*c***	*a* = 5,521(6)	59,70(3)	118,23(3)	20,7	15,3	4,3
	P4*bm*	*a* = 5,107(4) *c* = 5,039(8)	90	119,46(7)			
BNT–8BT	**P4*bm***	*a* = 5,529(9) *c* = 3,914(4)	90	119,70(2)	14,1	10,6	1,9
BNT–10BT	**P4*bm***	*a* = 5,531(7) *c* = 3,916(4)	90	119,84(1)	8,9	6,9	1,9
	P4*mm*	*a* = 3,898(6) *c* = 3,949(6)	90	60,03(1)			
BNT–12BT	**P4*mm***	*a* = 3,902(1) *c* = 3,948(9)	90	60,12(7)	12,3	9,2	3,5
BNT–16BT	**P4*mm***	*a* = 3,907(7) c = 3,964(5)	90	60,53(9)	13,9	10,7	1,7
BNT–18BT	**P4*mm***	*a* = 3,912(6) *c* = 3,976(1)	90	60,86(7)	13,1	10,1	2,0

Fonte: Própria autora.

A partir dos resultados apresentados na Tabela 5, pode-se observar um leve aumento no volume da célula unitária para a fase romboédrica com a incorporação do BT na estrutura perovskita ABO_3. Este comportamento está em correspondência com a substituição arbitrária dos íons Na^+ ou Bi^{3+} (com raio iônico de 1,39 Å e 1,40 Å, respectivamente) pelo íon Ba^{2+} (com raio iônico de 1,61 Å) como elemento doador no sítio dodecaédrico (sítio *A*) da estrutura do sistema NBT–2BT (SHANNON, 1976; LIDE, 2004). A substituição por um íon maior favorece o aumento do volume da célula unitária, observada para manter a estabilidade estrutural, indicando assim a incorporação dos íons Ba^{2+} no sítio *A* da estrutura perovskita para a composição de BNT–2BT.

Para uma melhor visualização e interpretação dos resultados obtidos, a Figura 4.4 mostra a tendência do volume da célula unitária com a composição para todas as cerâmicas estudadas. Para as amostras com maior concentração do BT ($x \geq 10$ at%), para as quais foi identificada a presença de uma única fase com simetria tetragonal P4*mm*, pode ser observado um aumento de *V* na medida em que a concentração dos íons Ba^{2+} aumenta. Este resultado também está em correspondência com a substituição sucessiva dos íons de bário em sítios dodecaédricos da estrutura, substituindo cátions de menor tamanho (Bi^{3+} e Na^+) no sistema BNT–BT.

Figura 4.4 - Dependência do volume da célula unitária (*V*) com a composição (*x*) para as amostras de BNT–*x*BT estudadas.



Fonte: Própria autora.

Por outro lado, nas amostras onde a coexistência de fases foi revelada, pode-se observar que o volume da célula unitária para a fase tetragonal P4*bm* é sempre superior ao alcançado para as fases R3*c* (na amostra BNT–5BT) e P4*mm* (na amostra BNT–10BT), sendo maior esta diferença na composição com *x* = 10 at%. Esse resultado deve-se ao fato de que o número da fórmula unitária (Z) é diferente nos três grupos espaciais envolvidos, dependendo da simetria das fases. Por exemplo, para a amostra com GE P4*bm*, são necessárias 2 células unitárias (Z = 2) para a descrição das propriedades do material; enquanto para a fase com GE P4*mm*, o número da fórmula unitária é 1 (Z = 1). Desta forma, espera-se que o valor do volume seja maior para a célula com GE P4*bm* na cerâmica de BNT–10BT. Nas próximas seções, serão também analisadas e discutidas as propriedades estruturais pelos resultados dos espectros Raman, as quais confirmarão a coexistência de fases em tais composições.

- **Microdeformação e Tamanho Médio do Domínio Coerente**

Para complementar a análise estrutural realizada a partir das medidas de DRX em função do conteúdo de bário, o estudo microestrutural será abordado a seguir baseado na análise dos perfis de difração pelo método de Williamson-Hall (WH).

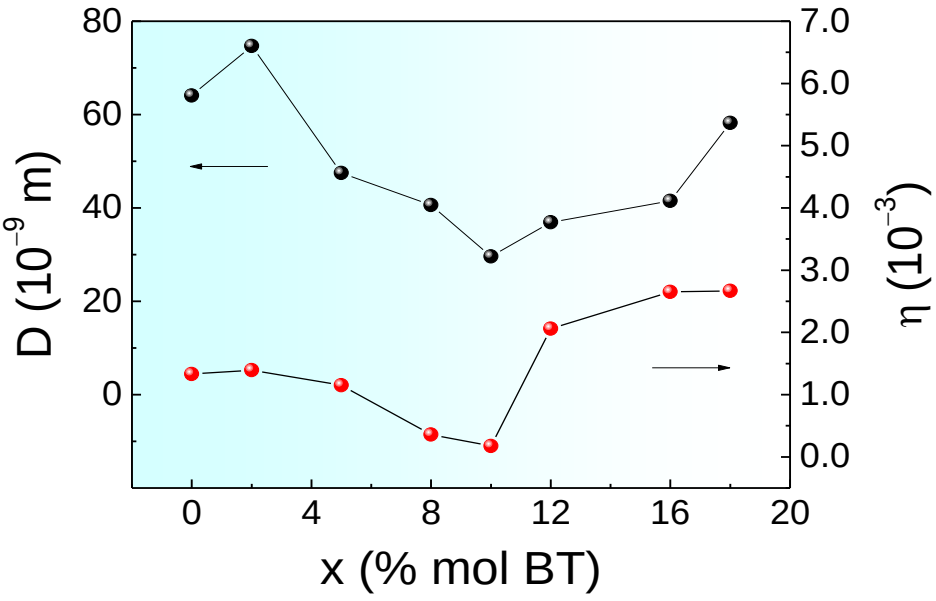
Procedendo com a metodologia descrita na seção 3.2.3, foram calculados o tamanho médio do domínio coerente (*D*) bem como a microdeformação (*η*) para todas as composições estudadas, e o resultado é mostrado na Figura 4.5 em função da concentração do BT usado como dopante. Pode-se observar que, ambos os parâmetros *D* e *η* obtidos para as cerâmicas estudadas diminui com o aumento da concentração dos íons Ba^{2+} até *x* = 10 at%.

A evolução de *η* com o aumento da dopagem de BT pode ser explicada com relação à variação da concentração de defeitos na estrutura. Devido ao excesso/ defeito de cargas positivas introduzidas pelo íon Ba^{2+}, vacâncias positivas/ negativas são criadas na estrutura cristalina para compensar a neutralidade da carga no material, dependendo do íon hospedeiro que é substituído no sítio *A* da estrutura perovskita. Se o íon Na^{+} for substituído pelo elemento Ba^{2+}, são criadas vacâncias catiônicas (V'_{Na} ou V''''_{Ti}). Por outro lado, note-se que a substituição de Bi^{3+} pelos íons de Ba^{2+} induz a formação de vacâncias de oxigênio (simples e/ ou duplamente ionizadas). Desta forma, tanto a criação de vacâncias catiônicas quanto de oxigênio

poderiam ser as possíveis causas da variação das microdeformações com o aumento da concentração de BT nas amostras de BNT–BT estudadas.

Se levarmos em consideração que todas as cerâmicas foram obtidas nas mesmas condições experimentais de temperatura e tempo de síntese, podemos inferir que a variação do parâmetro η é influenciada principalmente pela criação de vacâncias como consequência da dopagem com íons Ba^{2+}. O decréscimo das microdeformações, desde a composição BNT até a amostra BNT–10BT, sugere que o aumento da concentração do BT favorece a diminuição da concentração de defeitos por vacâncias de oxigênio na estrutura. Este resultado sugere que para essas composições (x ≤ 10 at%) os íons de Ba^{2+} estão substituindo principalmente ao cátion hospedeiro de Na^{+} no sítio dodecaédrico da estrutura perovskita ABO_3. Por outro lado, seguindo esta ideia, o aumento da microdeformação para as cerâmicas com x > 10 at% é um indicativo de um aumento da concentração de defeitos de oxigênio na estrutura, contrário ao comportamento observado anteriormente. Este resultado sugere que para as composições com maior concentração de dopagem do BT (x = 12, 16 e 18 at%) o íon de Ba^{2+} substitui maioritariamente aos íons de Bi^{3+}.

Figura 4.5 - Comportamento do tamanho médio do domínio coerente (*D*) e da micro-deformação (η) em função da concentração de dopante para as amostras de BNT–*x*BT estudadas, obtidas a partir da análise de Williamson-Hall (Equação 3.12).



Fonte: Própria autora.

A magnitude de *D* caracteriza as dimensões da região que produz um espalhamento coerente dos raios-X. Ou seja, magnitude de *D* representa a extensão dos domínios coerentes em que a periodicidade da distribuição atômica é preservada. Em termos cristalográficos, o tamanho do cristalito (ou domínio coerente) é o volume do cristal no qual é possível aplicar a operação de simetria translacional. A coerência em um cristal pode ser interrompida pela presença de defeitos em materiais reais, tais como: vacâncias (criadas dentro do grão), defeitos planares, discordâncias, contornos de grão e inclusão de fases secundárias. Neste sentido, a diminuição do tamanho do domínio coerente, observado na Figura 4.5 abaixo de x = 10 at%, sugere que tem uma grande influência pela contribuição de defeitos intraganulares (dentro do grão) conforme aumenta o conteúdo do bário, podendo ser deformações internas ou defeitos estruturais sendo associado com a contribuição de mistura de fases na amostra. Então, para composições com conteúdo de BT acima de 10 at% sugere-se uma menor contribuição dos defeitos no interior dos grãos, o que provoca um aumento no tamanho do domínio coerente.

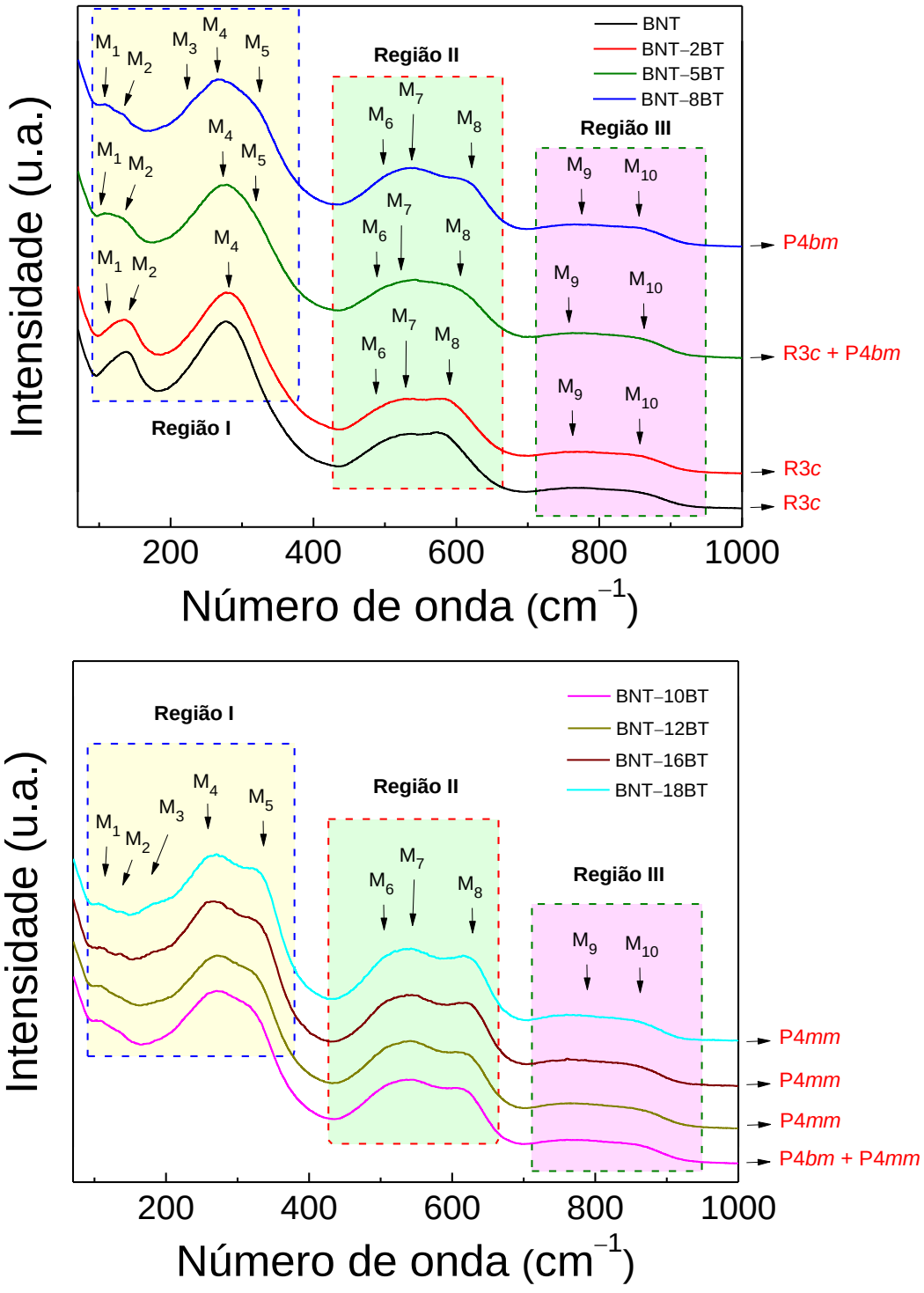
4.1.2 Espectroscopia Raman

Outra técnica utilizada para estudar as propriedades estruturais, utilizada como complemento à DRX, foi a espectroscopia Raman. Essas medidas foram feitas para avaliar a evolução da estrutura cristalina e estudar a influência da concentração dos íons Ba^{2+} nos espectros dos modos de vibração para as cerâmicas de BNT–xBT estudadas.

A Figura 4.6 mostra os espectros Raman, obtidos à temperatura ambiente, para as composições analisadas. A partir desses resultados foi possível observar 8 modos Raman ativos para o sistema de BNT no intervalo analisado, e o resultado é consistente com trabalhos anteriores reportados na literatura (MCQUADE, 2016; ROUT, 2013; GARG, 2013; PAL, 2015) sendo atribuído à fase romboédrica R3*c* (em concordância com o resultado do refinamento do padrão de DRX), para a qual é esperado um total de 13 modos Raman (Γ_{Raman} = 7A1 + 6E [KREISEL, 2001]). O espectro para este sistema se distingue pela presença de bandas largas e pela divisão dos picos na região entre 200 e 700 cm^{-1}. Esse alargamento nas bandas Raman foi anteriormente atribuído à desordem composicional no sítio *A* da estrutura perovskita,

devido à coexistência de diferentes elementos (Bi, Na e Ba) no sítio dodecaédrico, bem como à sobreposição dos modos Raman (PAL, 2015; KREISEL, 2000).

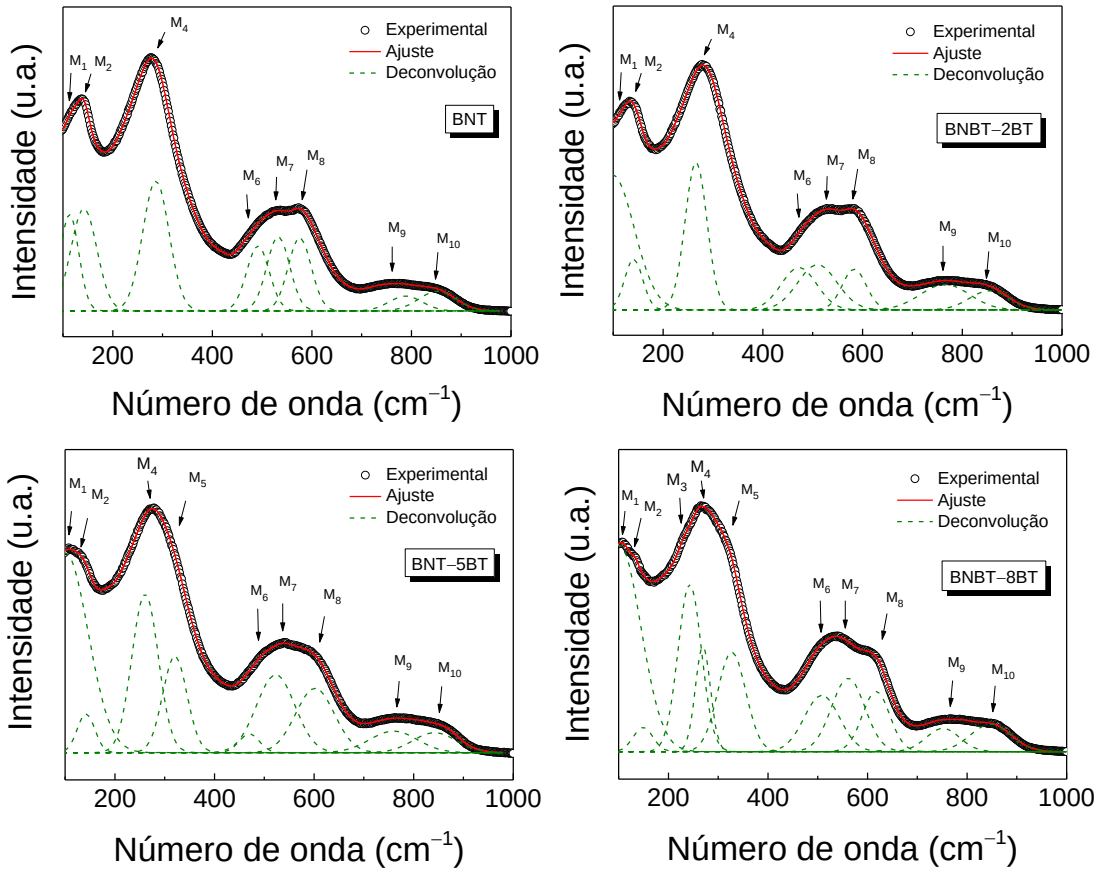
Figura 4.6 - Espectros Raman obtidos à temperatura ambiente para as amostras de BNT–*x*BT estudadas. As regiões coloridas referem-se às regiões de baixos (I) intermediários (II) e altos (III) valores de números de onda.

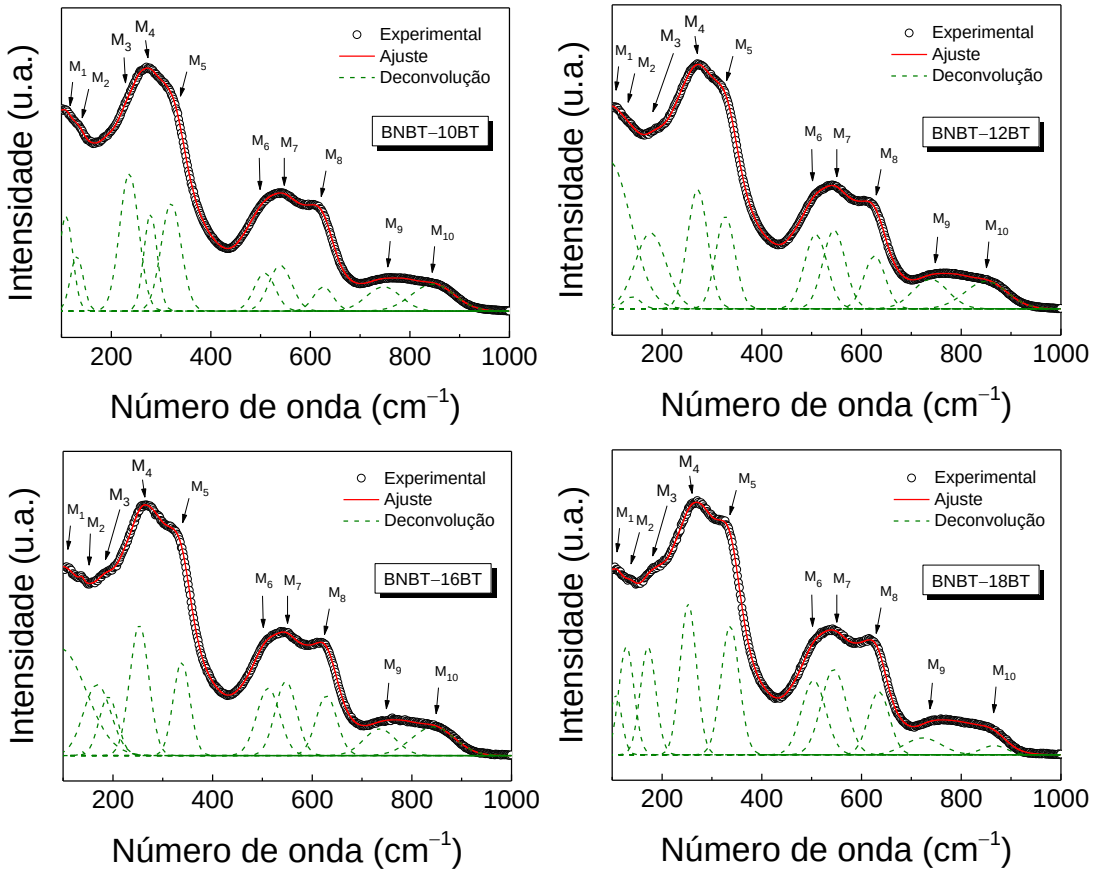


Fonte: Própria autora.

Os resultados apresentados na Figura 4.6 revelam uma marcada modificação estrutural quando o íon Ba^{2+} é introduzido na estrutura perovskita. Além do deslocamento do número de onda, foi observada uma variação na intensidade dos modos Raman bem como a aparição de vibrações adicionais conforme aumenta o conteúdo do titanato de bário. Para analisar com mais detalhe a evolução dos modos vibracionais em função da composição, os espectros mostrados na Figura 4.6 foram ajustados utilizando um método previamente relatado na literatura baseado na análise da segunda e da terceira derivada do número de onda (BUIXADERAS, 2015). Uma descrição mais detalhada sobre o método, pode ser encontrada no trabalho deportado por Jesus (JESUS, 2021). A Figura 4.7 mostra os ajustes dos espectros Raman (linha vermelha sólida) e a deconvolução dos picos (linhas verdes tracejadas) para as amostras de BNT–*x*BT estudadas, levando em consideração os resultados obtidos pelo método de Buixaderas.

Figura 4.7 - Espectros Raman experimental (símbolos), ajustados (linhas vermelhas sólidas) e deconvolução dos picos (linhas verdes tracejadas) para as composições de BNT–*x*BT analisadas.





Fonte: Própria autora.

A posição dos picos para cada modo Raman ativo foi obtida após os ajustes para todas as amostras estudadas, e os resultados são apresentados na Tabela 6. A assignação das simetrias dos modos de vibração foi realizada de acordo com os resultados reportados na literatura à temperatura ambiente, considerando as fases romboédrica (R3*c*) e tetragonais (P4*bm* e P4*mm*) (VENKATESWARAN, 1998; DOBAL, 2001; NIRANJAN, 2013; ANTHONIAPPEN, 2015). Três regiões principais foram determinadas nos espectros Raman: (I) baixos números de onda, ≤ 400 cm^{-1}; (II) números de onda intermediários, 400–700 cm^{-1}; e (III) altos números de onda, ≥ 700 cm^{-1}. A região do espectro abaixo de 200 cm^{-1} tem sido associada na literatura com vibrações de estiramento da ligação A–O em perovskitas do tipo BNT (KREISEL, 2000), envolvendo cátions de Bi, Na e Ba nas composições estudadas. As bandas Raman entre 200 e 400 cm^{-1} estão relacionadas com as vibrações de estiramento da ligação Ti–O (PAL, 2015). As bandas observadas em frequências mais altas (maiores que 400 cm^{-1}) foram atribuídas a modos de alongamento relacionados ao octaedro de oxigênio (TiO_6), como uma superposição das bandas transversal óptica (TO) e longitudinal óptica (LO) de caráter A1 (SHI, 2014). A Tabela 6 também mostra

detalhadamente as atribuições dos modos vibracionais observados para todas as composições após o ajuste.

Tabela 6 - Número de onda (*k*) da posição das bandas de Raman e modos de vibração (MV) para as amostras de BNT–*x*BT estudadas. A designação das simetrias dos modos de vibração foi realizada de acordo com os resultados reportados na literatura à temperatura ambiente, considerando as fases romboédrica (R3*c*) e tetragonais (P4*bm* e P4*mm*).

Modos	***k* (cm^{-1})**		**MV**	***k* (cm^{-1})**	**MV**
	BNT	**BNT–2BT**	**R3*c***	**BNT–5BT**	**R3*c* + P4*bm***
M_1	114	111	$E(TO1)_R$	98	$E(TO1)_R$
M_2	139	139	$A_1(TO1)_R$	136	$A_1(TO1)_R$
M_3	–	–	–	–	$A_1(TO3)_R$
M_4	282	280	$A_1(TO4)_R$	274	$A_1(TO4)_R$
M_5	–	–	–	317	$E(LO2)_T$+B1
M_6	496	485	$A_1(LO7)_R$	496	$A_1(LO7)_R$
M_7	531	525	$E(TO8)_R$	537	$E(TO8)_R$
M_8	580	590	$A_1(TO8)_R$	607	$A_1(TO8)_T$
M_9	772	759	$A_1(LO8)_R$	760	$A_1(LO8)_R$
M_{10}	858	856	$A_1(LO9)_R$	861	$A_1(LO9)_R$

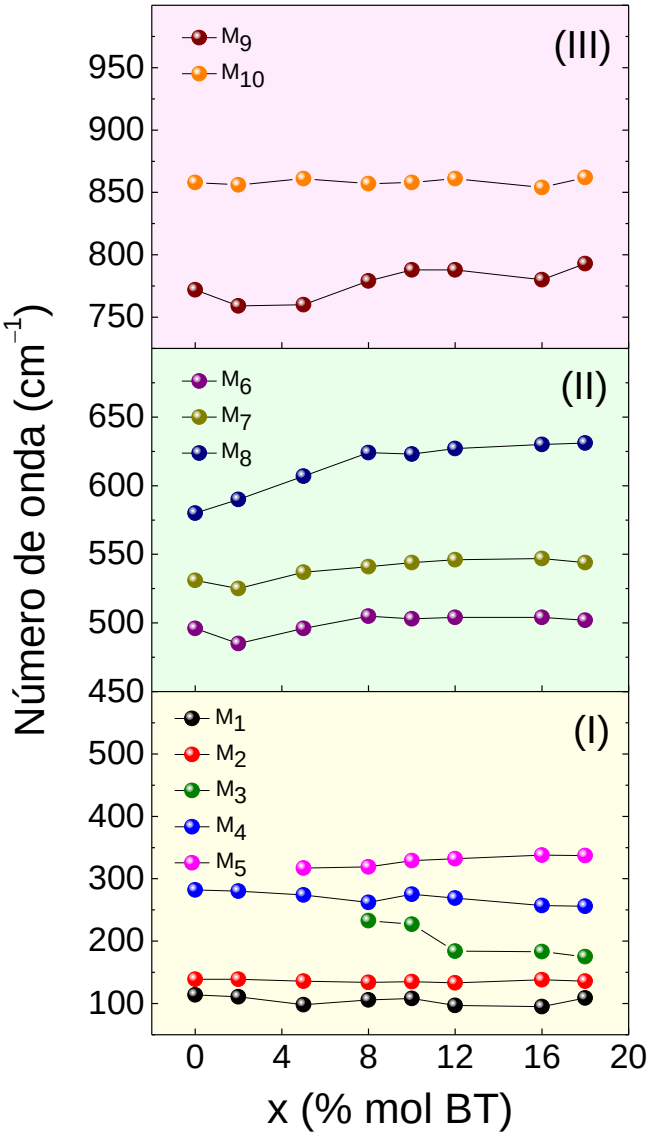
Modos	***k* (cm^{-1})**	**MV**	***k* (cm^{-1})**	**MV**
	BNT–8BT	**P4*bm***	**BNT–10BT**	**P4*bm* + P4*mm***
M_1	106	$E(TO1)_T$	108	$E(TO1)_T$
M_2	134	$A_1(TO1)_T$	135	$A_1(TO1)_T$
M_3	233	$A_1(LO1)_T$	227	$A_1(LO1)_T$
M_4	262	$A_1(TO2)_T$	275	$A_1(TO2)_T$
M_5	319	$E(LO2)_T$+B1	329	$E(LO2)_T$+B1
M_6	505	$E(TO4)_T$	503	$E(TO4)_T$
M_7	541	$A_1(TO3)_T$	544	$A_1(TO3)_T$
M_8	624	$A_1(TO8)_T$	623	$A_1(TO8)_T$
M_9	779	$A_1(LO3)_T$	788	$A_1(LO3)_T$
M_{10}	857	$E(LO3)_T$	858	$E(LO3)_T$

Modos	*k* (cm^{-1})			MV
	BNT–12BT	BNT–16BT	BNT–18BT	P4*mm*
M_1	97	95	109	$E(TO1)_T$
M_2	133	138	136	$A_1(TO1)_T$
M_3	184	183	175	$A_1(LO1)_T$
M_4	269	257	256	$A_1(TO2)_T$
M_5	332	338	337	$E(LO2)_T$+B1
M_6	504	504	502	$E(TO4)_T$
M_7	546	547	544	$A_1(TO3)_T$
M_8	627	630	631	$A_1(TO8)_T$
M_9	788	780	793	$A_1(LO3)_T$
M_{10}	861	854	862	$E(LO3)_T$

Fonte: VENKATESWARAN, 1998; KREISEL, 2000; KREISEL, 2001; DOBAL, 2001; NIRANJAN, 2013, ANTHONIAPPEN, 2015 e PAL, 2015.

Para uma melhor discussão dos resultados, os dados reportados na Tabela 6 para o número de onda são representados na Figura 4.8 em função da concentração do dopante, para os diferentes modos de vibração observados. A seguir, será discutida a evolução dos parâmetros extraídos dos espectros Raman (posição, largura e intensidade das bandas) em função da composição, levando em conta as três regiões espectrais (I), (II) e (III) definidas anteriormente na Figura 4.6.

Figura 4.8 - Dependência do número de onda com a composição (*x*) para os diferentes modos reportados na Tabela 6, para as composições de BNT–*x*BT estudadas.



Fonte: Própria autora.

Análise na região I (≤ 400 cm^{-1})

Duas das bandas Raman observadas estão localizadas para frequências inferiores a 200 cm^{-1} (identificadas como M_1 e M_2 na Figura 4.6). Como pode ser visto na Tabela 6, nenhum dos dois modos apresenta uma tendência em seu valor com a variação da concentração do titanato de bário, sendo a maior variação revelada para a banda M_1. Espera-se que o modo Raman relacionado à vibração da ligação Bi–O apareça nas frequências mais baixas (já que sua massa atômica é a maior entre todos

os íons que ocupam o sítio *A* da estrutura) (ROUT, 2013; SHI, 2014), e tem sido observado anteriormente, em torno de 75 cm^{-1}, em cerâmica de (0.94–*x*)$(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$–$_{0.06}BaTiO_3$–*x*$(Sr_{0.7}Bi_{0.2})TiO_3$ (NBT–BT–xSBT) (0 ≤ *x* ≤ 0,5) (SHI, 2014). Desta forma, o modo vibracional observado para as composições de BNT–*x*BT estudadas na região do espectro em torno de 95–114 cm^{-1} poderia estar associado à ligação Bi–O (modo M_1 na Tabela 6).

Por outro lado, investigações anteriores realizadas em cerâmicas de NBT–BT–*x*SBT associaram o modo observado em torno de 125 cm^{-1} às vibrações da ligação Na–O (SHI, 2014). Para as amostras estudadas, este modo foi observado em torno de 139 cm^{-1} (para as amostras BNT pura e BNT–2BT), identificado como A_1(TO1) (banda M_2 na Tabela 6) correspondente à fase romboédrica (R3*c*) (SINY, 2000; NIRANJAN, 2013; PAL, 2015). A tendência ilustrada na Figura 4.8 mostra uma pequena mudança para valores de frequência Raman mais baixos, desde 139 cm^{-1} para 133 cm^{-1} (Tabela 6), com o aumento da concentração do titanato de bário até *x* = 0.12 at%. Este resultado sugere um enfraquecimento da ligação Na–O para a amostra BNT–12BT em relação às outras composições modificadas com menor concentração de BT.

Na região do espectro para número de onda ≤ 200 cm^{-1}, não foi identificada uma terceira banda bem definida para nenhuma das amostras estudadas. No entanto, pode-se observar um alargamento da banda M_1, principalmente para composições com *x* ≥ 10 at%, o que pode estar relacionado a uma maior desordem estrutural da ligação A–O devido à incorporação de maior quantidade de íons Ba^{2+} na estrutura ABO_3 e/ou a sobreposição do modo associado à vibração da ligação Ba–O nesta região do espectro. A partir da análise dos espectros Raman, levando em consideração o comportamento dos modos de vibração com o aumento do dopante na região abaixo de 200 cm^{-1}, as mudanças mais significativas (por exemplo, deslocamento e alargamento da banda) são observadas para o modo E(TO1) (ver a Figura 4.6 e a Tabela 6) nas amostras com *x* ≥ 10at%. Conforme relatado previamente, este modo tem sido associado às vibrações da ligação Bi–O. Portanto, os resultados Raman obtidos sugerem uma substituição majoritária dos íons Bi^{3+} com menor raio iônico (1.40 Å) pelos íons Ba^{2+} de maior tamanho (1.61 Å) no sítio *A* da estrutura perovskita para as composições com maior concentração do dopante (*x* = 10, 12, 16 e 18 at%). Este resultado está em correspondência com os resultados de DRX mostrados anteriormente, e analisados a partir da dependência observada na micro-

deformação (a partir do método de W-H) em função da concentração do BT (Figura 4.5).

Na região do espectro para números de onda entre 200 e 400 cm^{-1} foram identificadas três bandas Raman (modos M_3 até M_5 na Tabela 6), as quais são associadas às vibrações de estiramento da ligação Ti–O conforme mencionado anteriormente. Os resultados revelam que o modo M_3 aparece para composições com $x \geq 8$ at%. Um deslocamento deste modo para frequências mais baixas, de 233 cm^{-1} (para a amostra BNT–8BT) até 175 cm^{-1}, é obtido com o aumento de x (Tabela 6), o que sugere um enfraquecimento da ligação Ti–O na medida em que a concentração do íon Ba^{2+} aumenta. Por outro lado, a banda adicional $E(LO2)_T+B_1$ observada em frequências mais altas nesta região (modo M_5 na Tabela 6) foi anteriormente associada à fase tetragonal em sistemas NBT–BT (SUCHANICZ, 2011; ANTHONIAPPEN, 2015; PAL, 2015; LAU, 2015), e foi identificada nos materiais estudados para o composições com $x \geq 5$ at%. Este resultado indica que as cerâmicas desde BNT–5BT até BNT–18BT possuem pelo menos uma fase com simetria tetragonal (P4*mm* ou P4*bm*) ou coexistência de ambas, confirmando assim a coexistência de fases para as amostras com $x = 5$ at% e $x = 10$ at% conforme discutido pelos resultados de DRX (Figura 4.3 e Tabela 5).

Análise na região II (400–700 cm^{-1})

Na região de 450–650 cm^{-1} são observadas duas bandas bem definidas, que mostram uma separação entre elas (49 cm^{-1} e 87 cm^{-1} para as amostras BNT e BNT–18BT, respectivamente) com o aumento da concentração do BT. A primeira banda observada à esquerda, para os valores de frequência mais baixos, mostra a sobreposição de dois modos que foram resolvidos pelo método de ajuste utilizado, e que foram identificados como M_6 e M_7 na Tabela 6 para todas as cerâmicas estudadas. Todas as composições exibem um modo adicional nesta região do espectro (identificado como $A_1(TO8)_T$ na Tabela 6), que também foi previamente associado na literatura com a fase tetragonal (SUCHANICZ, 2011; ANTHONIAPPEN, 2015; PAL, 2015; LAU, 2015).

Os resultados apresentados na Figura 4.8 revelam um notável aumento no número de onda da banda M_8, desde 580 cm^{-1} (para a amostra pura de BNT) até 631 cm^{-1} (para a composição de BNT–18BT), sugerindo o fortalecimento da ligação para

os modos de alongamento relacionados ao octaedro de oxigênio (TiO_6) conforme aumenta a concentração dos íons de Ba^{2+}. A largura e a intensidade deste modo mostram pouca variação com a concentração do dopante de BT (ver a Figura 4.6). Os modos M_6 e M_7 apresentaram tendência semelhante à observada para a banda M_8, revelando um aumento do número de onda com o aumento do BT desde a amostra com x = 2 at% até a composição BNT–18BT.

Análise na região III (≥ 700 cm^{-1})

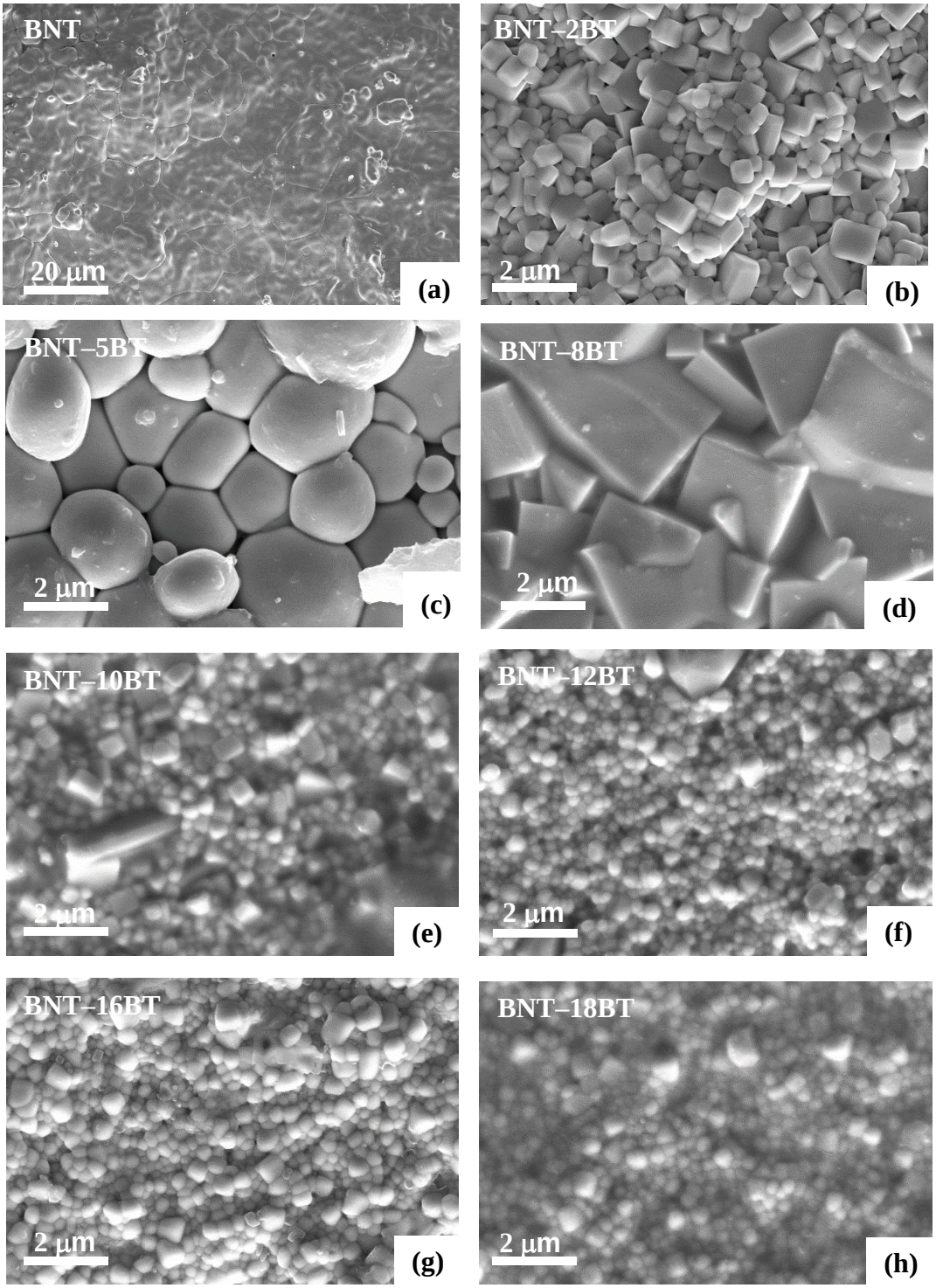
Por outro lado, o número de onda para os dois modos restantes, observados acima de 700 cm^{-1} (M_9 e M_{10} na Figura 4.8), não mostra uma tendência com o aumento de x, e foi previamente associado à presença de vacâncias de oxigênio (LIDJICI, 2015), que desempenha um papel importante em altas temperaturas promovendo mecanismos de condução que afetam significativamente as propriedades físicas do material. A maior variação no número de onda foi observada para o modo M_9, revelando uma diferença de 21 cm^{-1} entre as composições de BNT e BNT–18BT.

4.2 PROPRIEDADES MICROESTRUTURAIS

4.2.1 Microscopia eletrônica de varredura

Para realizar a caracterização microestrutural das amostras em estudo, as mesmas foram revestidas por uma camada de ouro depositada por Sputtering. Utilizando o software livre ImageJ foi possível determinar o tamanho médio dos grãos por meio das imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV). A Figura 4.9 apresenta micrografias de MEV das amostras de BNT–xBT analisadas. As propriedades microestruturais revelaram micrografias com baixa porosidade para todas as amostras bem como uma notável variação do tamanho médio do grão (ϕ) com o aumento do conteúdo do dopante, mostrando um aumento até a composição BNT–8BT e logo diminui para maiores concentrações de BT. Este resultado está fortemente atrelado às diferentes fases observadas para cada composição de acordo com os resultados obtidos das propriedades estruturais (DRX e ER), revelando o maior valor do tamanho de grão para a composição contendo apenas simetria tetragonal (P4*bm*).

Figura 4.9 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura, bem como as distribuições do tamanho de grão para as composições estudadas.



Fonte: Própria autora.

Os valores obtidos para o tamanho médio do grão são reportados na Tabela 7. Para melhor identificar a variação do tamanho médio do grão a distribuição dos mesmos foram obtidas usando o software ImageJ conforme mostrado na Figura 4.10. Vale ressaltar que as micrografias foram coletadas em diferentes escalas de ampliação devido ao tamanho de grão muito alto para a amostra BNT pura, a qual foi obtida em um aumento de 500x e para as demais amostras o aumento foi de 7000x. Nesse contexto, mesmo estando representado em diferentes escalas, os resultados revelam claramente uma diminuição no tamanho do grão de cerca de ~ 62,74 ± 23,83 μm, para a amostra BNT pura, até cerca de 2,63 ± 0,73 μm, para a composição BNT–2BT, observando que a inclusão de o teor de BT afetou fortemente as características microestruturais, em particular o tamanho médio do grão. Uma tendência semelhante na diminuição do tamanho do grão foi relatada para outros compostos à base de BNT (ZANNEN, 2012) e os resultados foram atribuídos ao fato de que os cátions usados para dopar o sistema BNT, poderiam atuar como inibidores no crescimento dos grãos.

Tabela 7 - Valores referentes ao tamanho médio dos grãos para cada amostras estudadas, considerando o método dos interceptos lineares.

Amostras	**ϕ (μm)**
BNT	62,74 ± 23,83
BNT–2BT	2,63 ± 0,73
BNT–5BT	7,02 ± 1,98
BNT–8BT	11,86 ± 5,03
BNT–10BT	1,63 ± 0,35
BNT–12BT	1,54 ± 0,29
BNT–16BT	1,26 ± 0,32
BNT–18BT	1,41 ± 0,32

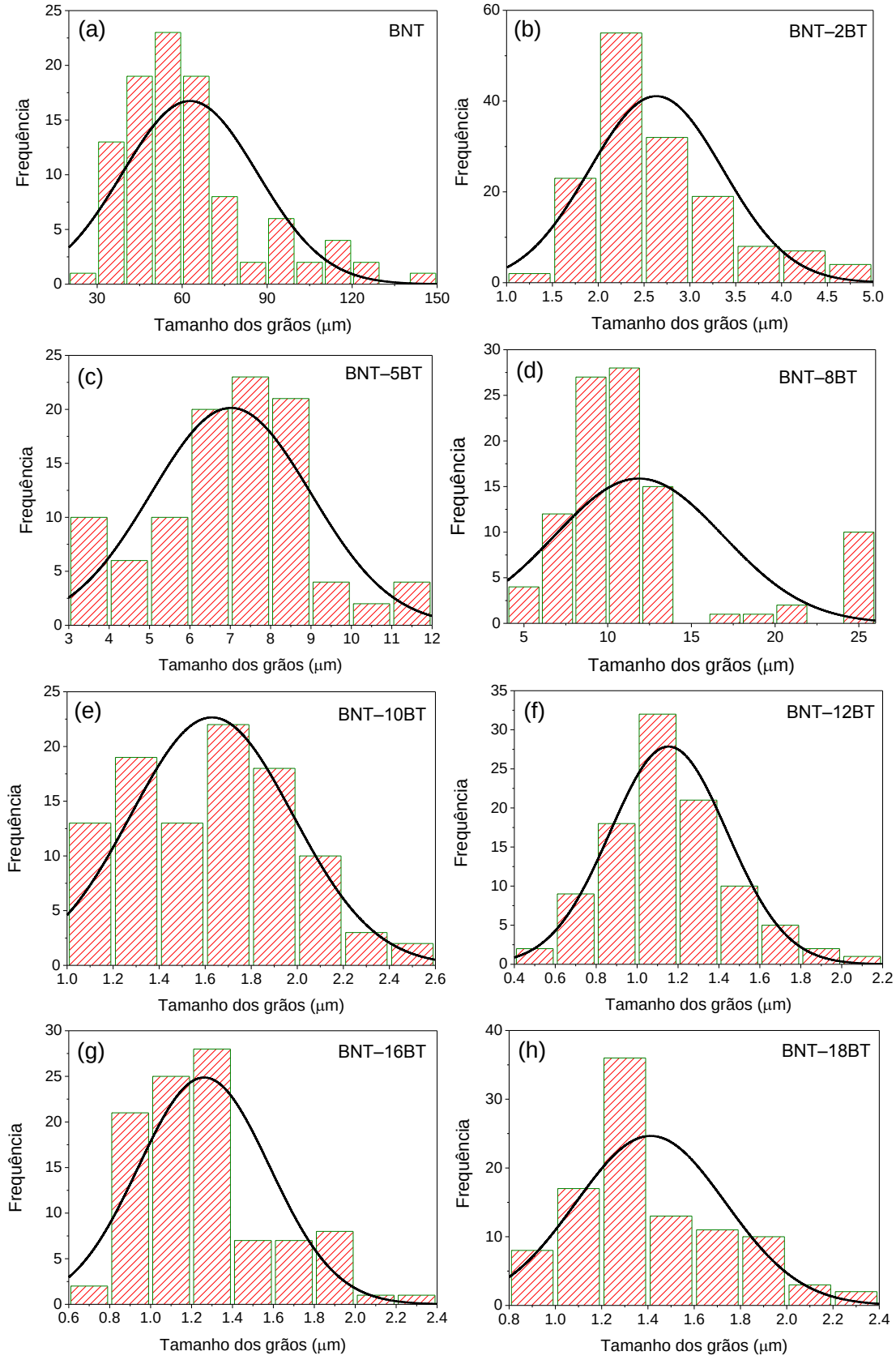
Fonte: Própria autora.

Por outro lado, podemos verificar um aumento nos valores do tamanho médio do grão para as amostras BNT–5BT e BNT–8BT, em relação a composição BNT–2BT. Observando com detalhe a micrografia da amostra BNT–8BT, a forma dos grãos não apresenta uma geometria esférica definida, e sim uma geometria mais retangular.

Além do mais, observa-se que a amostra BNT–10BT, além de representar grãos esféricos, também possuí grãos com geometria retangular, revelando uma mistura de morfologia. Segundo Zannen (ZANNEN, 2012) em seu estudo de dopagem no sistema BNT com Nd^{3+}, grãos retangulares foram observados para composições com simetria tetragonal, sem detalhar o grupo espacial. Desta forma, relacionando os resultados observados, podemos associar os grãos retangulares observados com a simetria tetragonal (P4*bm*). No caso particular da amostra BNB–5BT, que revelou coexistência das fases romboédrica (R3*c*) e tetragonal (P4*bm*), a quantidade referente à fase tetragonal (P4*bm*) pode não ser suficiente para promover a formação de grãos com geometria retangular.

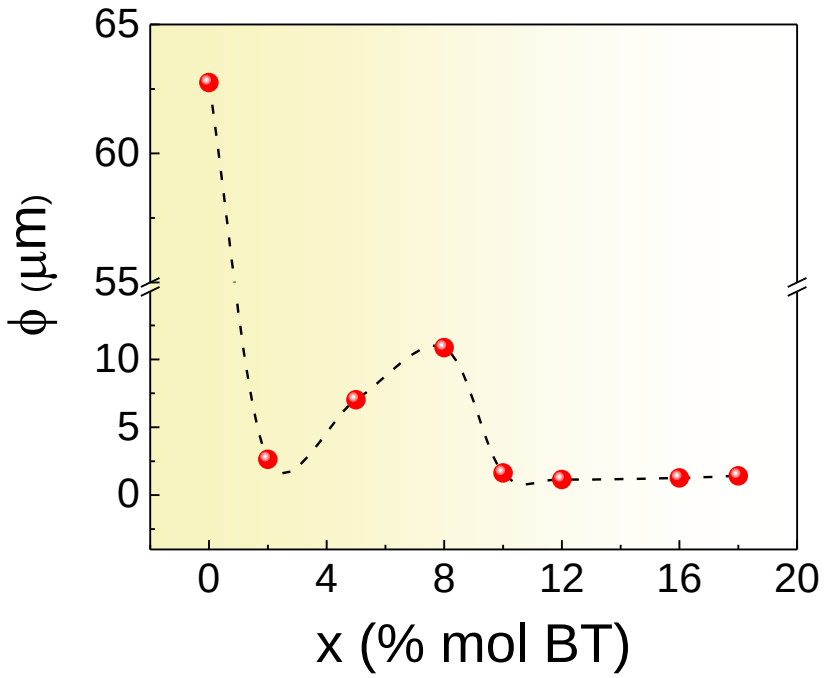
As composições BNT–10BT, BNT–12BT e BNT–16BT retornam a tendência da diminuição do tamanho de grão, podendo este comportamento ser atribuído ao fato de que o cátion Ba^{2+} em grandes concentrações poderia atuar como inibidor de crescimento dos grãos, característica esta que pode intensificar-se para altas concentrações do dopante. De fato, um possível mecanismo para a redução do tamanho de grão que tem se reportado na literatura está associado ao fato de que alguns cátions do sítio *A* fornecidos pela dopagem localizam-se nos contornos de grão, assim atuando como centros de fixação (ou ancoramento) para o movimento efetivo do contorno do grão durante o processo de sinterização das amostras. Como consequência, esse mecanismo inibe o processo de crescimento de grãos (MOYA, 2021). Outra explicação plausível é o fato do cátion Ba^{2+} com raio iônico maior do que um dos elementos localizados no sítio A (Na^{1+}) levar ao aumento da energia de deformação da célula unitária, que inibe o movimento dos contornos de grão das amostras dopadas em relação a amostra pura. Já o aumento do teor de BT reduz o teor de Bi^{3+} e Na^{+} na matriz do sistema BNT, o que leva a um aumento no tamanho de grão para baixas concentrações do dopante (CHEN, 2022), abaixo de BNT–8BT. Uma melhor visualização da tendência observada no tamanho médio do grão, em função da concentração do dopante, é apresentada na Figura 4.11.

Figura 4.10 - Distribuição do tamanho dos grãos para as amostras estudadas e obtidos pelo método dos interceptos lineares com ajuda do programa ImageJ.



Fonte: Própria autora.

Figura 4.11 - Dependência do tamanho dos grãos (ϕ) em função da concentração de x (% mol de BT).

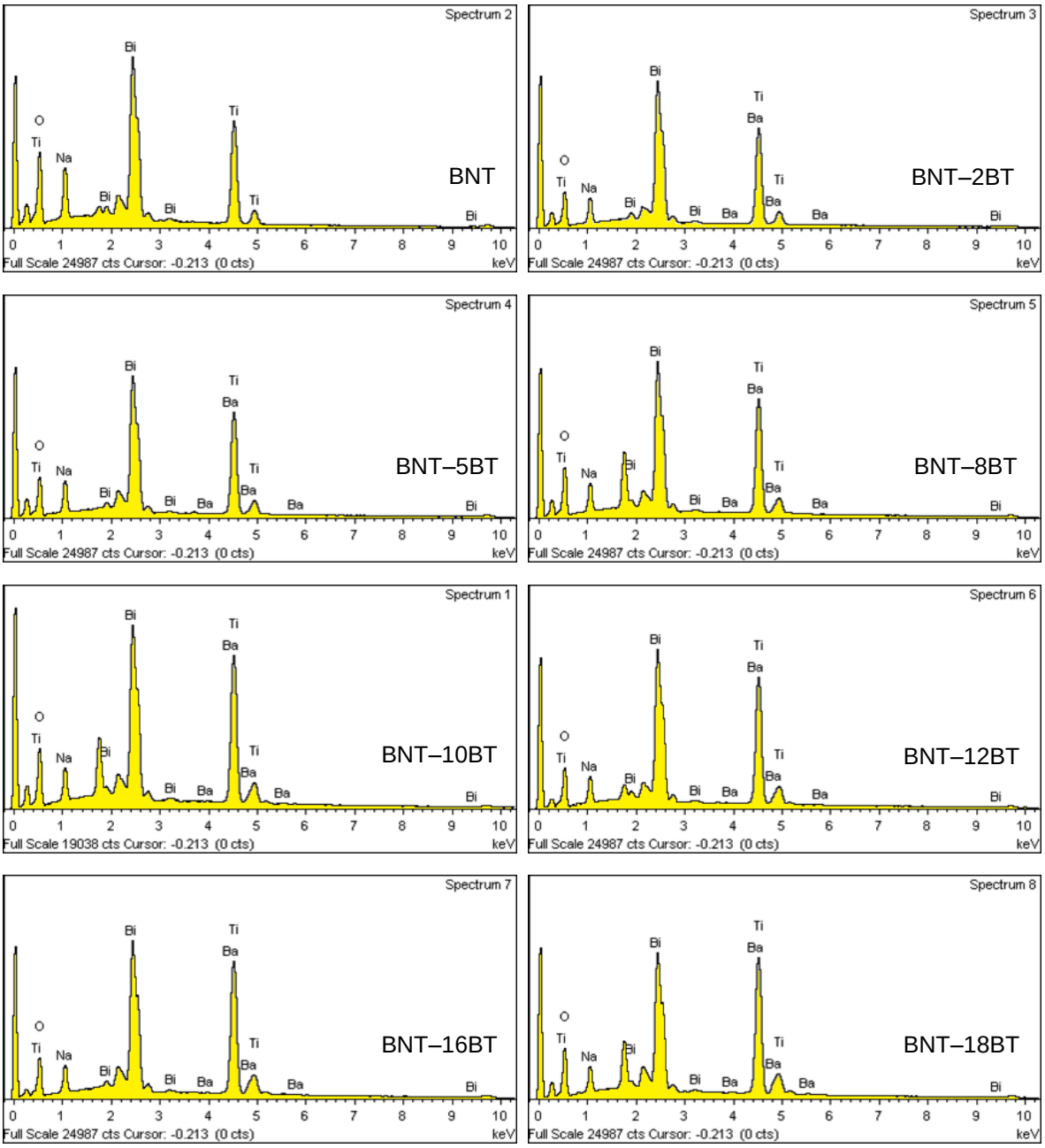


Fonte: Própria autora.

Por fim, a partir das micrografias obtidas, pode-se afirmar que há poucas regiões com presença de poros, confirmando assim a alto grau de densificação nas amostras sinterizadas. Do ponto de vista tecnológico, materiais altamente densificados com baixa porosidade são promissores para projetar componentes eletroeletrônicos de alto desempenho baseados em compostos isentos de chumbo, confirmando assim a qualidade das amostras estudadas para aplicações práticas.

A Figura 4.12, mostra os resultados obtidos da análise composicional a partir das medidas de espectroscopia de dispersão de raio-X (EDS), indicado para análise química de microestruturas, cujo procedimento é realizado simultaneamente com a técnica de MEV (no mesmo equipamento) e na mesma área onde foram obtidas as imagens de MEV, sendo assim possível estimar fases secundárias. Na Tabela 8 se reporta a comparação entre o valor teórico e o valor calculado através dos dados obtidos pela técnica de EDS para a quantidade em mol de cada íon presente nas amostras analisadas.

Figura 4.12 - Imagem de EDS obtido para as amostras BNT-xBT indicando a presença dos íons que compõem o sistema.



Fonte: Própria autora.

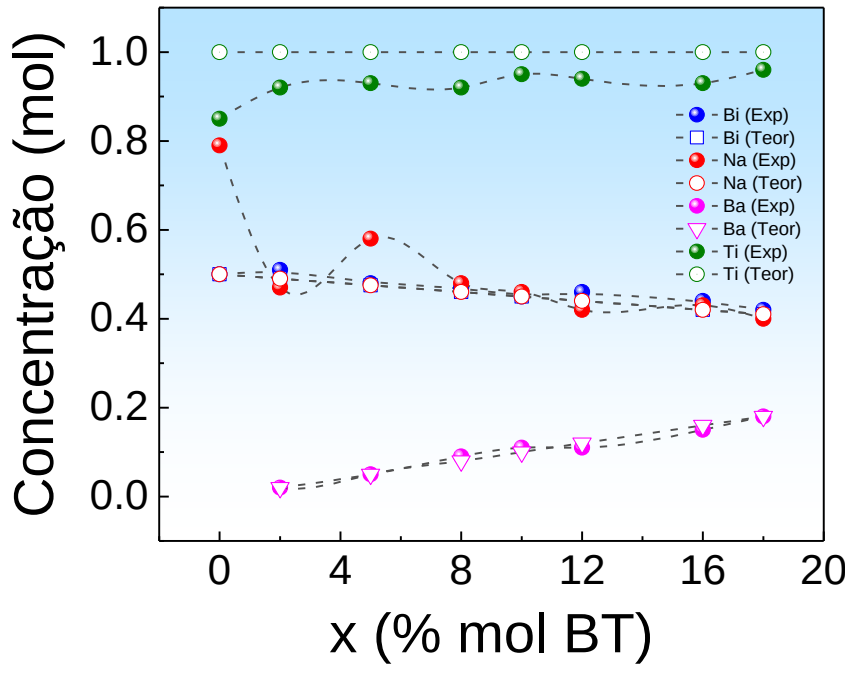
A Figura 4.13 mostra em formato de gráfico, os resultados da Tabela 8 para melhor visualização. Para todas as amostras estudadas os resultados confirmam a presença dos elementos químicos desejados (Bi, Ba, Na, Ti e O) e revelaram estequiometrias próximas da esperada (teórica) para cada composição.

Tabela 8 - Comparação entre o valor teórico e o valor calculado através dos dados obtidos pela técnica de EDS para a quantidade em mol de cada íon presente nas amostras. Valores calculados considerando os dados de “% em massa” obtido pela técnica de EDS.

Amostras	Elementos							
	Bi		Na		Ba		Ti	
	EDS (mol)	Teórico (mol)	EDS (mol)	Teórico (mol)	EDS (mol)	Teórico (mol)	EDS (mol)	Teórico (mol)
BNT	0,50	0,50	0,79	0,50	----	----	0,85	1,00
BNT–2BT	0,51	0,49	0,47	0,49	0,02	0,02	0,92	
BNT–5BT	0,48	0,475	0,58	0,475	0,05	0,05	0,93	
BNT–8BT	0,47	0,46	0,48	0,46	0,09	0,08	0,92	
BNT–10BT	0,45	0,45	0,46	0,45	0,11	0,10	0,95	
BNT–12BT	0,46	0,44	0,42	0,44	0,11	0,12	0,94	
BNT–16BT	0,44	0,42	0,43	0,42	0,15	0,16	0,93	
BNT–18BT	0,42	0,41	0,40	0,41	0,18	0,18	0,96	

Fonte: Própria autora.

Figura 4.13 - Dependência da concentração dos elementos hospedeiros (Bi, Na, Ba e Ti) com o conteúdo do dopante.



Fonte: Própria autora.

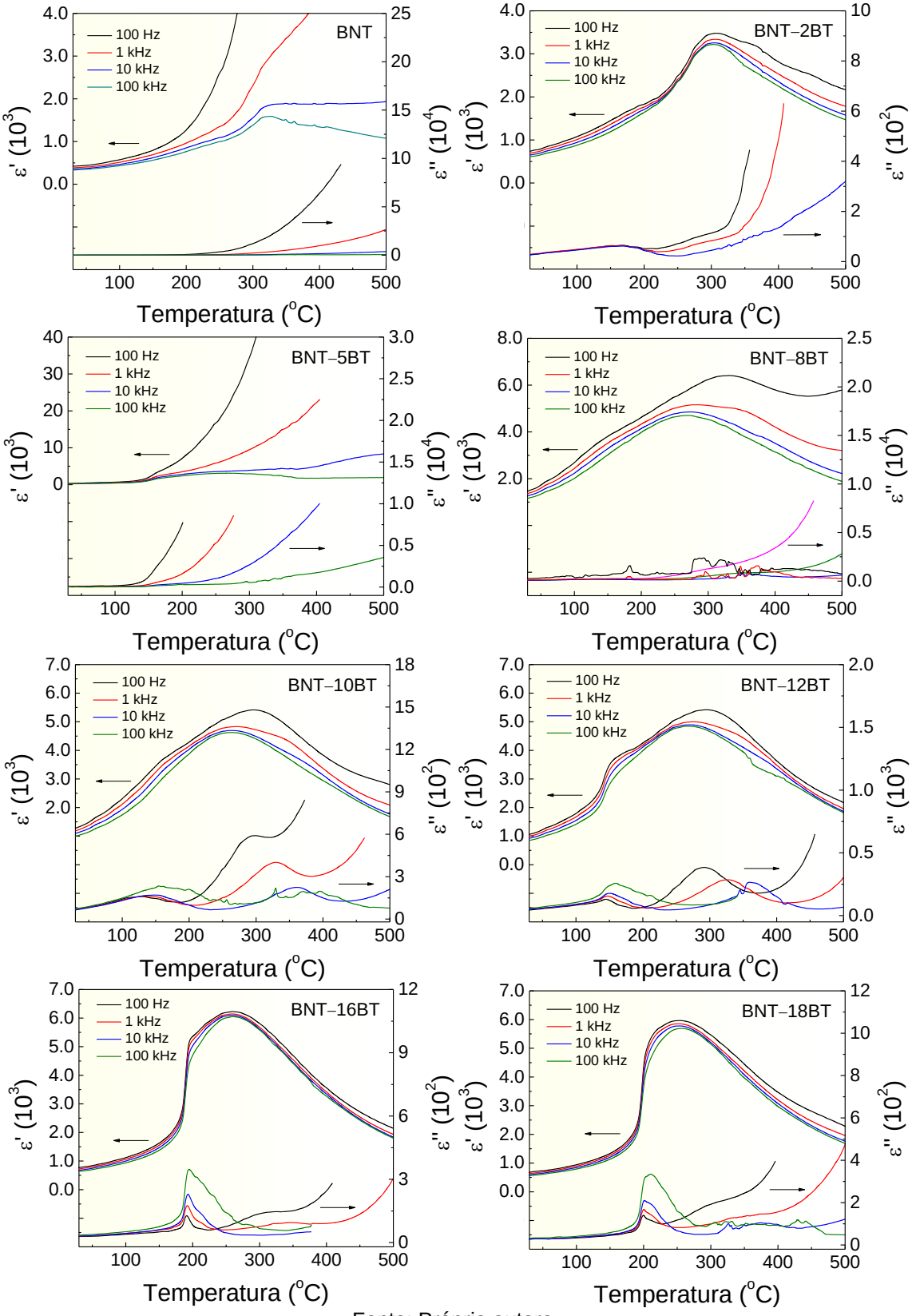
4.3 PROPRIEDADES DIELÉTRICAS

4.3.1 Análise da permissividade dielétrica com temperatura e frequência

Para estudar as características das transições de fases, as propriedades dielétricas foram analisadas em uma ampla faixa de temperaturas para diferentes valores da frequência (*f*) do campo elétrico aplicado. A Figura 4.14 mostra a dependência das componentes real (ε') e imaginária (ε'') da permissividade dielétrica com a temperatura das amostras de BNT–xBT analisadas, obtidas nas frequências de 1 kHz, 10 kHz e 100 kHz. Vale ressaltar que, embora o sistema de medida foi implementado para coletar os dados até uma frequência de 1MHz, as condições experimentais não permitiram obter os resultados até essa frequência máxima devido a que todas as amostras apresentaram muito ruído para frequências acima de 100 kHz.

Observa-se que à medida que aumenta a concentração do dopante BT ocorre uma tendência de diminuição na dispersão da permissividade dielétrica nas amostras, indicando, aparentemente, que o dopante está causando um maior ordenamento polar na estrutura cristalina do material, e assim, como identificado na sessão 4.1.1 e 4.1.2, a partir dos resultados de DRX e Raman, uma maior estabilidade do sistema para a simetria tetragonal (P4*mm*). A forte dispersão observada nas amostras BNT e BNT–5BT pode estar associada com a influência de efeitos condutivos provenientes de defeitos estruturais nestas composições (WANG, 2017). Por outro lado, a dispersão dielétrica observada nas amostras na região do primeiro pico (ou anomalia) de mais baixas temperaturas (identificada como T_d), o qual é mais evidente até a amostra BNT–12BT, parece ter características de um comportamento relaxor (GONZÁLEZ, 2019; BOKOV, 2020; CHEN, 2022). Pesquisadores têm relacionado a causa desse comportamento relaxor em materiais ferroelétricos à defeitos estruturais promovidos por nanoregiões polares distribuídas aleatoriamente; isto é, ocorre uma desordem no arranjo de diferentes íons que tendem a ocupar o mesmo sítio cristalográfico (BOKOV, 2020). Analisando a temperatura de transição de fases ferroelétrica-paraelétrica (ou temperatura de Curie, T_C), em materiais relaxores, essa temperatura não tem um valor bem definido, e sim, uma faixa de temperaturas, devido à difusividade da transição, que é nomeada como T_m (temperatura do máximo da permissividade dielétrica real).

Figura 4.14 - Dependência da permissividade dielétrica real (ε') e imaginária (ε'') com a temperatura, para diferentes frequências.



Fonte: Própria autora.

Alguns autores têm caracterizado essa dispersão observada em T_m como sendo uma transição de fases difusa entre as fases antiferroelétrica e a paraelétrica (PARIJA, 2012; SONG, 2010). Além disso, pode-se observar também na Figura 4.14, que para as regiões em altas temperaturas (acima do segundo pico), tanto ε' quanto ε'' possuem dependência com a frequência do campo elétrico aplicado para todas as cerâmicas estudadas.

Outra análise a ser considerada é o fato de ter obtido altos valores da permissividade dielétrica real para as amostras BNT e BNT–5BT. Este resultado é característico de sistemas que possuem uma elevada componente condutiva, revelando, assim, a existência de efeitos condutivos predominantes nestas composições. Percebe-se que tal comportamento condutivo também é observado através das curvas da componente imaginária, o qual está diretamente relacionada com as perdas dielétricas do material (LEYET, 2009). Pela Figura 4.14, observa-se que há uma tendência na diminuição da temperatura de transição de fases com o aumento da concentração do dopante favorecendo para uma maior simetria. Para uma melhor visualização deste fenômeno, na Tabela 9 são apresentados os valores de T_m e T_C aproximados para cada composição na frequência de 10 kHz. É importante salientar que para a amostra de BNT pura, o valor de T_m foi identificado apenas a partir da frequência 10 kHz.

Tabela 9 - Valores de T_d e T_m, à frequência de 10 kHz, para todas as composições estudadas.

Composição	**T_d (°C)**	**T_m (°C)**
BNT	-	330
BNT–2BT	176,6	304
BNT–5BT	160,0	267
BNT–8BT	142,6	274
BNT–10BT	161,8	265
BNT–12BT	162,0	270
BNT–16BT	198,3	260
BNT–18BT	254,5	254

Fonte: Própria autora.

Observa-se que, enquanto T_d mostra uma tendência de aumento com o aumento do conteúdo de BT, T_m mostra uma tendência de diminuição, o que pode estar associado com o aumento da simetria cristalina conforme aumenta o conteúdo do dopante. Alguns fatores relatados na literatura podem afetar os valores da temperatura de transição de fases, destacando-se, por exemplo, a variação do tamanho de grão, a distorção estrutural da célula unitária e o acoplamento da ligação A–O–B, sendo esta última observada principalmente em sistema dopados (GONZÁLEZ, 2019).

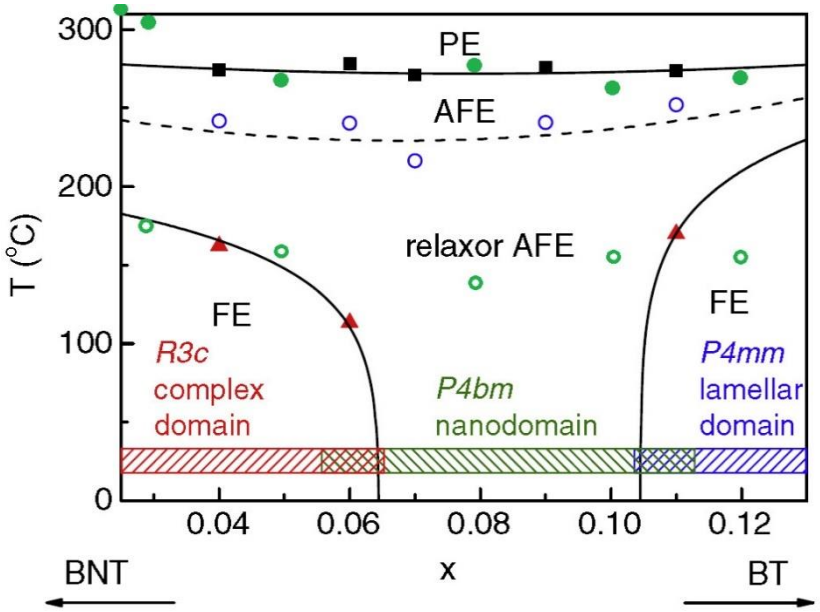
Outro fator importante que se nota nos resultados mostrados na Figura 4.14, é o fato de haver uma anomalia para temperaturas mais baixas (em torno de 100 a 200 °C), ou seja, um segundo pico começa a surgir a partir da composição BNT–2BT, tornando-se mais evidente na amostra BNT–12BT, e desaparecendo na composição BNT–18BT. Sabe-se que esta anomalia ocorre a uma temperatura específica e tem sido identificada na literatura como sendo uma temperatura chamada de despolarização (T_d), e tem sido associada a uma transição de fases ferroelétrica-antiferroelétrica (FE-AFE) (EERD, 2010; WANG, 2014). Dessa forma, o surgimento de T_d é um indicativo de que, com o aumento do conteúdo de BT torna-se mais evidente uma transição da fase polar R3*c* para a não polar P4b*m* (CHEN, 2022; XU, 2016). Para melhor identificar quais são os tipos de transição de fases associadas à T_d, seria necessário fazer outros tipos de caracterizações mais avançadas, como medidas de espectroscopia Raman e histerese, ambos em função da temperatura. Nota-se também que, o fenômeno relaxor também é observado na anomalia T_d, uma vez que ela possui uma dispersão dielétrica significante em função da frequência, com um leve deslocamento para maiores temperaturas. Este resultado condiz com outros já reportados para este tipo de sistema (CHEN, 2022; XU, 2016; GUO, 2010).

De acordo com trabalhos reportados na literatura, o valor de T_d pode indicar a estabilidade dos domínios ferroelétricos, onde para um menor valor de T_d, os domínios são mais instáveis (BADAPANDA, 2017). Dessa forma, a temperatura de despolarização, é uma característica importante para as aplicações desses materiais (BADAPANDA, 2017). Composições que possuem contorno de fase morfotrópico, ou seja, onde há a coexistência de uma fase romboédrica e tetragonal (como é o caso das amostras BNT–5BT e BNT–10BT) em decorrência de uma variação composicional ou pressão mecânica, podem apresentar um *stress* mais forte, devido à incompatibilidade de suas redes cristalinas, o que contribui para a diminuição da

estabilidade térmica dos domínios ferroelétricos de longo alcance, e consequentemente, resultando em uma menor T_d (BADAPANDA, 2017).

Outra característica importante a ser analisada na Figura 4.14, é que os resultados revelaram uma tendência de aumento do valor da permissividade dielétrica em função da concentração de BT até a composição BNT–8BT, depois diminui na BNT–10BT e volta a aumentar até diminuir novamente na composição BNT–16BT. Por fim, retomando o diagrama de fases, percebe-se que as composições estudadas manifestaram as simetrias cristalinas de acordo com a Tabela 4. Os resultados confirmam, portanto, as fases cristalinas esperadas de acordo com o diagrama de fases mais atualizado recentemente reportado por Fan e Randall em 2021 (FAN, 2021), em contradição com os diagramas de fases reportados por Takenaka (TAKENAKA, 1991) e Ma (MA, 2010). Os resultados obtidos neste estudo estão resumidos em um novo diagrama de fases para as cerâmicas de BNT-*x*BT, mostrado na Figura 4.15.

Figura 4.15 - Resultado do diagrama de fases em comparação com o reportado na literatura (MA, 2010).



Fonte: Adaptado de MA, 2010.

Olhando para o diagrama de fases da Figura 4.15, os símbolos de triângulos sólidos vermelhos reportados por Ma (MA, 2010) representam T_d, círculos abertos em azul representam a T_{RE} (definida como temperatura do material relaxor) e os

quadrados sólidos em preto representam T_m. Os novos resultados obtidos neste trabalho são indicados na Figura 4.15 mediante símbolos em círculos fechados em verde para T_m e os círculos abertos em verde para T_d. Comparado com os diagramas de fase publicados, observa-se pouca diferença no valor de T_m, nas composições reportadas. No entanto, observam-se ainda pequenas contradições em relação ao valor de T_d, indicando que o material ainda precisa de contínuos estudos para se chegar apenas a um único diagrama de fases, principalmente contemplando composições intermediárias. Desta forma, pode-se concluir que os resultados obtidos, decorrentes do estudo das propriedades estruturais e dielétricas, contribuíram para uma pequena generalização do diagrama de fases reportado na literatura para o sistema BNT–*x*BT, revelando assim avanços significativos no estudo desse sistema.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho apresentou-se o estudo detalhado das propriedades estruturais, microestruturais e dielétricas em cerâmicas de BNT-*x*BT, com objetivo de elucidar as contradições apresentadas nos diagramas de fases reportados na literatura para esse sistema para comparação com os diagramas publicados na literatura.

Os resultado obtidos das propriedades estruturais, por meio do refinamento de Rietveld, confirmaram a formação da fase perovskita para todas as composições analisadas, revelando diferentes tipos de simetrias, sendo elas: romboédrica (com o grupo espacial R3*c*) para as amostras de BNT pura e BNT–2BT; mistura de fases romboédrica e tetragonal (com grupos espaciais R3*c* e P4*bm*, respectivamente) para a composição BNT–5BT; tetragonal (com grupo espacial P4*bm*) para a amostra BNT–8BT; mistura de fases tetragonal (P4*bm* + P4*mm*) para a amostra BNT–10BT e, estrutura tetragonal (P4*mm*) para as composições BNT–12BT, BNT–16BT e BNT–18BT. Este resultado indica que ao aumentar a concentração de bário, as propriedades físicas do material são afetadas devido à mudança da fase ferroelétrica com diferentes simetrias, passando uma fase antiferroelétricas nas composições intermediárias, tendo-se mistura de fases em alguns casos.

Os resultados do método de Williamson-Hall revelaram uma correlação entre as mudanças estruturais observadas com a variação da quantidade de defeitos na estrutura, estando diretamente relacionado com a adição na estrutura cristalina de um íon com uma carga positiva de valência maior (ou menor) que os elementos constituintes no sítio *A* da estrutura perovskita (Na^{+} ou Bi^{3+}). Tal dopagem provoca uma descompensação das cargas na célula unitária e promove, portanto, a criação de defeitos por vacâncias catiônicas ou aniônicas.

No intuito de compreender melhor as modificações estruturais locais, bem como as informações sobre a vibração da rede cristalina, induzidas pelo dopante $BaTiO_3$, foi utilizada a espectroscopia Raman como técnica complementar ao DRX. Os resultados obtidos mostraram concordância com os discutidos previamente por DRX, confirmando a presença de diferentes estruturas cristalinas conforme muda a concentração do dopante.

As propriedades microestruturais, investigadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), revelaram micrografias com grãos uniformes, homogeneamente distribuídos, e microestruturas com baixa porosidade para todas as composições estudadas. As características microestruturais mostraram também uma notável variação do tamanho médio do grão com o aumento do conteúdo do dopante, fato que pode estar fortemente atrelado às diferentes fases observadas para cada composição de acordo com os resultados obtidos das propriedades estruturais (DRX e ER). Os menores valores do tamanho de grão foram obtidos para as composições contendo apenas simetria ferroelétrica tetragonal (P4*mm*).

Por outro lado, a análise dos resultados obtidos das propriedades dielétricas, com a dependência da permissividade dielétrica (real e imaginária) com a temperatura (para diferentes frequências), foi possível contribuir para uma generalização do diagrama de fases reportado na literatura para o sistema BNT–*x*BT, revelando assim avanços significativos no estudo desse sistema.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALJARRAH, Mohammad; SALMAN, Fathy. **A Simple Analysis of Impedance Spectroscopy: review.** Journal Of The Institution Of Engineers (India): Series D, [S.L.], v. 102, n. 1, p. 237-242, 19 fev. 2021. Springer Science and Business Media LLC. http://dx.doi.org/10.1007/s40033-021-00252-7.

ANTHONIAPPEN, J.; TU, C.s.; CHEN, P.-Y.; CHEN, C.-S.; IDZERDA, Y.u.; CHIU, S.-J.. **Raman spectra and structural stability in B-site manganese doped $(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.925}Ba_{0.075}TiO_3$ relaxor ferroelectric ceramics.** Journal Of The European Ceramic Society, [S.L.], v. 35, n. 13, p. 3495-3506, nov. 2015. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.05.002.

BADAPANDA, T.; SAHOO, S.; NAYAK, P. **Dielectric, Ferroelectric and Piezoelectric study of BNT-BT solid solutions around the MPB region.** Iop Conference Series: Materials Science and Engineering, [S.L.], v. 178, p. 012032, fev. 2017. IOP Publishing. http://dx.doi.org/10.1088/1757-899x/178/1/012032.

BISH, D. L.; POST, J. E. **Modern powder diffraction**. Crystal Research and Technology 25, 1990. https://doi.org/10.1002/crat.2170251126

BOKOV, A. A.; YE, Z.-G. **Recent Progress in Relaxor Ferroelectrics with Perovskite Structure.** Progress In Advanced Dielectrics, [S.L.], p. 105-164, abr. 2020. WORLD SCIENTIFIC. http://dx.doi.org/10.1142/9789811210433_0003.

BRINK, Jeroen van Den; KHOMSKII, Daniel I. **Multiferroicity due to charge ordering.** Journal Of Physics: Condensed Matter, [S.L.], v. 20, n. 43, p. 434217, 9 out. 2008. IOP Publishing. http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/20/43/434217.

BUIXADERAS, E.; Gregora, I.; Savinov, M.; Hlinka, J.; Jin, L.; Damjanovic. D. **Compositional behavior of Raman-active phonons in $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ ceramics.** Physical Review B, vol. 91, n. 9, p. 014104, 2015.

BUNACIU, A., Udristioiu, E., Aboul-Enein, H. **X-Ray Diffraction: Instrumentation and applications.** Critical Reviews in Analytical Chemistry, vol. 45, n. 4, p. 289–299, 2015.

CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução.** Rio de Janeiro: LTC, 2012.

CAMEJO, Y. M. **Estudo das propriedades físicas de sistemas multiferróicos baseados em ferrita de bismuto.** Dissertação de Mestrado – Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2017.

CHEN, X. F.; DONG, X. L.; WANG, G. S.; CAO F.; WANG, Y. L. **Doped $Pb(Zr,Sn,Ti)O_3$ Slim-Loop Ferroelectric Ceramics for High-Power Pulse Capacitors Application.** Ferroelectrics 363 (2008) 56–63.

CHEN, H.; CONG, T. N.; YANG, W.; TAN, C.; LI, Y.; DING, Y. **Progress in electrical energy storage system: A critical review**. Progress in Natural Science 19 (2009) 291–312

CHEN, Yanqin; FAN, Huiqing; HOU, Dingwei; JIA, Yuxin; ZHANG, Ao; WANG, Weijia. **Bismuth sodium titanate-barium titanate-barium zirconate titanate relaxor ferroelectric ceramics with high recoverable energy storage density.** Ceramics International, vol. 48, [S.L.], p. 26894–26903, jun. 2022. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.05.392.

CHEONG, Sang-Wook; MOSTOVOY, Maxim. **Multiferroics: a magnetic twist for ferroelectricity.** Nature Materials, [S.L.], v. 6, n. 1, p. 13-20, jan. 2007. Springer Science and Business Media LLC. http://dx.doi.org/10.1038/nmat1804.

CHU, B. J.; ZHOU, X.; REN, K. L.; NEESE, B.; LIN, M. R.; WANG, Q.; BAUER F.; ZHANG, Q. M. **A Dielectric Polymer with High Electric Energy Density and Fast Discharge Speed.** Science 313 (2006) 334–336.

CORREIA T.; ZHANG, Q., **Electrocaloric Materials: New Generation of Coolers**, Springer Berlin Heidelberg (2014).

CORDERO, F.; CRACIUN, F.; TREQUATTRINI, F.; MERCADELLI, E.; GALASSI, C. **Phase transitions and phase diagram of the ferroelectric perovskite (Na0.5Bi0.5)–*x*Ba*x*TiO3 by inelastic and dielectric measurements**. Physical Review B 81 (2010) 144124.

CROSS, L. E.; Newnham, R. E. **History of ferroelectricity: high-technology ceramics-past, present and future.** The American Ceramic Society, Westerville, OH, v. 11, p. 289-305, 1987.

CROSS, L. E. Relaxor ferroelectrics, Ferroelectrics **76**, 241–247 (1987). **http://dx.doi.org/**10.1080/00150198708016945

CULLITY, B. D.; Stock, S. R. **Elements of x-ray diffraction.** UK: Pearson, 2001.

DOBAL, P. S.; DIXIT, A.; KATIYAR, R. S.; YU, Z.; GUO, R.; BHALLA, A. S.. **Micro-Raman scattering and dielectric investigations of phase transition behavior in the $BaTiO_3$–$BaZrO_3$ system.** Journal Of Applied Physics, [S.L.], v. 89, n. 12, p. 8085-8091, 15 jun. 2001. AIP Publishing. http://dx.doi.org/10.1063/1.1369399.

EERD, Ben Wylie-Van; DAMJANOVIC, Dragan; KLEIN, Naama; SETTER, Nava; TRODAHL, Joe. **Structural complexity of: math xmlns.** Physical Review B, [S.L.], v. 82, n. 10, p. 1-7, 17 set. 2010. American Physical Society (APS). http://dx.doi.org/10.1103/physrevb.82.104112.

EITEL, R. E., Randall, C. A., Shrout, T. R., Rehrig, P. W., Hackenberger, W., & Park, S.-E. (2001). **New High Temperature Morphotropic Phase Boundary Piezoelectrics Based on $Bi(Me)O_3$–$PbTiO_3$ Ceramics.** Japanese Journal of Applied Physics, 40(Part 1, No. 10), 5999–6002. doi:10.1143/jjap.40.5999.

EVERHART, TE; THORNLEY, R. F. M. **Wide-band detector for micro-microampere low-energy electron currents**. Journal of Scientific Instruments 37 (7): 246–248 (1960). https://doi.org/10.1088/0950-7671/37/7/307

FAN, Zhongming; RANDALL, Clive A.. **An overview of oxygen vacancy dynamics in (1−x)($Bi_{1/2}Na_{1/2}$)$TiO_{3-x}BaTiO_3$ solid solution.** Journal Of Materials Chemistry C, [S.L.], v. 9, n. 32, p. 10303-10308, 2021. Royal Society of Chemistry (RSC). http://dx.doi.org/10.1039/d1tc02668b.

FERRARO, J. R.; Nakamoto, K.; Brown, C. W. **Introductory Raman Spectroscopy.** 2ª. ed. Amsterdam: Academic Press - Elsevier, 2003.

FREIRE, J. D.; Katiyar, R. S. **Lattice dynamics of crystals with tetragonal $BaTiO_3$ structure.** Phys. Rev. B, v. 37, p. 2074-2085, 1988.

FUENTES, L. **Introducción al método de Rietveld, Sociedad Mexicana de Cristalografía, A. C.** Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S. C., México, 2004.

GFeMM, **Grupo de Ferroelétricos e Materiais Multifuncionais**. Instituto de Física UFU. 2019.

GARG, R.; RAO, B. N.; SENYSHYN, A.; KRISHNA, P. S. R.; RANJAN, R. **Lead-free piezoelectric system ($Na_{0.5}Bi_{0.5}$)TiO_3–$BaTiO_3$: Equilibrium structures and irreversible structural transformations driven by electric field and mechanical impact**. Physical Review B 88 (2013) 014103.

GOBBO, L. A. **Os compostos do clínquer Portland: sua caracterização por difração de raios-X e quantificação por refinamento de Rietveld.** Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, 2003.

GONZÁLEZ, Yanela Mendez, A. Peláiz-Barranco, A. L. Curcio, A. D. Rodrigues and J. D.S. Guerra, **"Raman spectroscopy study of the La-modified ($Bi_{0.5}Na_{0.5}$)$_{0.92}Ba_{0.08}TiO_3$ leadfree ceramic system"** Journal of Raman Spectroscopy (2019) 1–7. DOI: 10.1002/jrs.5603.

GONZÁLEZ, Yanela Mendez. S**íntesis y estudio de materiales antiferroeléctricos para aplicaciones prácticas.** 2019. 156 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciencias Físicas, Facultad de Física – Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales, La Habana, 2019.

GUERRA, J. D. S. **Dispersão Dielétrica em Materiais Ferroelétricos.** 125 p. Tese de Doutorado em Física – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2004.

GUERRA, J. D. S.; ARAÚJO, E. B.; GUARANY, C. A.; REIS, R. N.; LIMA, E. C. **Features of dielectric response in PMN–PT ferroelectric ceramics**. J. Phys. D: Appl. Phys. 41 (2008) 225504. https://doi.org/10.1088/0022-3727/41/22/225504.

GUERRA, J. D. S.; Portugal, R. J.; Silva, A. C.; Guo, R.; Bhalla, A. S.. **Investigation of the conduction processes in PZT-based multiferroics: Analysis from**

Jonscher's formalism. Physica Status Solidi. B, Basic Research, v. 251, p. 1020-1027, 2014.

GUO, Yiping; LIU, Yun; WITHERS, Ray L.; BRINK, Frank; CHEN, Hua. **Large Electric Field-Induced Strain and Antiferroelectric Behavior in (1-x)($Na_{0.5}Bi_{0.5}$)TiO_{3-x} $BaTiO_3$ Ceramics.** Chemistry Of Materials, [S.L.], v. 23, n. 2, p. 219-228, 22 dez. 2010. American Chemical Society (ACS). http://dx.doi.org/10.1021/cm102719k.

HAERTLING, Gene H.. **Ferroelectric Ceramics: history and technology.** Journal Of The American Ceramic Society, [S.L.], v. 82, n. 4, p. 797-818, abr. 1999. Wiley. http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb01840.x.

HAO, X, **A review on the dielectric materials for high energy storage application**. Journal of Advanced Dielectrics 3 (2013) 1330001.

HILL, N. A., **"Why are there so few magnetic ferroelectrics?"** The journal of physical chemistry B, vol. 104, no. 29, pp. 6694–6709, 2000.

HONGBO, C., Zhanxing, Y., Ouyang, J., Wei, Z., & Fangren, H. (2019). **Recent progress in ferroelectric thin film capacitors for high density energy storage.** Nanostructures in Ferroelectric Films for Energy Applications, 289–308. doi:10.1016/b978-0-12-813856-4.00010-7.

IBRAHIM, H.; ILINCA, A.; PERRON, J. **Energy storage systems–Characteristics and Comparisons**. Renewable Sustainable Energy Reviews 12 (2008) 1221–1250.

ICSD. **Inorganic Crystal Structure Database**, FIZ Karlsruhe, Germany, 2014.

IKEDA, Naoshi; OHSUMI, Hiroyuki; OHWADA, Kenji; ISHII, Kenji; INAMI, Toshiya; KAKURAI, Kazuhisa; MURAKAMI, Youichi; YOSHII, Kenji; MORI, Shigeo; HORIBE, Yoichi. **Ferroelectricity from iron valence ordering in the charge-frustrated system $LuFe_2O_4$.** Nature, [S.L.], v. 436, n. 7054, p. 1136-1138, ago. 2005. Springer Science and Business Media LLC. http://dx.doi.org/10.1038/nature04039.

IZUMI, Fujio. **Chapter 7 The rietveld method and its applications to synchrotron X-ray powder data.** Analytical Spectroscopy Library, [S.L.], p. 405-452, 1996. Elsevier. http://dx.doi.org/10.1016/s0926-4345(96)80008-3.

JAFFE, B.; Cook, W. R.; Jaffe, H. **Piezoelectric Ceramics.** London-New York: Academic Press, 1971.

JESUS, Karine Felix Santos de. **Desenvolvimento e estudo de materiais baseados em $AgNbO_3$ para armazenamento de energia.** 2021. 162 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Física, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2021.

JONA, F.; Shirane, G. **Ferroelectric Crystals**. New York: Dover Publications, Inc., 1993.

JONES G. O.; THOMAS, P. A**. Investigation of the structure and phase transitions in the novel A-site substituted distorted perovskite compound $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$.**

Acta Crystallographica, Section B 58, 168 (2002). https://doi.org/10.1107/S0108768101020845

JULLIAN, Christelle. **Investigations of polarization switching over broad time and field domains in various ferroelectrics,** 74 p. Master Thesis – Compiegne: University of Technology of Compiegne, 2002.

KAO, K. C. **Dielectric phenomenal in solids.** London: Elsevier, 2004.

KENZELMANN, M.; HARRIS, A. B.; JONAS, S.; BROHOLM, C.; SCHEFER, J.; KIM, S. B.; ZHANG, C. L.; CHEONG, S.-W.; VAJK, O. P.; LYNN, J. W.. **Magnetic Inversion Symmetry Breaking and Ferroelectricity in: math xmlns.** Physical Review Letters, [S.L.], v. 95, n. 8, p. 1-8, 19 ago. 2005. American Physical Society (APS). http://dx.doi.org/10.1103/physrevlett.95.087206.

KIMURA, T.; T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T.-h. Arima, and Y. Tokura, **"Magnetic control of ferroelectric polarization,"** *nature*, vol. 426, no. 6962, pp. 55–58, 2003.

KITTEL, C. **Introdução à Física do Estado Sólido.** 8ª Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006.

KNOLL, M. **Auflade potentiel and Sekundare mission elektronen bestrahlter Korper.** Z Tech. Phys. V.16, 467-475, 1935.

KREISEL, J.; GLAZER, A. M.; JONES, G.; THOMAS, P. A.; ABELLO, L.; LUCAZEAU, G. **An x-ray diffraction and Raman spectroscopy investigation of A-site substituted perovskite compounds: the $(Na_{1-x}K_x)_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ ($0 \leq x \leq 1$) solid solution**. Journal of Physics: Condensed Matter 12 (2000) 3267–3280.

KREISEL, J.; GLAZER, A. M.; BOUVIER, P.; LUCAZEAU G. **High-pressure Raman study of a relaxor ferroelectric: Physical Review B**, [S.L.], v. 63, n. 17, 174106, 5 abr. 2001. .. American Physical Society (APS). http://dx.doi.org/10.1103/physrevb.63.174106.

KREISEL, J; GLAZER, A M. **Estimation of the compressibility of $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ and related perovskite-type titanates.** Journal Of Physics: Condensed Matter, [S.L.], v. 12, n. 46, p. 9689-9698, 31 out. 2000. IOP Publishing. http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/12/46/315.

LARSON, A. C.; Von Dreele, R. B. **General Structure Analysis System GSAS Los Alamos National Laboratory**, New Mexico, 2004. (Report LAUR 86–748).

LAU, C. M., X. Wu and K. W. Kwok, **"Effects of vacancies on luminescence of Er doped $_{0.93}$ $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_{3-0.07}BaTiO_3$ ceramics"** Journal of Applied Physics 118 (2015) 034107.

LENTE, M. H.; ZANIN, A. L.; ANDREETA, E. R. M.; SANTOS, I. A.; GARCIA, D.; EIRAS, J. A.. **Investigation of dielectric anomalies at cryogenic temperatures in $(1-x)[Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3]-xPbTiO_3$ system.** Applied Physics Letters, [S.L.], v. 85, n. 6, p. 982-984, 9 ago. 2004. AIP Publishing. http://dx.doi.org/10.1063/1.1771807.

LEYET, Y.; PÉREZ, A.; AGUILERA, L.; GUERRERO, F.; BERNARDI, M. I. B.; HERNANDES, A. C.; PEKO, J. C M´. **Synthesis and Dielectric Characterization of the Pure and Er^{3+} Doped Barium Titanate Ferroelectric Ceramics**. Revista Cubana de Química, vol. XXI, núm. 2, 2009, pp. 45-50 Universidad de Oriente Santiago de Cuba, Cuba.

LI, Zhen; YANG, Mengjin; PARK, Ji-Sang; WEI, Su-Huai; BERRY, Joseph J.; ZHU, Kai. **Stabilizing Perovskite Structures by Tuning Tolerance Factor: formation of formamidinium and cesium lead iodide solid-state alloys.** Chemistry Of Materials, [S.L.], v. 28, n. 1, p. 284-292, 30 dez. 2015. American Chemical Society (ACS). http://dx.doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b04107.

LIDE, D. R., **Handbook of Chemistry and Physics**, Copyright CRC Press (2004).

LIDJICI, Hamza; LAGOUN, Brahim; BERRAHAL, Mokhtar; RGUITTI, Mohamed; HENTATTI, Med Amine; KHEMAKHEM, Hamadi. **XRD, Raman and electrical studies on the (1−x)(Na0.5Bi0.5)TiO3−xBaTiO3 lead free ceramics.** Journal Of Alloys And Compounds, [S.L.], v. 618, p. 643-648, jan. 2015. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.08.161.

LINES, M. E.; GLASS, A. M. **Principles and aplications of ferroelectrics and related materials.** 1ª. ed. Oxford: Clarendon Press Oxford, 1977.

LIU, Qing; ZHANG, Yichi; GAO, Jing; ZHOU, Zhen; WANG, Hui; WANG, Ke; ZHANG, Xiaowen; LI, Longtu; LI, Jing-Feng. **High-performance lead-free piezoelectrics with local structural heterogeneity.** Energy & Environmental Science, [S.L.], v. 11, n. 12, p. 3531-3539, 2018. Royal Society of Chemistry (RSC). http://dx.doi.org/10.1039/c8ee02758g.

LIU, Zhen; Lu, Teng; Ye, Jiaming; Wang, Genshui; Dong, Xianlin; Withers, Ray; Liu, Yun. **Antiferroelectrics for Energy Storage Applications: a review.** Advanced Materials Technologies, [s.l.], v. 3, n. 9, p. 1800111, 10 jul. 2018. Wiley. http://dx.doi.org/10.1002/admt.201800111.

LORETTO, M. **Electron beam analysis of materials.** New York: Springer Netherlands, 1984.

LV, Zhibin; WEI, Jie; YANG, Tiantian; SUN, Zehao; XU, Zhuo. **Manipulation of Curie temperature and ferroelectric polarization for large electrocaloric strength in $BaTiO_3$-based ceramics.** Ceramics International, [S.L.], v. 46, n. 10, p. 14978-14984, jul. 2020. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.03.027.

MA, C.; TAN, X.; DUL'KIN, E.; ROTH, M.. **Domain structure-dielectric property relationship in lead-free $(1–x)Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3–xBaTiO_3$ ceramics.** Journal Of Applied Physics, [S.L.], v. 108, n. 10, p. 104105, 15 nov. 2010. AIP Publishing. http://dx.doi.org/10.1063/1.3514093.

MAHATA, Manoj Kumar; KUMAR, Kaushal; RAI, Vineet Kumar. **Structural and optical properties of Er^{3+}/Yb^{3+} doped barium titanate phosphor prepared by co-precipitation method.** Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular

Spectroscopy, [S.L.], v. 124, p. 285-291, abr. 2014. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2014.01.014.

MCCUSKER, L. B.; VON DREELE, R. B.; COX, D. E.; LOUËR, D.; SCARDI, P.. **Rietveld refinement guidelines.** Journal Of Applied Crystallography, [S.L.], v. 32, n. 1, p. 36-50, 1 fev. 1999. International Union of Crystallography (IUCr). http://dx.doi.org/10.1107/s0021889898009856.

MCQUADE, R. R.; DOLGOS, M. R. **A review of the structure-property relationships in lead-free piezoelectric (1–x)$Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$–(x)$BaTiO_3$**. Journal of Solid State Chemistry 242 (2016) 140–147.

MITIC, Vojislav V.; NIKOLIC, Zoran S.; PAVLOVIC, Vladimir B.; PAUNOVIC, Vesna; MILJKOVIC, Miroslav; JORDOVIC, Branka; ZIVKOVIC, Ljiljana. **Influence of Rare-Earth Dopants on Barium Titanate Ceramics Microstructure and Corresponding Electrical Properties.** Journal Of The American Ceramic Society, [S.L.], v. 93, n. 1, p. 132-137, jan. 2010. Wiley. http://dx.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03309.x.

MOYA, B. R.; Silva, A. C.; Peláiz-Barranco, A.; Guerra, J. D. S.. **Structural, microstructural and dielectric characterizations of ($Bi_{0.5}Na_{0.5}$)TiO_3 based lead-free ferroelectric ceramics.** Journal Of Advanced Dielectrics, [S.L.], v. 11, n. 03, p. 2140006, jun. 2021. World Scientific Pub Co Pte Ltd. http://dx.doi.org/10.1142/s2010135x21400063.

NAKA, Makoto; NAGANO, Aya; ISHIHARA, Sumio. **Magnetodielectric phenomena in a charge- and spin-frustrated system of layered iron oxide.** Physical Review B, [S.L.], v. 77, n. 22, p. 1-8, 27 jun. 2008. American Physical Society (APS). http://dx.doi.org/10.1103/physrevb.77.224441.

NIRANJAN, Manish K.; KARTHIK, T.; ASTHANA, Saket; PAN, Jaysree; WAGHMARE, Umesh V.. **Theoretical and experimental investigation of Raman modes, ferroelectric and dielectric properties of relaxor $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$.** Journal Of Applied Physics, [S.L.], v. 113, n. 19, p. 194106, 21 maio 2013. AIP Publishing. http://dx.doi.org/10.1063/1.4804940.

OLIVEIRA, M. A. **Investigação das propriedades físicas do sistema titanato de bário modificado com íons doadores nos sítios A e/ou B.** 175 p. Tese de Doutorado – Departamento de Física e Química, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2017.

OLIVEIRA, M. A. **Síntese e caracterização de cerâmicas ferroelétricas de $BaTiO_3$ modificadas com Sm^{3+}.** 87 p. Dissertação de Mestrado – Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2012.

OSMAN, K. I. **Synthesis and characterization of $BaTiO_3$ ferroelectric material.** PhD Thesis – Faculty of Engineering, Cairo University, Giza, Egypt, 2011.

PÃES, C. **Transições de fases estruturais do sistema PZT estudados por espectroscopia no infravermelho.** 2006. 74 f. Dissertação (Mestrado em Ciências

dos Materiais) - Faculdade de Engenharia do Campus de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista UNESP, Ilha Solteira, 2006.

PAL, V; THAKUR, O P; DWIVEDI, R K. **Investigation of MPB region in lead free BLNT-BCT system through XRD and Raman spectroscopy.** Journal Of Physics D: Applied Physics, [S.L.], v. 48, n. 5, p. 055301, 15 jan. 2015. IOP Publishing. http://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/48/5/055301.

PANDA, P. K. **Review: environmental friendly lead-free piezoelectric materials**. Journal of Materials Science 44 (2009) 5049–5062.

PARIJA, B.; BADAPANDA, T.; PANIGRAHI, S.; SINHA, T. P.. **Ferroelectric and piezoelectric properties of (1−x)($Bi_{0.5}Na_{0.5}$)TiO_{3-x} $BaTiO_3$ ceramics.** Journal Of Materials Science: Materials in Electronics, [S.L.], v. 24, n. 1, p. 402-410, 4 jun. 2012. Springer Science and Business Media LLC. http://dx.doi.org/10.1007/s10854-012-0764-z.

PARK, Ji Yong; PARK, Jung Hwan; JEONG, Young Kyu; JANG, Hyun M.. **Dynamic magnetoelectric coupling in "electronic ferroelectric" $LuFe_2O_4$**. Applied Physics Letters, [S.L.], v. 91, n. 15, p. 152903, 8 out. 2007. AIP Publishing. http://dx.doi.org/10.1063/1.2798597.

PECHARSKY, Vitalij K.; ZAVALIJ, Peter Y.. **Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials.** New York: Springer, 2003.

POTNIS, Prashant; TSOU, Nien-Ti; HUBER, John. **A Review of Domain Modelling and Domain Imaging Techniques in Ferroelectric Crystals.** Materials, [S.L.], v. 4, n. 2, p. 417-447, 16 fev. 2011. MDPI AG. http://dx.doi.org/10.3390/ma4020417.

RABE, Karin M.. **Antiferroelectricity in Oxides: a reexamination.** Functional Metal Oxides, [S.L.], p. 221-244, 31 jul. 2013. Wiley. http://dx.doi.org/10.1002/9783527654864.ch7.

RANJAN, R. **$Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO_3$-based lead-free piezoceramics: a review of structure–property correlation**. Current Science, Vol. 118, No. 10, 1507–1519 (2020). http://dx.doi.org/10.18520/cs/v118/i10/1507-1519

REIS, Idalci Cruvinel dos. **Estudo das propriedades físicas de sistemas ferroelétricos com estruturas tipo Aurivillius.** 140 p. Tese de Doutorado – Departamento de Física e Química, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2015.

ROUT, D.; K. S. Moon, J. Park and S. J. L. Kang, "**High-temperature X-ray diffraction and Raman scattering studies of Ba-doped ($Na_{0.5}Bi_{0.5}$)TiO_3 Pb-free piezoceramics"** Current Applied Physics 13 (2013) 1988–1994.

SANTOS, I.A.; ARANTES, V.L.; GARCIA, D.; EIRAS, J.A.. **Transição de Fase Difusa e Propriedades Dielétricas de Cerâmicas Ferroelétricas de (Pb, Ba)Nb_2O_6.** Materials Research, [S.L.], v. 5, n. 1, p. 13-19, mar. 2002. FapUNIFESP (SciELO). http://dx.doi.org/10.1590/s1516-14392002000100003.

SHANNON, R. D., **Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides**" Acta Crystallographica A 32 (1976) 751–762.

SHI, Jing; FAN, Huiqing; LIU, Xiao; BELL, Andrew J.. **Large Electrostrictive Strain in $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$-$BaTiO_3$-$(Sr_{0.7}Bi_{0.2})TiO_3$ Solid Solutions.** Journal Of The American Ceramic Society, [S.L.], v. 97, n. 3, p. 848-853, 2014. Wiley. http://dx.doi.org/10.1111/jace.12712.

SHIPP, D., Faris Sinjab, F., Notingher, I. **Raman spectroscopy: Techniques and applications in the life sciences.** Advances in Optics and Photonics, vol. 8, n. 2, p. 315-428, 2017.

SILVA, Mykaelle Cristina Oliveira. **Propriedades Estruturais e Microestruturais de Eletro-Cerâmicas Baseadas em $BaTiO_3$.** 2018. 62 f. Monografia (Especialização) - Curso de Física de Materiais, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2018.

SINY, G.; E. Husson, J. M. Beny, S. G. Lushnikov, E. A. Rogacheva and P. P. Syfwikov, **"Raman scattering in the relaxor-type ferroelectric $Na_{1/2}Bi_{1/2}Ti0_3$"** Ferroelectrics 248 (2000) 57–78.

SMITH, E. Dent, G. **Modern Raman spectroscopy – A Practical Approach.** Chichester: John Wiley & Sons, 2005.

SMOLENSKII, G. A.; ISUPOV, V. A.; AGRANOVSKAYA, A. I.; KRAINIK, N. N. **New materials of $A^{II}B^{IV}O^{VI}$ type**. Sov. Phys. Solid State, 2, 2982–2985 (1960).

SONG, Tae Kwon; CHO, J. H.; LEE, S. C.; WANG, L.; YEO, H-G.; SUNG, Y-S.; KIM, M-H.; KIM, S. S.; CHOI, B. C.. **Dielectric properties and phase transitions in hetero-valent ions substituted $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$ ceramics.** Journal Of The Korean Physical Society, [S.L.], v. 56, n. 12, p. 457-461, 15 jan. 2010. Korean Physical Society. http://dx.doi.org/10.3938/jkps.56.457.

SUBRAMANIAN, K. et al. **Textbook on fundamentals and applications of nanotechnology.** New Delhi: Astral International, 2018.

SUCHANICZ, Jan; JANKOWSKA-SUMARA, Irena; KRUZINA, Tatiana V.. **Raman and infrared spectroscopy of $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ - $BaTiO_3$ ceramics.** Journal Of Electroceramics, [S.L.], v. 27, n. 2, p. 45-50, 20 jul. 2011. Springer Science and Business Media LLC. http://dx.doi.org/10.1007/s10832-011-9648-5.

TAKENAKA, Tadashi; MARUYAMA, Kei-Ichi; SAKATA, Koichiro. **$(Bi_{½}Na_{½})TiO_3$-$BaTiO_3$ System for Lead-Free Piezoelectric Ceramics.** Japanese Journal Of Applied Physics, [S.L.], v. 30, n. 19, p. 2236-2239, 30 set. 1991. IOP Publishing. http://dx.doi.org/10.1143/jjap.30.2236.

TOBBY, B. H. **"R factors in Rietveld analysis: How good is good enough?" Powder Diffraction** 21 (2006) 67–70.

TSUR, Yoed; DUNBAR, Timothy D.; RANDALL, Clive A.. **Crystal and Defect Chemistry of Rare Earth Cations in $BaTiO_3$.** Journal Of Electroceramics, [S.L.], v. 7, n. 1, p. 25-34, 2001. Springer Science and Business Media LLC. http://dx.doi.org/10.1023/a:1012218826733.

UCHINO, K. **Ferroelectric Devices.** New York: Marcell Dekker Inc., 2000.

VALASEK, J.. **Piezo-Electric and Allied Phenomena in Rochelle Salt.** Physical Review, [S.L.], v. 17, n. 4, p. 475-481, 1 abr. 1921. American Physical Society (APS). http://dx.doi.org/10.1103/physrev.17.475.

VENKATESWARAN, Uma D.; NAIK, Vaman M.; NAIK, Ratna. **High-pressure Raman studies of polycrystalline: math xmlns.** Physical Review B, [S.L.], v. 58, n. 21, p. 14256-14260, 1 dez. 1998. American Physical Society (APS). http://dx.doi.org/10.1103/physrevb.58.14256.

VIEHLAND, D.; JANG, S. J.; CROSS, L. E.; WUTTIG, M. **Freezing of the polarization fluctuations in lead magnesium niobate relaxors**, Journal of Applied Physics 68, 2916 (1990). http://dx.doi.org/10.1063/1.346425

VON ARDENNE, Manfred. **Das Elektronen-Rastermikroskop.** Zeitschrift Für Physik, [S.L.], v. 109, n. 9-10, p. 553-572, set. 1938. Springer Science and Business Media LLC. http://dx.doi.org/10.1007/bf01341584.

WANG, K.F.; LIU, J.-M.; REN, Z.F.. **Multiferroicity: the coupling between magnetic and polarization orders.** Advances In Physics, [S.L.], v. 58, n. 4, p. 321-448, jul. 2009. Informa UK Limited. http://dx.doi.org/10.1080/00018730902920554.

WANG, Yan; LI, Zhuo; HU, Dengwei; REN, Lijun; ZHAI, Le; CUI, Bin; ZHANG, Xina; WANG, Shuyi. **Synthesis of fine-grain $Ba_{0.96}La_{0.04}TiO_3$ dielectric ceramics by different routes for multilayer ceramic capacitors.** Ceramics International, [S.L.], v. 43, n. 17, p. 15115-15121, dez. 2017. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.08.040.

WANG, Yongfeng; LV, Zhenlin; XIE, Hui; CAO, Jing. **High energy-storage properties of $[(Bi_{½}Na_{½})_{0.94}Ba_{0.06}]La_{(1-x)}Zr_xTiO_3$ lead-free anti-ferroelectric ceramics.** Ceramics International, [S.L.], v. 40, n. 3, p. 4323-4326, abr. 2014. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.08.099.

WEI, A. et al. **Assignment for Vibrational Spectra of $BaTiO_3$ Ferroelectric Ceramic Based on the First-Principles Calculation.** Acta Phy-Chim Sin, v. 31, p. 1059-1068, 2015.

WILL, G. **Powder diffraction: the Rietveld method and the two-stage method to determine and refine crystal structures from powder diffraction data.** Berlin: Springer, 2005.

WU, Shuanghao; SONG, Baijie; LI, Peng; SHEN, Bo; ZHAI, Jiwei. **Revealing the relationship between morphotropic phase boundary and tolerance factor of $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$-based thin films.** Journal Of The European Ceramic Society, [S.L.], v. 40,

n. 8, p. 2954-2963, jul. 2020. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.02.043.

XU, Y. **Ferroeletric Materials and their Applications.** Nethelands: Elsevier Science Publisher, 1991.

XU, Qi; LANAGAN, Michael T.; HUANG, Xuechen; XIE, Juan; ZHANG, Lin; HAO, Hua; LIU, Hanxing. **Dielectric behavior and impedance spectroscopy in lead-free BNT–BT–NBN perovskite ceramics for energy storage.** Ceramics International, [S.L.], v. 42, n. 8, p. 9728-9736, jun. 2016. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.03.062.

YAMADA, Y.; KITSUDA, K.; NOHDO, S.; IKEDA, N.. **Charge and spin ordering process in the mixed-valence system: math xmlns.** Physical Review B, [S.L.], v. 62, n. 18, p. 12167-12174, 1 nov. 2000. American Physical Society (APS). http://dx.doi.org/10.1103/physrevb.62.12167.

ZANNEN, M.; Lahmar, A.; Dietze, M.; Khemakhem, H.; Kabadou, A.; Es-Souni, M.. **Structural, optical, and electrical properties of Nd-doped $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$.** Materials Chemistry And Physics, [S.L.], v. 134, n. 2-3, p. 829-833, jun. 2012. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.03.076.

ZHAO, L. et al. **Silver niobate lead-free antiferroelectric ceramics: enhancing energy storage density by b-site doping.** ACS Applied Materials & Interfaces, vol. 10, n. 1, p. 819−826, 2018.

ZHU, Lei; WANG, Qing. **Novel Ferroelectric Polymers for High Energy Density and Low Loss Dielectrics.** Macromolecules, [S.L.], v. 45, n. 7, p. 2937-2954, 10 fev. 2012. American Chemical Society (ACS). http://dx.doi.org/10.1021/ma2024057.

ZWORYKIN, V. K.; MORTON, G. A.; RAMBERG, E. G.; HILLIER, J.; VANCE, A. W. **Electron optics and the electron microscope**. New York, John Wiley & Sons, Inc., 1945.

APÊNDICE - Impacto/relevância científico-social da pesquisa desenvolvida

O armazenamento de energia representa um dos desafios mais importante que enfrentará a humanidade nos próximos anos. Portanto, a nível de pesquisa, existe um esforço da comunidade científica na busca e estudo de novos materiais, e com propriedades melhoradas, para uso em dispositivos de armazenamento de energia. Em particular, os materiais ferroelétricos estudados neste trabalho apresentam qualidades peculiares e extremamente importantes que os tornam potenciais candidatos para tais aplicações. Portanto, a pesquisa desenvolvida no presente trabalho possui grande relevância, não somente do ponto de vista científico, com o desenvolvimento e estudo de materiais avançados, mas também a nível social, uma vez que permite trabalhar concomitantemente a pesquisa básica com pesquisa aplicada, promovendo a inclusão direta de recursos humanos (estudantes de graduação e pós-graduação) o que contribui para a contínua formação e crescimento de uma massa crítica nacional voltada para a pesquisa em física de materiais avançados.