

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Julio Cesar Camilo Albornoz Diaz

*Eletrocerâmicas multifuncionais ecologicamente corretas baseadas em  $(Bi_{0,5}Na_{0,5})TiO_3$ : a influência da dopagem doadora sobre suas propriedades físicas*

São Carlos - SP  
Agosto/2018

Julio Cesar Camilo Albornoz Diaz

*Eletrocerâmicas multifuncionais ecologicamente corretas baseadas em  $(Bi_{0,5}Na_{0,5})TiO_3$ : a influência da dopagem doadora sobre suas propriedades físicas*

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de São Carlos como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Doutor em Ciências.

**Orientador:** Prof. Dr. Paulo Sergio da Silva Jr.

São Carlos - SP  
Agosto/2018



Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado do candidato Julio Cesar Camilo Albornoz Diaz, realizada em 30/08/2018:

Prof. Dr. Paulo Sérgio da Silva Junior  
UFSCar

Prof. Dr. Jean Claude MPeko  
USP

Prof. Dr. José de los Santos Guerra  
UFU

Prof. Dr. Ariel Moreno Gobbi  
UDELAR

Prof. Dr. Lilian Menezes de Jesus  
UFSCar

*À minha mãe Concepcion  
e meus irmãos Carlos, Claudia, Alex e Viviana.*

*...Estudia, y no serás, cuando crecido,  
Ni el juguete vulgar de las pasiones,  
Ni el esclavo servil de los tiranos...  
Elias Calixto Pompa.*

*Hablar de crisis es promoverla,  
y callar en la crisis es exaltar el conformismo. En vez de esto, trabajemos duro.  
Acabemos de una vez con la única crisis amenazadora:  
la tragedia de no querer luchar por superarla.  
Albert Einstein.*

# Agradecimentos

A todos aqueles que deram a sua contribuição para a realização exitosa desta tese, deixo-lhes aqui o meu agradecimento sincero.

À minha mãe, por sua dedicação, pelas oportunidades dadas, seu apoio e ensinamentos ao longo da minha vida.

À Lis, pela companhia, carinho, paciência e apoio durante estes anos.

Ao Prof. Dr. Paulo Sergio da Silva Jr. pela orientação, confiança e incentivo desde o início deste trabalho.

Ao Dr. Francesco Cordero, pelas discussões e por ter me recebido no seu grupo durante meu estágio em Roma-Itália.

Ao Prof. Dr. Michel Venet Zambrano, pelo apoio, discussões e incentivo.

Ao Grupo de Materiais Funcionais Avançados do DF-UFSCar, pela infraestrutura e materiais utilizados para a obtenção e caracterização das amostras.

Ao Dr. Ricky Burgos Gavelán, pelo acompanhamento e discussões, também pelas longas conversas acompanhadas com café.

Aos meus amigos e colegas, Washington Santa Rosa, Edson Cardozo, Cecilia Lopez, Andrea Naranjo, David Barbosa, Angelica Mazuera, Jonathan Ordoñez, pela ajuda oferecida, conversas e momentos de descontração.

Ao Grupo de Nanoestruturas Semicondutoras do DF-UFSCar, pelas medidas de fotoluminescência.

Aos técnicos do Departamento de Física da UFSCar pela ajuda oferecida.

Ao DF-UFSCar pela utilização de sua infraestrutura para a realização deste doutorado.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela concessão da bolsa de doutorado.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão da bolsa de Doutorado Sanduíche por meio do processo 88887.122662/2016-00 e pelo apoio financeiro a esta pesquisa por meio do Programa Pesquisador Visitante Especial - PPVE's processos 88881.062225/2014-01 e 88881.030500/2013-01.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo apoio financeiro a esta pesquisa por meio dos Auxílios Regulares à Pesquisa Processos #2012/08457 – 7 e #2013/00134 – 7.

# Resumo

No contexto atual das pesquisas que apontam para o desenvolvimento de materiais eletrocêramicos ecologicamente corretos, destaca-se o fato de não se obter uma única família de materiais capaz de mimetizar todas as propriedades dos PZTs (sistemas baseados em  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ ). No entanto, alguns estudos têm gerado novas expectativas quanto à possível multifuncionalidade nos materiais baseados em BNT ( $(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3$ ). A dopagem do BNT e de algumas composições no contorno de fase morfotrópico (CFM) do sistema BNT- $x$ BT (sendo BT sigla para o  $\text{BaTiO}_3$ ), com terras raras e alguns metais de transição, tem mostrado melhorias em algumas propriedades e o acoplamento real entre propriedades elétricas e ópticas, alavancando assim o interesse e a diversificação da pesquisa em torno dos materiais baseados em BNT. Com isso, a escolha dos dopantes utilizados neste trabalho esteve relacionada com a busca de multifuncionalidade em materiais baseados em BNT. Como objetivo geral tomou-se o estudo do BNT e do BNT6 ( $[(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})_{0,94}\text{Ba}_{0,06}]\text{TiO}_3$ , no CFM do sistema BNT- $x$ BT) dopados com diferentes elementos, o  $\text{Sm}^{3+}$  e  $\text{La}^{3+}$  atuando como elementos doadores na posição A e o  $\text{Nb}^{5+}$  sendo um elemento doador na posição B da estrutura perovskita. As amostras cerâmicas estudadas foram produzidas a partir do método de reação de estado sólido, sendo que uma rota adequada de processamento para os sistemas BNT-100 $x$ Sm, BNT6-100 $x$ Sm, BNT6-100 $x$ La e BNT6-100 $x$ Nb foi determinada. Por meio desta rota, foram obtidos materiais de alta qualidade, alta densificação e ausência de fases espúrias ou secundárias. Para todos os casos em estudo, realizaram-se as caracterizações estrutural (em temperatura ambiente), e dielétrica e mecânica (DMA e flexural) em função da temperatura e para várias frequências. De acordo com a necessidade, caracterizações adicionais (medidas de corrente de depolarização, de fotoluminescência, e de ciclos de histerese P-E) também foram realizadas. Para o BNT, vislumbrou-se um panorama geral dos mecanismos observados no intervalo de temperatura estudado, sendo proposta uma explicação física consistente para todos eles, com destaque para os processos de mobilidade de carga iônica espacial que ainda não haviam sido reportados na literatura. Já para o BNT6, através de medidas dielétricas e mecânicas foram identificados processos dependentes da frequência, em alta temperatura, relacionados com mobilidade de vacâncias de oxigênio. Além disso, os efeitos da substituição do  $\text{Sm}^{3+}$ , do  $\text{La}^{3+}$  e do  $\text{Nb}^{5+}$ , no BNT e no BNT6 foram analisados. Os padrões de difração de raios-X, em temperatura ambiente, revelaram a estabilização da fase tetragonal com a adição de cada dopante. As medidas dielétricas e os espectros anelásticos apresentaram deslocamento monótono para baixas temperaturas dos processos observados com o aumento do teor de Sm ou Nb. Em contraste, o La induziu deslocamentos com tendência não monótona. A desordem composicional induzida pela adição do elemento dopante gerou, em todos os casos, mudanças tanto na variação relativa do módulo de elasticidade quanto da parte real da permissividade, indicando uma possível

deterioração de propriedades piezoelétricas. Como esperado, a dopagem com  $\text{Sm}^{3+}$  gerou fotoluminescência. Uma análise conjunta dos espectros anelásticos e dos de fotoluminescência permitiu dizer que os diferentes mecanismos necessários para o balanço de carga na dopagem com  $\text{Sm}^{3+}$  como elemento doador em BNT e BNT6 são a redução de uma pequena quantidade de  $\text{Sm}^{3+}$  juntamente com a substituição preferencial de  $\text{Sm}^{3+}$  na posição do  $\text{Bi}^{3+}$ . Notou-se que o deslocamento para baixas temperaturas dos processos observados nas medidas dielétrica e mecânica, induzido pela adição do Nb, acontece juntamente com a consolidação da estrutura tetragonal, podendo permitir a estabilização e correlação entre nano regiões polares com fase P4bm em mais baixa temperatura, favorecendo assim o comportamento relaxor no sistema BNT6-100xNb. O estudo dos ciclos de histerese P-E em função da temperatura no sistema BNT6-100xNb, mostrou propriedades de armazenamento de energia muito promissoras. Finalmente, pôde-se indicar de maneira indireta uma possível sequência na evolução estrutural com a adição de La, observando-se, inesperadamente, a estabilização de uma fase ferroelétrica tetragonal majoritária nas composições BNT6-0,7La e BNT6-1La, o que poderia explicar a não monotonia observada na evolução das propriedades estudadas com o aumento do teor de La.

**Palavras-chaves:** Materiais ecologicamente corretos, anelasticidade, dopagem doadora, fotoluminescência, comportamento relaxor, multifuncionalidade.

# Abstract

In the current context of research that points to the development of ecologically correct materials highlights the fact that a single family of materials can not be obtained capable of mimicking all the properties of PZTs (systems based in  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ ). However, some studies have generated new expectations regarding the possible multifunctionality in materials based on BNT ( $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ ), being that the doping in BNT and some compositions in the MPB of the BNT- $x$ BT system (BT being the acronym for  $\text{BaTiO}_3$ ) with rare earths and some transition metals have shown improvements in some properties and the actual coupling between electrical and optical properties, thus leveraging the interest and diversification of the research on BNT based materials. The general objective was the study of BNT and BNT6 ( $[(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}]\text{TiO}_3$ , in the MPB of BNT- $x$ BT system) doped with different elements,  $\text{Sm}^{3+}$  and  $\text{La}^{3+}$  acting as donor elements at position A and  $\text{Nb}^{5+}$  being a donor element at position B. The samples were produced by the solid state reaction method. A suitable processing route was determined for producing the studied samples of the systems BNT-100 $x$ Sm, BNT6-100 $x$ Sm, BNT6-100 $x$ La and BNT6-100 $x$ Nb, obtaining samples of high quality, high densification and absence of spurious or secondary phases. In all cases, it was carried out a study including structural characterization at room temperature and dielectric and mechanical characterisations (DMA and flexural) as a function of temperature and for several frequencies. Additional characterizations (TSD current, photoluminescence, and hysteresis P-E measurements) were used when required. It was possible to glimpse a general panorama for the BNT, presenting a consistent physical explanation of all the processes observed in the studied temperature range. In this case, mechanisms of mobility of ionic space charge were observed and described, that were not yet reported in the literature. For BNT6, frequency dependent processes were identified at high temperature through dielectric and mechanical measurements, suggesting the mobility of oxygen vacancies. Effects of substitution of  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$  and  $\text{Nb}^{5+}$  on BNT and BNT6 were analysed. X-ray diffraction patterns at room temperature reveal the stabilization of the tetragonal phase with addition of each dopant. Dielectric measurements and anelastic spectra show that the increase of the Sm or Nb content induces monotonous displacement to low temperature of the observed processes, in contrast La induces shifts with a non-monotonous tendency. The compositional disorder induced by addition of the dopant element generates, in all cases, changes in both the relative variation of the elastic modulus and the real part of the permittivity, which may indicate the deterioration of piezoelectric properties. As expected,  $\text{Sm}^{3+}$  doping generates photoluminescence. The anelastic and photoluminescence spectra allows us to state that the different mechanisms required for charge balancing in  $\text{Sm}^{3+}$  doping in BNT and BNT6 are the reduction of a small amount of  $\text{Sm}^{3+}$  together with the preferential substitution of  $\text{Sm}^{3+}$  in the  $\text{Bi}^{3+}$  position. It can be observed that the shift to low temperature of

the processes observed in the dielectric and mechanical measurements, induced by the addition of Nb, occurs together with the consolidation of the tetragonal structure, which may allow the stabilization and correlation between polar nano-regions with phase P4bm in lower temperature, thus favouring the relaxor behaviour in the system BNT6-100 $x$ Nb. The study of the P-E hysteresis loops as a function of temperature in the BNT6-100 $x$ Nb system showed promising energy storage properties. Finally, a possible sequence in structural evolution with the addition of La can be indirectly indicated, the stabilization of a major tetragonal ferroelectric phase in BNT6-0.7La and BNT6-1La compositions was unexpectedly observed, which could explain the non-monotony observed in the measurements with the increase of La content.

**Key-words:** Eco-friendly materials, anelasticity, donor doping, photoluminescence, relaxor behavior, multifunctionality.

# Lista de Figuras

Figura 1.1 – Representações equivalentes de uma perovskita cúbica ideal. . . . .	21
Figura 1.2 – Curvas de histerese típicas para materiais ferroelétricos, antiferroelétricos e relaxores. . . . .	25
Figura 1.3 – A aplicação de uma tensão oscilatória num sólido real gera uma deformação também oscilatória mas defasada por um ângulo $\phi$ . . . . .	26
Figura 1.4 – Relação de fase entre tensão, deformação e módulo de flexibilidade complexo. . . . .	27
Figura 1.5 – Polarização espontânea e permissividade dielétrica em função da temperatura para os diferentes tipos de transição de fase observados em materiais ferroelétricos. . . . .	29
Figura 1.6 – Comportamento geral do módulo elástico $C^{(Z)}$ para transições de fase contínuas. . . . .	30
Figura 1.7 – Diagrama de fase do sistema BNT- $x$ BT. . . . .	32
Figura 2.1 – Rampas de calcinação e sinterização e formatos das amostras produzidas	38
Figura 2.2 – Representação esquemática dos sistemas utilizados para a caracterização mecânica. . . . .	42
Figura 3.1 – Padrão de difração de raios-X da cerâmica de BNT sinterizada. . . . .	46
Figura 3.2 – Espectro Raman obtido para o BNT. . . . .	46
Figura 3.3 – Ciclo de histerese P-E do BNT em temperatura ambiente. . . . .	48
Figura 3.4 – Partes real ( $\epsilon'$ ) e imaginária ( $\epsilon''$ ) da permissividade dielétrica do BNT como função da temperatura e para diferentes frequências. . . . .	49
Figura 3.5 – Espectro anelástico do BNT obtido no sistema flexural. . . . .	51
Figura 3.6 – Espectros anelásticos do BNT obtidos no DMA. . . . .	52
Figura 3.7 – Espectros anelásticos obtidos para o BNT nas três condições de medida utilizadas. . . . .	53
Figura 3.8 – Medida de corrente TSD para uma amostra de BNT polarizada e ciclos de limpeza térmica. Os processos de depolarização observados são indicados. . . . .	54
Figura 3.9 – Medida de corrente TSD do BNT. Os picos observados foram identificados. O ajuste do pico $P_{HT}$ e as curvas teóricas de $P_1$ e $P_2$ foram calculadas usando a equação 3.1 (ver texto abaixo). A subtração da curva teórica de $P_{HT}$ dos dados experimentais também foi incluída. . . . .	57
Figura 3.10 – Gráfico de Arrhenius do intervalo inicial de subida de $P_1$ e $P_2$ . O ajuste dos dados experimentais usando a equação 3.2 foi incluído. . . . .	59

Figura 3.11–Atrito interno do BNT medido durante o aquecimento com frequência de 1 Hz. O ajuste da anomalia $T_2$ e as curvas teóricas de $T_{21}$ e $T_{22}$ foram calculadas usando as equações 3.3 e 3.4. . . . .	60
Figura 3.12–Circuito equivalente utilizado para a modelagem do efeito do grão e do contorno de grão nas propriedades elétricas. . . . .	62
Figura 3.13–Permissividade dielétrica do BNT não polarizado medida durante o aquecimento com frequência de 1 MHz. O ajuste foi calculado tomando a parte real da equação 3.5 e considerando as equações 3.9, 3.6, 3.7 e 3.8. . . . .	63
Figura 3.14–Figura comparativa entre a medida de corrente TSD, o espectro anelástico obtido no DMA ( $f=1$ Hz) e a medida de permissividade dielétrica ( $f=1$ MHz). . . . .	64
Figura 3.15–Padrão de difração e espectro Raman da cerâmica de BNT6 sinterizada.	67
Figura 3.16–Parte real e imaginária da permissividade dielétrica e espectros anelásticos do BNT6 como função da temperatura e para diferentes frequências.	69
Figura 4.1 – Padrões de DRX do BNT e do BNT-2Sm. . . . .	71
Figura 4.2 – Partes real e imaginária da permissividade dielétrica do BNT-2Sm como função da temperatura e para diferentes frequências. . . . .	72
Figura 4.3 – Espectros anelásticos do BNT-2Sm obtidos no DMA e no sistema flexural.	73
Figura 4.4 – Figura comparativa entre o BNT e o BNT-2Sm. Os espectros anelásticos obtidos no DMA ( $f=0,1$ Hz) e as medidas de permissividade dielétrica ( $f=1$ kHz) foram incluídas. . . . .	74
Figura 4.5 – Evolução dos padrões de difração com aumento de Sm em BNT6-100xSm.	76
Figura 4.6 – Partes real e imaginária da permissividade dielétrica das cerâmicas de BNT6-100xSm como função da temperatura e do teor de $Sm^{3+}$ . . . . .	77
Figura 4.7 – Espectros anelásticos obtidos no sistema flexural para as amostras de BNT6-100xSm. . . . .	78
Figura 4.8 – Evolução com a temperatura do espectro de PL para a amostra de BNT-2Sm. . . . .	79
Figura 4.9 – Descomposição do espectro de PL do BNT-2Sm, as emissões correspondentes aos níveis de decaimento radiativo para o íon de $Sm^{3+}$ podem ser identificadas. . . . .	80
Figura 4.10–Espectro de fotoluminescência das diferentes composições medidos em $T=10$ K. . . . .	82
Figura 4.11–Evolução dos padrões de difração com aumento da quantidade de Nb em BNT6-100xNb. . . . .	85
Figura 4.12–Partes real e imaginária da permissividade dielétrica das cerâmicas de BNT6-100xNb como função da temperatura e do teor de $Nb^{5+}$ . . . . .	86

Figura 4.13–Espectros anelásticos obtidos no sistema flexural para as amostras de BNT6-100xNb. . . . .	88
Figura 4.14–Comportamento histerético do sistema BNT6-100xNb, medidas em temperatura ambiente. Ciclos de histerese P-E obtidos na saturação e evolução das polarizações máximas em função do campo elétrico aplicado. . . . .	89
Figura 4.15–Evolução da polarização remanescente e do campo elétrico coercitivo para as composições do sistema BNT6-100xNb em função da temperatura. A modo de ilustração, é apresentada a evolução com a temperatura do ciclo de histerese P-E para a amostra de BNT6. . . . .	90
Figura 4.16–Diagrama esquemático para o cálculo das propriedades de armazenamento de energia. . . . .	91
Figura 4.17–Análises de $U_{Total}$ , $U_{Armazenada}$ , $U_{Perda}$ e $\eta$ , em função da temperatura, obtidos para todas as composições de BNT6-100xNb. . . . .	92
Figura 4.18–Evolução dos padrões de difração com aumento de La em BNT6-100xLa. . . . .	95
Figura 4.19–Partes real e imaginária da permissividade dielétrica das cerâmicas de BNT6-100xLa como função da temperatura e do teor de $La^{3+}$ . . . . .	96
Figura 4.20–Espectros anelásticos obtidos no sistema flexural para as amostras de BNT6-100xLa. . . . .	98
Figura 4.21–Comportamento histerético do sistema BNT6-100xLa, medidas em temperatura ambiente. Ciclos de histerese P-E obtidos na saturação de cada uma das composições. . . . .	99
Figura A.1 – Reflexão especular de um feixe sobre planos paralelos num cristal. . . . .	105
Figura A.2 – Esquema das transições presentes no espalhamento Rayleigh e no espalhamento Raman do tipo Stokes e anti-Stokes. . . . .	107
Figura A.3 – Representação esquemática do circuito Sawyer-Tower para a medida de ciclos de histerese P-E. . . . .	107
Figura A.4 – Representação esquemática da técnica de espectroscopia mecânica. . . . .	110
Figura A.5 – Representação esquemática de uma estrutura de bandas de energia no espaço dos momentos. . . . .	112

# Lista de tabelas

Tabela 2.1 – Precursores utilizados na preparação das amostras estudadas. . . . .	36
Tabela 2.2 – Valores de densidades medidas pelo método de Arquimedes das amostras preparadas para este trabalho. . . . .	39
Tabela 3.1 – Parâmetros estruturais refinados para o BNT. . . . .	47
Tabela 3.2 – Valores finais de $E_n$ , $\sigma_{0n}$ e $Q_{0n}$ . . . . .	59
Tabela 3.3 – Parâmetros de ajuste finais dos processos de relaxação $T_{21}$ e $T_{22}$ , que compõem a anomalia $T_2$ . . . . .	61
Tabela 3.4 – Parâmetros de ajuste finais da permissividade dielétrica do BNT não polarizado. . . . .	63
Tabela 4.1 – Posições finais dos picos utilizados para a decomposição do espectro de PL do BNT-2Sm ( $T = 10$ K). . . . .	80
Tabela 4.2 – Valores de $P_{max}$ , $P_r$ , $E_{max}$ e $E_c$ dos ciclos de histerese, na saturação (justo abaixo do campo elétrico de quebra dielétrica), de cada uma das composições de BNT6-100xNb em RT. . . . .	89

# Lista de abreviaturas e siglas

A	Cátions metálicos, posição que estes ocupam na estrutura tipo perovskita (vide Figura 1.1).
B	Cátions metálicos, posição que estes ocupam na estrutura tipo perovskita (vide Figura 1.1).
BNT	$(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3$ , titanato de bismuto e sódio.
BNT- $x$ BT	Solução sólida de BNT com BT.
BNT-100 $x$ Sm	BNT dopado com Samário (vide Equação 2.1).
BNT6	Igual a BNT-0,06BT, $[(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})_{0,94}\text{Ba}_{0,06}]\text{TiO}_3$ .
BNT6-100 $x$ La	BNT6 dopado com Lantânio (vide Equação 2.1).
BNT6-100 $x$ Nb	BNT6 dopado com Nióbio (vide Equação 2.2).
BNT6-100 $x$ Sm	BNT6 dopado com Samário (vide Equação 2.1).
BT	$\text{BaTiO}_3$ , titanato de bário.
CFM	Contorno de fase morfotrópico.
Corrente TSD	Corrente de depolarização termicamente estimulada ( <i>Thermally Stimulated Depolarization current</i> ).
DF-UFSCar	Departamento de Física- Universidade Federal de São Carlos.
DMA	Analisador dinâmico mecânico ( <i>Dynamic Mechanical Analyzer</i> )
DRX	Difração de raios X.
E	Campo elétrico.
MAFA	Grupo de Materiais Funcionais Avançados
P	Polarização.
PL	Fotoluminescência ( <i>Photoluminescence</i> ).
PZT	$\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ , titanato zirconato de chumbo.
RE	Terras raras ( <i>Rare Earths</i> ).
RT	Temperatura ambiente ( <i>Room Temperature</i> ).
$x$	Quantidade de dopante em %mol/100.

# Sumário

<b>Introdução</b>	<b>17</b>
<b>1 Revisão da Literatura</b>	<b>20</b>
1.1 Materiais Cerâmicos	20
1.1.1 Materiais do Tipo Perovskita	20
1.2 Materiais Dielétricos, Piezoelétricos e Ferroelétricos	22
1.2.1 Materiais Ferroelétricos e Relaxores	23
1.3 Anelasticidade	25
1.4 Transições de Fase em Materiais Ferroelétricos	28
1.5 BNT e Sistemas Baseados em BNT	30
<b>2 Materiais e Métodos</b>	<b>35</b>
2.1 Preparação de Amostras pelo Método de Reação de Estado Sólido	35
2.2 Técnicas de Caracterização	40
<b>Resultados e Discussões</b>	<b>45</b>
<b>3 Composições base: BNT e BNT6</b>	<b>45</b>
3.1 Revelando os mistérios do BNT	45
3.1.1 Propriedades estruturais	45
3.1.2 Transições de fase, processos de relaxação e correntes TSD	47
3.1.2.1 Resultados	48
3.1.2.2 Análises	55
3.1.3 Conclusões Parciais: Panorama geral no BNT	65
3.2 Sobre o BNT6	67
3.2.1 Resultados e Análises	67
3.2.2 Conclusões Parciais	70
<b>4 Dopagem sobre as composições base</b>	<b>71</b>
4.1 $\text{Sm}^{3+}$ como dopante doador no BNT e no BNT6	71
4.1.1 Influência do $\text{Sm}^{3+}$ nas propriedades físicas do BNT: Resultados e Análises	71
4.1.2 Influência do $\text{Sm}^{3+}$ nas propriedades físicas do BNT6: Resultados e Análises	75
4.1.3 Fotoluminescência no BNT-2Sm e no BNT6-100xSm	79
4.1.4 Considerações finais sobre a dopagem com $\text{Sm}^{3+}$	81
4.1.5 Conclusões Parciais	83
4.2 $\text{Nb}^{5+}$ como dopante doador no BNT6	85

4.2.1	Influência do Nb <sup>5+</sup> nas propriedades físicas do BNT6: Resultados e Análises . . . . .	85
4.2.2	BNT6-100xNb: Sistema com potencial para armazenamento de energia . . . . .	88
4.2.3	Conclusões Parciais . . . . .	93
4.3	La <sup>3+</sup> como dopante doador no BNT6 . . . . .	95
4.3.1	Influência do La <sup>3+</sup> nas propriedades físicas do BNT6: Resultados e Análises . . . . .	95
4.3.2	Conclusões Parciais . . . . .	100
	<b>Conclusões gerais . . . . .</b>	<b>101</b>
	<b>Sugestões para Trabalhos Futuros . . . . .</b>	<b>103</b>
	<b>Anexos . . . . .</b>	<b>104</b>
	<b>ANEXO A Técnicas de caracterização . . . . .</b>	<b>105</b>
A.1	Difração de Raios-X (DRX) . . . . .	105
A.2	Espectroscopia Raman . . . . .	106
A.3	Medida de ciclos de histerese P-E . . . . .	107
A.4	Caraterização dielétrica . . . . .	108
A.5	Espectroscopia mecânica . . . . .	109
A.6	Medidas de corrente de Depolarização Termicamente Estimulada (TSD) . . . . .	111
A.7	A técnica de Fotoluminescência . . . . .	111
	<b>ANEXO B Artigos Publicados e participação em eventos . . . . .</b>	<b>113</b>
B.1	Artigos Publicados em revistas indexadas . . . . .	113
B.2	Resumos publicados em anais de congressos internacionais . . . . .	113
	<b>Referências . . . . .</b>	<b>115</b>

# Introdução

A necessidade de alternativas ecologicamente corretas para materiais cerâmicos em aplicações eletro-eletrônicas já está bem estabelecida e tem sido destaque nos últimos anos[1, 2], contribuindo significativamente para o grande incremento em pesquisas relacionadas ao tema. Como resultado dos esforços científicos na área, tem sido reportado que algumas soluções sólidas baseadas em  $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$  (BNT) e em  $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$  (KNN) são apontadas atualmente como as candidatas mais promissoras para substituição da família de materiais eletrocerâmicos mais empregada nas aplicações tecnológicas: o titanato zirconato de chumbo (PZT)[3–9]. Esta situação, e o fato de não se obter uma única família de materiais capaz de mimetizar todas as propriedades dos PZTs, colocou em destaque, na pesquisa em novos materiais eletrocerâmicos, a obtenção de compostos que visam aplicações específicas, mas, com as características desejadas, como: baixo custo, baixa ou nenhuma toxicidade, além da propriedade particular esperada para aplicação[10].

Nesse sentido, esses materiais que emergiram como candidatos para substituição daqueles baseados em chumbo devem possuir essencialmente as seguintes características (que compartilham com o PZT): baixo custo; estrutura cristalina do tipo perovskita (fórmula  $\text{ABO}_3$ ), a qual é uma das mais versáteis já que permite combinar facilmente íons em posições equivalentes da estrutura o que pode gerar uma ampla variedade de propriedades físicas num mesmo material; e a existência de um contorno de fase morfotrópico (CFM), que é caracterizado pela coexistência de diferentes fases (estruturais ou elétricas) energeticamente comparáveis numa mesma composição do material, podendo suas propriedades ser potencializadas[11, 12].

Motivados por tais avanços, o Grupo de Materiais Funcionais Avançados tem se também dedicado ao estudo de sistemas baseados em BNT e KNN, onde têm sido obtidos excelentes resultados, contribuindo para o avanço nesta temática[13–15]. Particularmente, para o sistema BNT- $x$ BT (sendo BT as siglas para o titanato de bário e  $x$  dado em %mol) foi observada a existência de CFM (característica desejada nos candidatos para substituição dos PZT's), sendo que a composição BNT-6BT (no CFM) apresentou um incremento no máximo da permissividade dielétrica (com relação às outras composições estudadas do sistema BNT- $x$ BT) e uma boa resposta ferroelétrica. No entanto, tais melhorias nas propriedades do BNT-6BT não podem ser consideradas como suficientes para a substituição dos materiais baseados em PZT nos dispositivos atuais.

Mais recentemente, alguns estudos têm gerado novas expectativas quanto à possível multifuncionalidade dos materiais baseados em BNT, sendo que a dopagem em BNT, e em algumas composições no CFM do BNT- $x$ BT, com terras raras e alguns metais de tran-

sição induz melhorias em algumas propriedades e o acoplamento real entre propriedades elétricas e ópticas nestes sistemas[16–21], alavancando assim o interesse e a diversificação da pesquisa em torno dos materiais baseados em BNT.

Considerando a lacuna atual entre as cerâmicas baseadas em BNT e as baseadas em chumbo, foi necessário mudar o raciocínio e se perguntar por aspectos que ajudem a progredir na pesquisa sem se estancar no objetivo de mimetizar as propriedades de outros materiais, encaixando assim a escolha dos dopantes na ideia de buscar a multifuncionalidade em materiais baseados em BNT. Assim, definiu-se inicialmente como objetivo da pesquisa apresentada neste documento o estudo do BNT e das composições no CFM do sistema BNT- $x$ BT, quando dopados com diferentes tipos de elementos, sendo a possibilidade de multifuncionalidade o foco de estudo. Para isso, escolheram-se o BNT e o BNT-6BT (BNT6) como composições base, e três diferentes elementos como dopantes, esses dopantes são:  $\text{Sm}^{3+}$  e  $\text{La}^{3+}$  atuando como elementos doadores na posição A da estrutura perovskita e  $\text{Nb}^{5+}$  atuando como elemento doador na posição B.

O  $\text{Sm}^{3+}$  foi escolhido como dopante levando em conta seu importante lugar como ativador na produção de luz laranja-vermelha intensa[22] e suas propriedades eletroquímicas (coordenação XII e raio iônico similar ao raio médio na sub-rede A de  $\text{ABO}_3$ ). O  $\text{La}^{3+}$  foi escolhido por sugestão das importantes melhorias em algumas composições de PZT, onde o lantânio induz excelentes propriedades eletro-ópticas, um comportamento relaxor e coeficientes piezoelétricos altíssimos[23–26]. E o  $\text{Nb}^{5+}$  foi escolhido pela existência de estudos[16, 27] que sugerem que a adição de Nb em composições baseadas em BNT pode induzir propriedades de armazenamento de energia.

Contudo, além do estudo da influência nas propriedades físicas do BNT e BNT- $x$ BT dos elementos dopantes anteriormente citados, o nosso propósito também foi, essencialmente, compreender os processos físicos exibidos por essas novas composições e sua capacidade de multifuncionalidade. Para isto, e considerando a importância da utilização de técnicas alternativas que sejam complementares às utilizadas convencionalmente para caracterização de materiais eletrocerâmicos, escolheu-se como técnica central de nosso estudo a espectroscopia mecânica já que esta fornece informação independente e complementar à obtida por meio das técnicas baseadas na resposta elétrica destes materiais.

Cabe destacar que a espectroscopia mecânica aplicada ao estudo de eletrocerâmicas tem-se mostrado uma das poucas técnicas capaz de identificar transições de fase entre duas fases ferroelétricas diferentes, sendo que em muitos dos casos a espectroscopia de impedância elétrica não se mostra sensível a este tipo de transição[13, 28, 29]. Além disso, a espectroscopia mecânica também possibilita a resolução de processos de relaxação que ocorrem em temperaturas muito próximas às de transições de fase em cerâmicas ferroelétricas, que não são possíveis de identificação por meio de outras técnicas comumente empregadas no estudo destes materiais[30].

---

Como forma de estender e complementar os estudos baseados na técnica de espectroscopia mecânica desta tese, foi realizado pelo autor um estágio de oito (8) meses junto ao *Istituto dei Sistemi complessi do Consiglio Nazionale delle Ricerche (ISC-CNR)* em Roma-Italia com supervisão do Dr. Francesco Cordero, considerado uma das maiores autoridades em espectroscopia mecânica aplicada a materiais eletrocerâmicos.

# 1 Revisão da Literatura

## 1.1 Materiais Cerâmicos

A maior parte dos materiais cerâmicos são compostos químicos inorgânicos ou soluções complexas, constituídos por elementos metálicos e não-metálicos ligados, principalmente, mediante ligações iônicas e/ou covalentes e que apresentam uma estrutura cristalina determinada. Estes materiais apresentam uma ampla gama de propriedades úteis (mecânicas, térmicas, ópticas, elétricas, magnéticas, químicas) no desenvolvimento de dispositivos para as mais variadas tecnologias, como: capacitores, sensores, atuadores, memórias DRAM não-voláteis, janelas ópticas, entre outras aplicações[31–33].

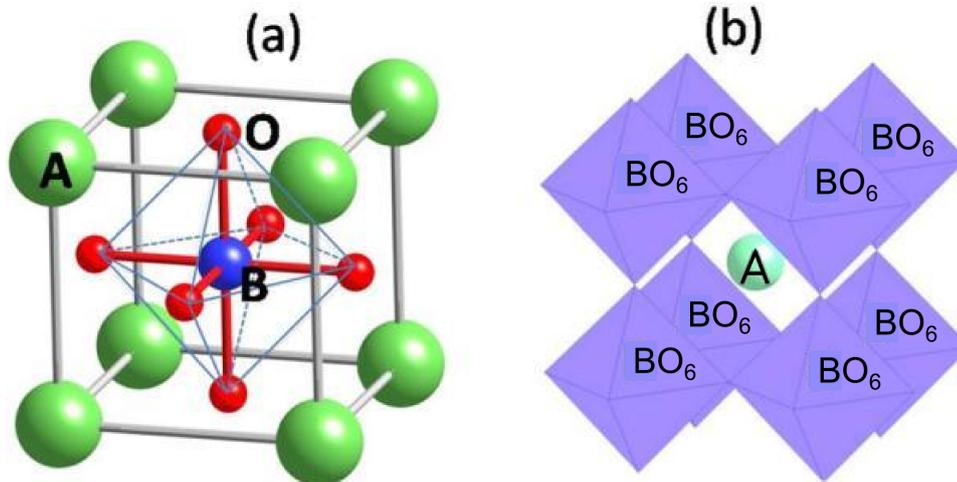
As cerâmicas podem apresentar diferentes tipos de estrutura cristalina dentre as quais se destacam os seguintes grupos: *ferritas hexagonais*, estrutura do tipo *corundum*, estrutura tipo *espinélio* e estrutura tipo *perovskita*, sendo que esta última corresponde à estrutura dos materiais objeto de estudo neste trabalho.

### 1.1.1 Materiais do Tipo Perovskita

A perovskita ( $\text{CaTiO}_3$ ) é um mineral escasso na crosta terrestre que cristaliza em forma ortorrômbica (pseudocúbica). Foi descoberta nos montes Urais na Rússia pelo mineralogista e químico alemão Gustav Rose em 1839 e foi assim denominada em homenagem ao mineralogista e oficial militar russo Lev Alexeievitch Perovskiy[34]. Perovskita também é o nome de um grupo de cristais que tem a mesma estrutura. Assim, as cerâmicas do tipo perovskitas possuem a disposição atômica do  $\text{CaTiO}_3$ . A fórmula genérica deste tipo de materiais é  $ABX_3$ , onde  $A$  e  $B$  são cátions metálicos e  $X$  corresponde a ânions não-metálicos, usualmente oxigênio ( $O$ ). Estes materiais, em sua forma ideal, possuem uma estrutura cúbica, na qual os vértices são ocupados pelos cátions  $A$ , no centro encontra-se o elemento  $B$ , e no centro de cada face do cubo os ânions  $O$  (ver Figura 1.1a). Na posição  $A$  podemos encontrar elementos alcalinos, alcalino-terrosos e elementos da família das terras raras. Já a posição  $B$  pode estar ocupada por uma grande variedade de elementos, como metais de transição, de acordo com as características dos elementos ocupantes dos sítios  $A$ . O sítio  $X$  da estrutura tipo perovskita é geralmente ocupado por oxigênio, mas também aceita-se outros elementos da família dos halogênios.

Uma outra representação desta estrutura é aquela mostrada na Figura 1.1b, onde cada cátion  $B$  define o vértice dos cubos vizinhos, e está fortemente ligado aos seis ânions em torno dele, pertencentes a cada uma das seis arestas dos cubos que convergem no vé-

Figura 1.1: Representações equivalentes de uma perovskita cúbica ideal. a) Representação da cela unitária com os íons A nos vértices. b) Representação a partir dos grupos octaédricos  $BO_6$ .



Fonte: Adaptado de [35].

tice. Os ânions definem os vértices de um octaedro. O cátion  $A$ , anteriormente visto como o vértice de um cubo, é agora considerado rodeado por oito octaedros com vértices compartilhados, cada um dos quais contém um cátion  $B$  no centro. Desta forma, a estrutura tipo perovskita é formada por grupos octaédricos  $BO_6$  muito estáveis, o que permite uma descrição poliédrica da rede cristalina como um conjunto de octaedros ligados por seus vértices onde os átomos  $A$  ocupam o centro dos espaços intermediários[36]. Em algumas perovskitas os cátions  $B$  permanecem no centro dos octaedros; no entanto, em outras, os cátions  $B$  se deslocam produzindo cristais polares eletricamente devido ao deslocamento do centro de cargas positivas em relação às cargas negativas.

Na prática, é comum o estudo das perovskitas com desvios da composição ideal  $ABO_3$ . Mais frequentemente trabalha-se, por exemplo, com perovskitas duplas  $AA'BB'O_6$ , nas quais as posições  $A$  ou  $B$  podem ser ocupadas até por dois elementos diferentes e também com sistemas em solução sólida compostos por dois ou mais materiais do tipo perovskita, o que facilita a introdução de diferentes cátions nos sítios  $A$  e  $B$ , permitindo a formação de uma “superestrutura ordenada” com novas ou melhores propriedades físicas e estruturais.

Como dito anteriormente, a estrutura ideal de uma perovskita é cúbica; no entanto, esta pode se distorcer segundo a relação dos raios atômicos e características particulares dos elementos  $A$  e  $B$ , modificando assim as propriedades físicas do material. Esta distorção estrutural, juntamente com defeitos existentes na rede cristalina, além dos desvios na composição ideal, são basicamente os responsáveis pela ampla variedade de propriedades físicas que os materiais do tipo perovskita apresentam[36, 37].

## 1.2 Materiais Dielétricos, Piezoelétricos e Ferroelétricos

Um material dielétrico ideal é aquele que não possui cargas livres na sua estrutura, no entanto, quando aplicado um campo elétrico externo as partículas que compõem o material (átomos, moléculas, etc.) podem formar dipolos elétricos devido ao deslocamento das cargas tanto na direção do campo como em direção oposta ao campo. Contudo, tais deslocamentos estão limitados por intensas forças restauradoras produzidas pela mudança na configuração das cargas do material. Do ponto de vista macroscópico, este efeito pode ser visualizado como o deslocamento de uma certa quantidade de carga positiva no material com respeito a outra negativa, implicando armazenamento de carga e polarização dielétrica. A polarização pode ocorrer em alguns materiais dielétricos quando uma tensão mecânica é aplicada, sendo este grupo de materiais denominados de piezoelétricos.

Das 32 classes cristalinas existentes somente 20 apresentam a característica de ser piezoelétricos. Entre os cristais piezoelétricos, os que apresentam polarização espontânea, em um determinado intervalo de temperatura, são chamados de piroelétricos. Alguns cristais piroelétricos apresentam polarização espontânea e permanente em condições normais, sendo denominados de cristais polares. Uma classe pertencente aos cristais polares pode ter sua polarização espontânea invertida sob a ação de um campo elétrico alternado, onde os estados de polarização são idênticos, diferindo somente no sentido do vetor de polarização: tal fenômeno recebe o nome de ferroeletricidade[31].

Por outro lado, para sólidos comuns, no regime elástico, uma tensão mecânica ( $T_{ij}$ ) produz uma deformação ( $S_{kl}$ ) proporcional à carga aplicada (lei de Hooke), o que pode ser escrito como:

$$T_{ij} = C_{ijkl}S_{kl} \quad \text{ou} \quad (1.1)$$

$$S_{ij} = s_{ijkl}T_{kl} \quad (1.2)$$

onde  $C_{ijkl}$  e  $s_{ijkl}$  são tensores recíprocos chamados de módulo elástico de rigidez (*stiffness*) e módulo elástico de flexibilidade (*compliance*), respectivamente.

A piezoeletricidade é a geração de polarização quando uma tensão mecânica é aplicada (efeito piezoelétrico direto)[31], ou de forma inversa, a produção de uma deformação devida a um campo elétrico aplicado (efeito piezoelétrico inverso).

Por outro lado, o comportamento dielétrico de um sólido dielétrico linear pode ser descrito pelo seu tensor permissividade dielétrica  $\varepsilon_{ij}$ , o qual relaciona o vetor campo

elétrico  $E_j$  com o vetor deslocamento elétrico  $D_i$ , que caracteriza como um sólido se polariza[38]:

$$D_i = \varepsilon_{ij} E_j \quad (1.3)$$

No caso de materiais piezoelétricos existe uma relação de causa e efeito entre os fenômenos elétricos e elásticos, de forma que a polarização que o sólido apresenta é função do campo elétrico aplicado e também das tensões mecânicas. Assim,  $D_i$  vem a ser:

$$D_i = \varepsilon_{ij}^T E_j + d_{ijk} T_{jk} \quad (1.4)$$

onde  $\varepsilon_{ij}^T$  é o tensor de permissividade dielétrica para tensão mecânica constante, e  $d_{ijk}$  é o tensor das constantes piezoelétricas. Existe também o fenômeno inverso: a deformação é função tanto das tensões mecânicas quanto do campo elétrico aplicado, ou seja,

$$S_{ij} = d_{ijk} E_k + s_{ijkl}^E T_{kl} \quad (1.5)$$

onde  $s_{ijkl}^E$  é a *compliance* para campo elétrico constante.

O efeito piezoelétrico está fortemente ligado à característica anisotrópica de um cristal, o que quer dizer que é necessária a existência de pelo menos uma direção de polarização dentro do sólido tensionado. Desse modo, poderia-se pensar que em materiais cerâmicos, os quais são essencialmente policristalinos, não deveria ocorrer a piezoelectricidade, já que seus momentos de dipolo elétricos estão todos orientados aleatoriamente. Contudo, um material cerâmico pode se tornar piezoelétrico se este for submetido a um campo elétrico intenso, a fim de orientar os dipolos na direção do campo aplicado.

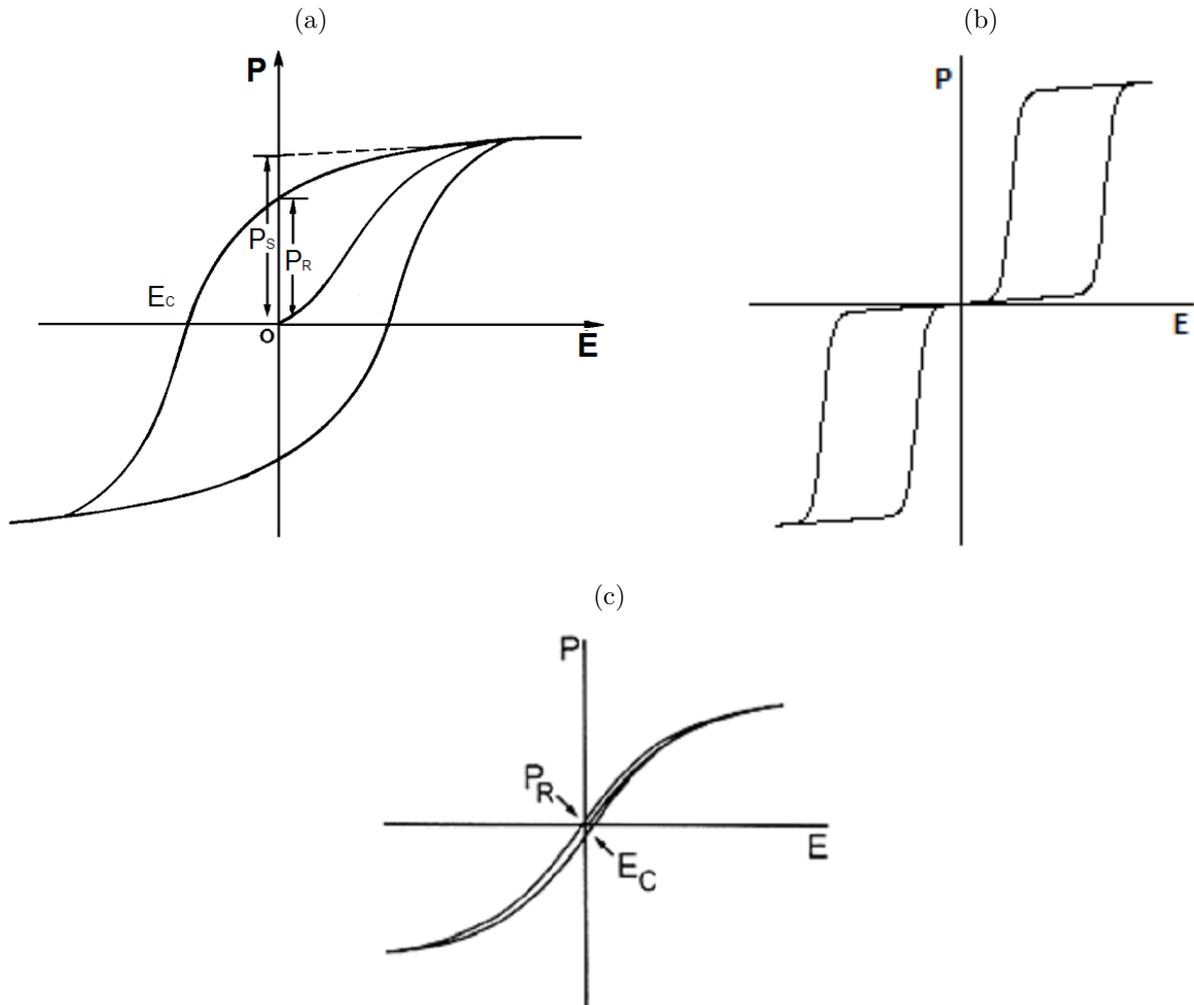
### 1.2.1 Materiais Ferroelétricos e Relaxores

Como foi mencionado, os ferroelétricos são cristais polares que podem ter sua polarização espontânea invertida sob a ação de um campo elétrico externo alternado[31]. Geralmente, em temperaturas inferiores a uma certa temperatura denominada temperatura de Curie, os materiais ferroelétricos possuem uma estrutura distorcida devido a pequenos deslocamentos dos íons no interior da cela unitária, os quais são responsáveis pela geração de momentos de dipolos elétricos permanentes e reversíveis no interior do material. Na temperatura de Curie ( $T_C$ ), os materiais ferroelétricos apresentam transição de fase ferroelétrica-paraelétrica, onde a fase polar (ferroelétrica) transforma-se numa fase não-polar (paraelétrica) com maior simetria (centrossimétrica) para  $T > T_C$ .

O comportamento da polarização ( $P$ ) em função de um campo elétrico externo aplicado ( $E$ ) define o chamado “ciclo de histerese P-E”. Na Figura 1.2a é apresentada uma curva de histerese típica de um material ferroelétrico. Para minimização da energia livre do sistema, os momentos de dipolo elétrico em ferroelétricos orientam-se na mesma direção em regiões denominadas de domínios ferroelétricos. A configuração desses domínios pode exercer forte influência sobre as propriedades físicas do material ferroelétrico[39]. Paredes de domínios são as regiões delimitadoras desses domínios ferroelétricos. As regiões polares encontram-se, a priori, com orientação aleatória, onde a aplicação de campo elétrico externo induz a orientação dos domínios ferroelétricos até a saturação ( $P_s$ ). Quando o campo elétrico é removido, os domínios ferroelétricos permanecem orientados promovendo assim a aparição de uma polarização macroscópica remanescente ( $P_r$ ) no material. Para desordenar a orientação dos domínios ferroelétricos, é necessária a aplicação de um campo elétrico denominado de campo coercitivo ( $E_c$ ), em sentido contrário à polarização, tornando-a nula[39]. Também pode ocorrer que a orientação dos momentos de dipolo elétrico no material, com campo elétrico nulo, seja antiparalela, produzindo polarização remanescente também nula (ver Figura 1.2b), os materiais que apresentam este comportamento são chamados de antiferroelétricos.

Existem também os chamados ferroelétricos relaxores (ou simplesmente relaxores), nos quais regiões polares de tamanho nanométrico (PNR) com direções de momentos de dipolo distribuídas aleatoriamente aparecem. A desordem composicional (ou seja, a desordem no arranjo de diferentes íons em sítios cristalográficos equivalentes) é uma característica comum nos relaxores. Um relaxor exibe um ciclo de histerese P-E chamado de *slim loop*, o qual é apresentado na Figura 1.2c. Para campos elétricos suficientemente altos, os nanodomínios do relaxor podem ser orientados levando a valores relativamente altos de polarização; no entanto, ao remover o campo, a maioria desses domínios re-adquire suas orientações aleatórias, resultando numa  $P_r$  pequena e, assim, um ciclo de histerese fino[40, 41].

Figura 1.2: O comportamento da polarização em função do campo elétrico ( $P$  Vs  $E$ ) descreve a curva de histerese típica para materiais ferroelétricos, antiferroelétricos e relaxores.  $E_c$  é o campo coercitivo,  $P_s$  a polarização de saturação e  $P_r$  a polarização remanescente. (a) Comportamento típico ferroelétrico; (b) Comportamento típico antiferroelétrico. (c) Comportamento típico relaxor.



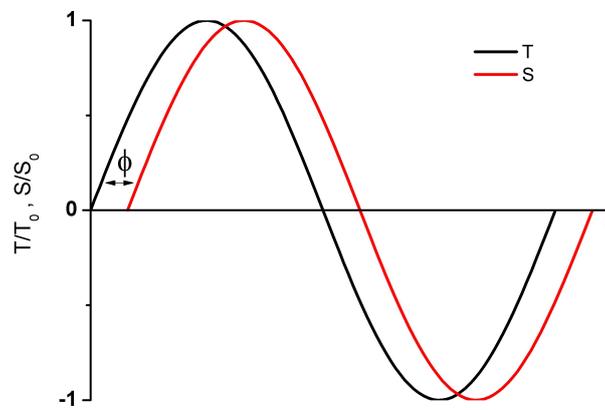
Fonte: Adaptado de, a) [39], b) [42], c) [40].

### 1.3 Anelasticidade

Quando um sólido ideal é submetido a uma tensão mecânica, dentro do regime elástico, a deformação exibida será proporcional à tensão aplicada, podendo este comportamento ser descrito satisfatoriamente pela lei de Hooke (equação 1.1). Entretanto, em sólidos reais, existe também uma dependência temporal entre a tensão mecânica aplicada e a deformação que é exibida (o equilíbrio não é alcançado de maneira instantânea). Esse comportamento da resposta elástica exibido por sólidos reais, denomina-se de comportamento anelástico ou anelasticidade[43, 44].

Em sólidos reais, se a tensão mecânica aplicada for alternada, a resposta do material também será uma deformação alternada que estará defasada da tensão por um ângulo  $\phi$  (como mostrado na Figura 1.3), que ocorre devido ao fato da não instantaneidade entre a tensão aplicada e a deformação exibida. Esta diferença de fase observada entre a tensão e a deformação está relacionada com a transformação de energia mecânica em energia térmica através de processos internos, podendo ser caracterizada macroscopicamente por meio do atrito interno exibido pelo sólido[29, 43, 44].

Figura 1.3: A aplicação de uma tensão oscilatória num sólido real gera uma deformação também oscilatória mas defasada por um ângulo  $\phi$ .



Fonte: Adaptado de [43].

Explicitamente podemos representar a tensão mecânica e a deformação como:

$$T = T_0 \exp(i\omega t) \text{ e} \quad (1.6)$$

$$S = S_0 \exp i(\omega t - \phi) \quad (1.7)$$

onde  $T_0$  é a amplitude da tensão,  $S_0$  é a amplitude da deformação e  $\omega$  é a frequência angular da oscilação.

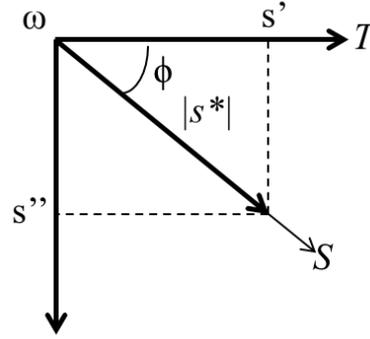
A relação  $S/T$  é uma quantidade complexa, chamada de módulo de flexibilidade complexo  $s^*(\omega)$ , que é função de  $\omega$ .

$$s^*(\omega) = \frac{S_0}{T_0} \exp[-i\phi(\omega)] = s'(\omega) - is''(\omega) \quad (1.8)$$

onde  $s'(\omega)$  e  $s''(\omega)$  são as partes real e imaginária de  $s^*(\omega)$ , sendo conhecidos como mó-

dulo de flexibilidade de armazenamento e módulo de flexibilidade de perda, respectivamente[44].

Figura 1.4: Relação de fase entre tensão, deformação e módulo de flexibilidade complexo.



Fonte: Adaptado de [44].

A tangente da diferença de fase entre a tensão e a deformação pode ser escrita em termos do módulo de flexibilidade de armazenamento e o módulo de flexibilidade de perda (ver Figura 1.4) como:

$$\operatorname{tg}(\phi(\omega)) = \frac{s''(\omega)}{s'(\omega)} \quad (1.9)$$

O significado das quantidades  $s'(\omega)$  e  $s''(\omega)$  é entendido pelo cálculo das energias armazenada e dissipada por ciclo de vibração. A energia dissipada ( $\Delta W$ ) por unidade de volume em um ciclo completo é:

$$\Delta W = \oint T dS = \int_0^{2\pi} T \frac{dS}{dt} dt = \pi s'' S_0^2 \quad (1.10)$$

Por outro lado, a máxima energia armazenada ( $W$ ) por unidade de volume é dada por:

$$W = \int_{\omega t=0}^{\omega t=\frac{\pi}{2}} T dS = \frac{1}{2} s' S_0^2 \quad (1.11)$$

A fração de energia perdida por ciclo é obtida pela divisão das duas últimas equações, obtendo-se como resultado que:

$$\frac{\Delta W}{W} = 2\pi \frac{s''}{s'} = 2\pi \operatorname{tg}(\phi) \quad (1.12)$$

O atrito interno ( $Q^{-1}$ ) exibido pelo material é definido como a medida da fração de perda de energia por ciclo (gerado pelo comportamento anelástico do material); assim,

da relação entre as partes real e imaginária do módulo de flexibilidade complexo temos que:

$$\frac{s''(\omega)}{s'(\omega)} = \operatorname{tg}(\phi(\omega)) = Q^{-1} \quad (1.13)$$

A energia absorvida (ou dissipada) denominada de atrito interno é considerada uma resposta mecânica macroscópica, induzida pelo campo de interação externo aplicado, originado a nível microscópico devido a interação com defeitos, fônons, elétrons, átomos, moléculas e demais processos microscópicos.

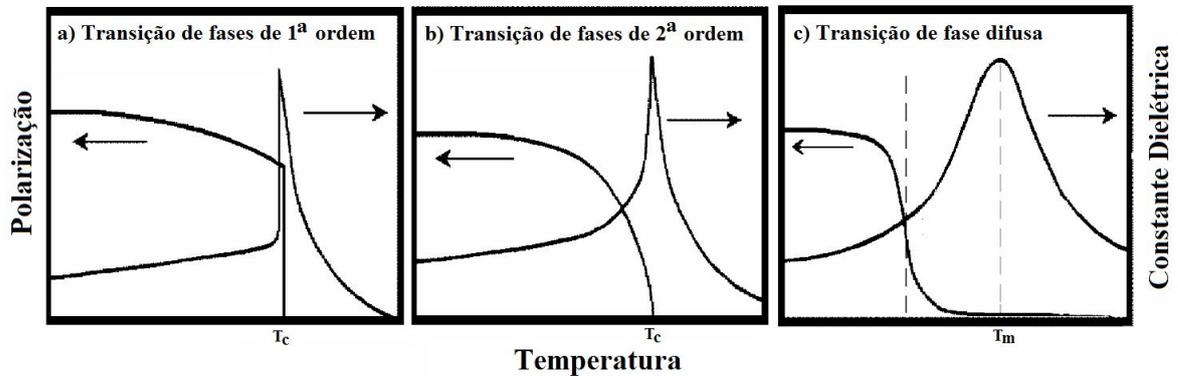
## 1.4 Transições de Fase em Materiais Ferroelétricos

De modo geral, duas formas comuns de transições de fase podem ser identificadas, nomeadas dependendo de como muda o parâmetro de ordem durante a transição, sendo que em ferroelétricos o chamado “parâmetro de ordem” é a polarização. A transição de primeira ordem é uma transição na qual existe descontinuidade no parâmetro de ordem em si mesmo, enquanto que na transição de segunda ordem é a primeira derivada do parâmetro de ordem que apresenta descontinuidade.

Os ferroelétricos “normais” apresentam transição de fase de primeira ou segunda ordem entre as fases ferroelétrica e paraelétrica, a qual ocorre, como já mencionado, na temperatura de Curie ( $T_c$ ). Com o aumento da temperatura, a permissividade dielétrica apresenta seu valor máximo em  $T_c$ , enquanto a polarização espontânea decai a zero abruptamente ou lentamente em transições de fase de primeira ou segunda ordem, respectivamente, nessa mesma temperatura (ver Figura 1.5 a) e b)). Para este tipo de material, a permissividade dielétrica em função da temperatura segue um comportamento tipo Curie-Weiss[31] (onde o inverso da permissividade dielétrica é linear com a temperatura) a temperaturas superiores a  $T_c$ . Além disso, a temperatura de máximo das partes real e imaginária da permissividade dielétrica é  $T_c$ .

Por outro lado, existem materiais para os quais a temperatura de transição de uma fase para a outra não está bem determinada, pois ocorre num intervalo de temperatura amplo, esta transição é chamada de transição de fase difusa (TDF) (ver Figura 1.5c)). Os ferroelétricos relaxores, de modo geral, podem apresentar TDF, sendo sua característica mais marcante a forte dependência das temperaturas de máxima permissividade dielétrica ( $T_m$ ) com a frequência de medida. Nestes casos, o comportamento do tipo Curie-Weiss só é observado a temperaturas muito superiores à temperatura de máxima permissividade dielétrica ( $T_m$ ), e as temperaturas de máximo das partes real e imaginária da permissividade dielétrica não coincidem[45].

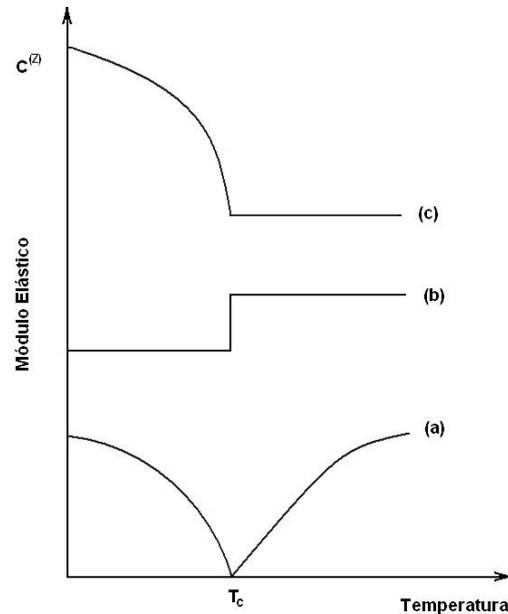
Figura 1.5: Gráfico da polarização espontânea e da permissividade dielétrica em função da temperatura para os diferentes tipos de transição de fase observados em materiais ferroelétricos.



Fonte: Adaptado de [45].

Do ponto de vista das transições de fase observáveis por meio de técnicas mecânicas, podem ser descritos três casos simples sobre o comportamento do módulo elástico nas proximidades de uma transição de fase. Em primeiro lugar, temos o caso onde o acoplamento é linear entre o parâmetro de ordem e a deformação, não sendo possível distinguir entre eles, pois ambas as quantidades possuem o mesmo tipo de simetria e sua dependência com a temperatura é igual, este fato também manifesta-se na instabilidade elástica, observando-se uma intensa diminuição da constante elástica ( $C^{(Z)}$ ) para o valor zero na transição de fase (Figura 1.6a); outro caso é onde se tem acoplamento com parâmetro de ordem quadrático e linear na deformação, aqui a deformação espontânea e sua “susceptibilidade” (os coeficiente elásticos) apresentam uma dependência com a temperatura mais fraca, indicando que a deformação espontânea é somente um efeito secundário (Figura 1.6b); por último, ainda pode existir o acoplamento que seja linear no parâmetro de ordem e quadrático na deformação, para este tipo de acoplamento, as constantes elásticas podem ser derivadas diretamente da densidade de energia livre, pois são quantidades isotérmicas, o comportamento exibido por este tipo de acoplamento é mostrado na Figura 1.6c.

Figura 1.6: Comportamento geral do módulo elástico  $C^{(Z)}$  para transições de fase contínuas, mostrando: a) acoplamento linear entre deformação e parâmetro de ordem; b) acoplamento quadrático no parâmetro de ordem e linear na deformação e c) acoplamento linear no parâmetro de ordem e quadrático na deformação.



Fonte: Adaptado de [46].

## 1.5 BNT e Sistemas Baseados em BNT

No contexto do estudo do BNT, tem se observado que apesar da grande quantidade de trabalhos relacionados, o estudo independente de propriedades estruturais, dielétricas ou mecânicas neste material não tem permitido a compreensão aprofundada do panorama geral dos processos que ele apresenta em função da temperatura, deixando diversas incógnitas sobre a conexão entre todas essas propriedades e sobre a natureza dos processos intermediários às transições de fase observadas.

Diferentes autores[3, 12, 28, 47–53] têm estudado as transições de fase no BNT mediante diferentes técnicas sensíveis aos tipos de transições de fases por ele apresentadas, onde tem-se dado especial ênfase ao estudo independente das transições estruturais e à resposta dielétrica neste material, sendo poucos os trabalhos que apresentam estudos das propriedades anelásticas do BNT. No entanto, ainda existem questões relativas à conexão destas propriedades, e sobre a natureza intrigante dos processos intermediários observados (especialmente em alta temperatura).

Do ponto de vista estrutural, Jones e Thomas[47] mostraram mediante difração de nêutrons que o BNT apresenta a seguinte sequência, durante o resfriamento, nas suas transições de fase: inicialmente, acima de 813 K apresenta estrutura cúbica; entre 773 K

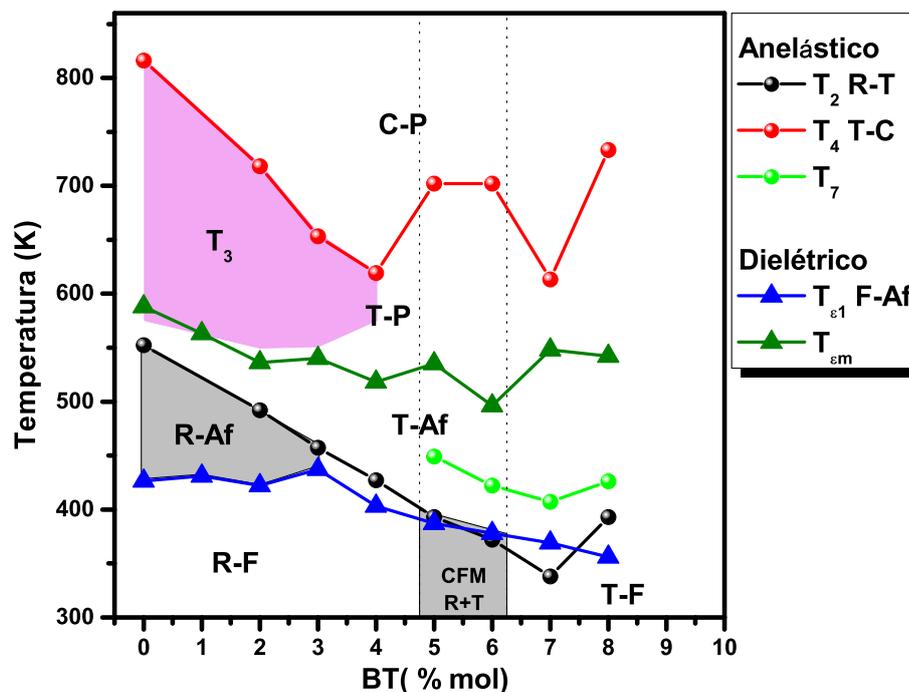
e 813 K uma transição estrutural entre as simetrias cúbica e tetragonal (P4bm) (C-T) acontece, mantendo-se tetragonal até 673 K; em seguida, entre 528 K e 673 K mostra-se a transição entre as estruturas tetragonal (P4bm) e romboédrica (R3c) (T-R); finalmente mantendo-se com simetria romboédrica até 5 K (limite inferior de temperatura do estudo). Posteriormente, Dorcet e colaboradores[48, 49, 54], refinando o passo de temperatura utilizado por Jones e Thomas e utilizando microscopia eletrônica transmissão *in situ* (TEM), mostraram em temperatura ambiente a presença de “plaquetas” com estrutura tetragonal (de poucas celas de espessura) embebidas na matriz romboédrica R3c no BNT. Além disso, eles também observaram que com o aumento da temperatura é desenvolvida uma fase modulada (entre 473 K e 573 K) que se apresenta como “folhas” ortorrômbricas (Pnma) e aparece nas interfaces entre domínios ferroelétricos no interior da matriz R3c. Além disso, uma transição de fase de segunda ordem da estrutura ortorrômbrica para a tetragonal (P4/mbm) ocorre próximo de 593 K. Acima de 673 K é sugerida a formação de uma fase também tetragonal P4<sub>2</sub>/mnm, e finalmente ao redor de 793 K a transição T-C ocorre. Devemos ressaltar o fato de que as estruturas (tetragonal e ortorrômbrica) que aparecem no interior da matriz R3c do BNT (antes da transição para a fase tetragonal) podem contribuir com o processo de relaxação observado ao redor de 500 K em medidas de permissividade dielétrica no BNT.

Com relação à resposta dielétrica do BNT, diversos autores apontam que duas regiões principais podem ser identificadas: a primeira (entre temperatura ambiente e  $\sim 490$  K), que mostra um processo caracterizado pelo deslocamento para temperaturas maiores com o aumento da frequência que poderia estar relacionado com uma transição de fase ferroelétrica-antiferroelétrica (F-Af) no material; Na segunda região, um pico em torno da temperatura de máxima permissividade dielétrica ( $\sim 590$  K) que é caracterizado por ocorrer numa faixa muito ampla de temperatura. Sendo que, devido à largura deste máximo, a uma possível pequena dispersão com a frequência (não apreciável na maioria dos trabalhos) e ao fato de que não há transformação estrutural na temperatura de máxima permissividade, é descrito como sendo uma transição de fase do tipo difusa (TDF) com caráter relaxor que pode ter relação tanto com a transição de fase estrutural de romboédrica para tetragonal (R-T) quanto com a transição do estado antiferroelétrico ao paraelétrico (Af-P) (ver por exemplo[50, 53, 55, 56]). Contudo, não parece existir consenso entre esses resultados e os estudos estruturais mencionados anteriormente. Outros pesquisadores[28, 52, 53] tentaram chegar a um bom acordo entre as propriedades estruturais e elétricas incluindo em suas análises a espectroscopia mecânica, que permite (em muitos casos) observar as transições de fase estruturais, e neste caso particular aproveitar o caráter piezoelétrico do BNT para relacionar os processos mecânicos observados com a sua resposta dielétrica. No entanto, novas questões emergem ao observar as diferentes faixas de frequência utilizadas e os limitados comentários dos processos mecânicos observados em temperaturas acima da transição R-T (ao redor de 570 K).

Já do ponto de vista de aplicação, na família dos cerâmicos piezoelétricos mais amplamente utilizados,  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$  (PZT), as melhores propriedades eletromecânicas são encontradas nas composições no chamado contorno de fase morfotrópico, o que tem sido atribuído à coexistência de múltiplas fases energeticamente compatíveis, à presença de fases de baixa simetria (monoclínica) e principalmente à formação de domínios ferroelétricos de tamanho nanométrico[31,57,58]. Os diferentes sistemas livres de chumbo baseados em BNT têm sido amplamente estudados devido às similaridades com aqueles baseados em Pb (tanto estruturais como na configuração eletrônica dos íons de  $\text{Bi}^{3+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ ). No entanto, elevados valores de condutividade e de campo elétrico coercitivo (seguramente relacionados com volatilização de Bi, devido às altas temperaturas de sinterização) dificultam a polarização do BNT puro, resultando em propriedades piezoelétricas insuficientes para aplicações práticas.

As soluções sólidas baseadas em BNT, e particularmente o sistema  $\text{BNT}-x\text{BT}$  é um dos sistemas mais promissores e extensivamente estudados devido às suas boas propriedades piezoelétricas quando analisado seu CFM, que encontra-se em torno da temperatura ambiente (RT) e para composições com  $x \approx 0,05 - 0,07$  (ver por exemplo[3,13,59,60]). O diagrama de fase do sistema  $\text{BNT}-x\text{BT}$  foi reportado recentemente pelo autor desta tese[13], sendo identificado o CFM do sistema em RT, além de outros processos intermediários observados em alta temperatura para composições próximas do BNT (vide Figura 1.7).

Figura 1.7: Diagrama de fase do sistema  $\text{BNT}-x\text{BT}$ . R=Romboédrico, T=Tetragonal, C=Cúbico, F=Ferroelétrico, Af=antiferroelétrico, P=paraelétrico.



Fonte: Adaptado de [13].

No sistema BNT- $x$ BT a composição BNT6, escolhida como base neste trabalho, tem-se tornado representativa do CFM. Para esta composição, uma fase P4bm (fracamente polar) com ordenamento antiferroelétrico não compensado foi observada mediante estudos de TEM[61, 62] junto à fase romboédrica ferroelétrica R3c em RT (o que é compatível e esperado a partir das descrições das propriedades estruturais do BNT feitas anteriormente).

Na procura por novas propriedades, que podem ser exibidas pelas composições pertencentes ao sistema BNT- $x$ BT, optou-se por estudar propriedades que são geradas pela adição de elementos dopantes. Recentemente alguns estudos têm gerado novas expectativas relacionadas à possível multifuncionalidade em materiais baseados em BNT[16–22, 63–67, 72–74, 85].

A dopagem com terras raras (RE) e alguns metais de transição no BNT e algumas composições no CFM do BNT- $x$ BT, elaboradas por diferentes técnicas e em diferentes formatos (como amostras volumétricas, compósitos e filmes finos) indicam aprimoramento em algumas das suas propriedades e mostram o acoplamento real entre propriedades ópticas e elétricas[16–21, 63–66]. É conhecido que a introdução de íons de RE na rede do BNT e BNT- $x$ BT gera fotoluminescência (PL), com emissões na faixa de comprimento de onda desde visível até infravermelho próximo (ver por exemplo[18, 20, 66, 67]), mas como a dopagem com RE influencia em outras propriedades físicas ainda não é claro. O  $\text{Sm}^{3+}$  como dopante foi escolhido levando em conta seu importante lugar como ativador para produzir luz laranja-vermelha intensa[22], e suas propriedades eletroquímicas (coordenação XII e raio iônico similar ao raio médio na sub-rede A de  $\text{ABO}_3$ ). Assim, foram estudados os efeitos da adição de diferentes quantidades de  $\text{Sm}^{3+}$  nas composições BNT e BNT6 (no CFM do sistema BNT- $x$ BT).

Durante os últimos anos, os materiais relaxores ferroelétricos (RFE) ecologicamente corretos têm-se destacado pelo seu elevado potencial para a substituição dos que contêm chumbo, isto devido às suas boas propriedades físicas, não toxicidade e vantagens para o meio ambiente, quando utilizados em dispositivos eletrônicos[32, 68–70]. Também, tem-se evidenciado o incremento na demanda por dispositivos de armazenamento de energia eficientes, assim, coloca-se como característica desejável uma alta densidade de armazenamento de energia, sendo que a estabilidade térmica desses dispositivos numa faixa ampla de temperatura resulta indispensável para aplicações.

Devido aos relativamente altos valores de polarização de saturação dos sistemas baseados em BNT, esses materiais aparecem como promissores candidatos para aplicações em armazenamento de energia[16, 71], apesar disso, a orientação dos domínios ferroelétricos resulta em grandes ciclos de histerese e de perdas de energia limitando a capacidade de armazenamento. No entanto, de acordo com trabalhos anteriores [72–74], os sistemas baseados em BNT com estado relaxor ergódico ordenado de curto alcance (*short-range-*

*ordered ergodic relaxor state*, ER), o qual pode ser induzido pela incorporação de íons (nas posições A ou B da estrutura) capazes de perturbar o ordenamento ferroelétrico do sistema, tendo ciclos de histerese finos (*slim loops*), uma grande diferença entre as polarizações de saturação e remanescente, baixos campos coercitivos e baixas perdas dielétricas, exibirão propriedades de armazenamento de energia superiores. Isso os torna promissores candidatos para aplicações como capacitores pulsados de alta densidade de potência[75–79] e atuadores[80].

Estudos realizados em sistemas baseados em BNT sugerem que a adição de  $\text{Nb}^{5+}$  (elemento substitucional na posição do  $\text{Ti}^{4+}$ ) pode induzir um ciclo de histerese do tipo *slim loop* e o deslocamento para menores temperaturas do processo de relaxação observado em BNT6 (ver por exemplo[16, 27]), também mostram que essa dopagem permite diminuir a volatilização de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (minimizando assim o excesso de  $\text{Na}^{1+}$ )[81], ao mesmo tempo que seu efeito na estrutura cristalina afeta o ordenamento ferroelétrico do sistema, melhorando a densidade de energia armazenada[76, 77, 79, 80]. Levando isto em consideração, e o comportamento apresentado pelo BNT6 (no CFM do sistema BNT- $x$ BT), o qual tem mostrado mediante medidas dielétricas um processo de relaxação (entre 396 K e 500 K) produto da interação entre nano regiões polares[82] associado com a mistura de fases, escolheu-se o  $\text{Nb}^{5+}$  como elemento dopante na composição BNT6.

Em algumas composições de PZT, o lantânio induz excelentes propriedades eletro-ópticas e um comportamento relaxor, adicionalmente, na microestrutura, a adição de La destrói o ordenamento ferroelétrico de longo alcance da fase R3c, dando lugar a domínios de tamanho nanométrico facilmente orientáveis com a aplicação de um campo elétrico externo. Como consequência disto coeficientes piezoelétricos altíssimos são observados nesses materiais[23–26]. Considerando o fato de que o sistema BNT- $x$ BT tem alcançado uma posição de destaque entre os sistemas livres de chumbo, e que possui um CFM incluindo a fase romboédrica R3c e tetragonal P4bm, com um comportamento relaxor bem definido em torno de 450 K[82], além da existência de trabalhos que indicam que a adição de pequenas quantidades de  $\text{La}^{3+}$  favorece o comportamento relaxor em mais baixa temperatura e a melhora das propriedades piezoelétricas das composições no CFM do sistema BNT- $x$ BT[83–85], escolheu-se o  $\text{La}^{3+}$  como elemento dopante na composição BNT6.

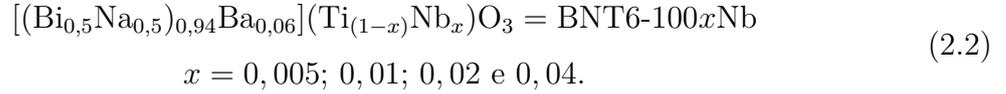
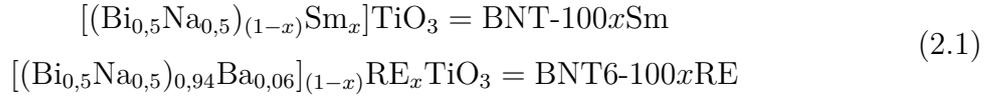
## 2 Materiais e Métodos

As principais etapas contempladas durante a realização deste trabalho foram a obtenção, por meio de técnicas viáveis para utilização em escala industrial, de amostras de BNT e BNT6 puras e dopadas com diferentes elementos e suas correspondentes caracterizações. Foram realizadas caracterizações diversas (estruturais, elétricas, ópticas e mecânicas), com o objetivo de se entender melhor os mecanismos físicos responsáveis pelas propriedades apresentadas por estes materiais. Resumidamente, as características estruturais das amostras foram analisadas por meio de difração de raios-X (DRX) e espectroscopia Raman. Já o estudo das transições de fase (e processos de relaxação termicamente ativados) foram realizados por meio de medidas de espectroscopia mecânica e da permissividade dielétrica em função da temperatura. Além destas técnicas, utilizou-se caracterizações complementares (como medidas de corrente TSD, de fotoluminescência e de ciclos de histerese P-E), que foram empregadas de acordo com o elemento dopante (e a sua consequência nas propriedades físicas das composições base). A seguir, é apresentada a metodologia empregada em cada uma destas etapas, bem como as condições utilizadas em cada uma das caracterizações.

### 2.1 Preparação de Amostras pelo Método de Reação de Estado Sólido

O Grupo de Materiais Funcionais Avançados (MAFA) do Departamento de Física da UFSCar tem adquirido autonomia e ampla experiência na síntese de materiais cerâmicos (a partir de diferentes métodos), produzindo amostras de alta qualidade, por meio da utilização de protocolos rígidos que garantem uma excelente reprodutibilidade. As amostras de BNT e BNT6 (com e sem dopante) estudadas nesta tese foram preparadas pelo autor, nas dependências do grupo MAFA (DF-UFSCar), por meio do método de reação de estado sólido. Este método caracteriza-se por permitir a síntese do material desejado mantendo sempre os precursores na fase sólida, o que é possível mediante o uso adequado de temperatura e pressão. Pode-se dizer que é um dos métodos mais empregados para síntese de materiais cerâmicos policristalinos, pois é de fácil implementação, viável para aplicação em larga escala, além de ser de baixo custo (se comparado com outras técnicas de obtenção desse tipo de material).

As composições estudadas neste trabalho foram<sup>1</sup>:



Na expressão 2.1 RE (*Rare Earths*) faz referência ao La (com  $x = 0,001; 0,002; 0,004; 0,007; 0,01; 0,014$  e  $0,02$ ) e ao Sm (com  $x = 0,02$  quando adicionado ao BNT e  $x = 0,01; 0,02$  e  $0,04$  quando adicionado ao BNT6). Claramente, as composições com  $x = 0$  (BNT-0Sm, BNT6-0Sm, BNT6-0Nb e BNT6-0La) correspondem ao BNT e ao BNT6 sem dopante, podendo-se utilizar uma ou outra notação sem ambiguidade.

Nominalmente a dopagem realizada em todos os casos foi substitucional (como evidenciado pelas equações 2.1 e 2.2), o  $\text{Sm}^{3+}$  e o  $\text{La}^{3+}$  ingressam como dopantes doadores na posição A da perovskita, em quanto que o  $\text{Nb}^{5+}$  ingressa como dopante doador na posição B.

As etapas (na sequência utilizada) envolvidas na produção de amostras cerâmicas pelo método de reação de estado sólido são descritas a seguir:

- **Secagem e Pesagem:** A quantidade de cada reagente necessária para produzir as composições mencionadas acima foi determinada, levando-se em consideração as proporções estequiométricas dadas pelas expressões 2.1 e 2.2. Partiu-se de precursores de alta pureza, conforme apresentado na Tabela 2.1, que foram colocados numa estufa de secagem a 393 K por 24 h para eliminar a umidade. Em seguida, foram aferidas as massas de cada reagente (previamente calculadas) utilizando uma balança de precisão.

Tabela 2.1: Precursores utilizados na preparação das amostras estudadas.

Precursor	Fabricante	Pureza
$\text{Bi}_2\text{O}_3$	Acros Organics	99,9%
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	Acros Organics	99,8%
$\text{BaCO}_3$	Alfa Aesar	99,8%
$\text{Sm}_2\text{O}_3$	Aldrich	99,9%
$\text{Nb}_2\text{O}_5$	Alfa Aesar	99,9%
$\text{La}_2\text{O}_3$	Acros Organics	99,99%
$\text{TiO}_2$ (anátase)	Aldrich	99,8%

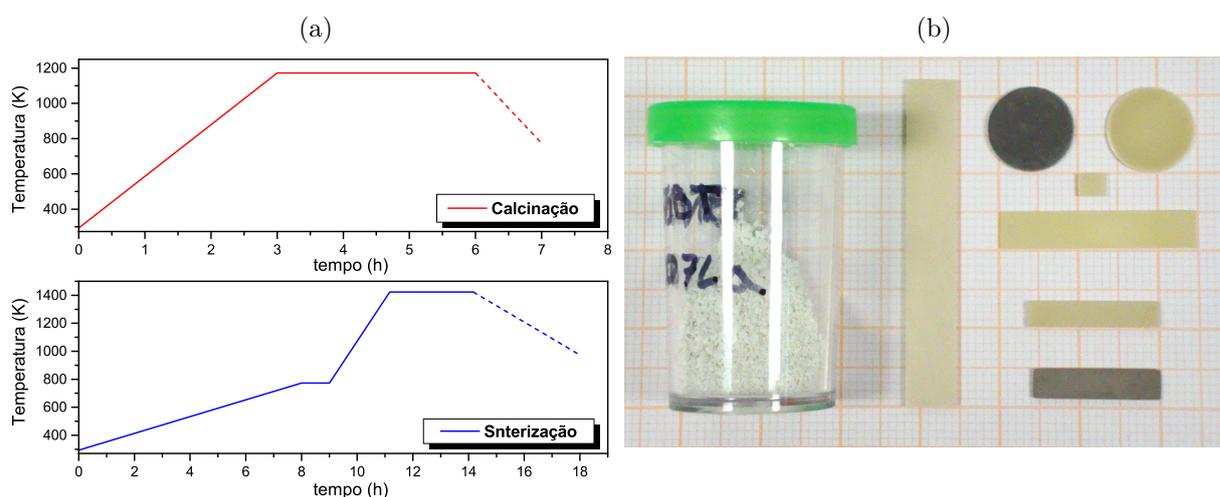
<sup>1</sup> As equações apresentadas representam a substituição nominal esperada, não correspondendo com a reação química balanceada.

Aqui temos que fazer um pequeno parêntese e nos referirmos brevemente às fases do  $TiO_2$ : O  $TiO_2$  pode apresentar em temperatura ambiente diferentes fases estruturais, as duas principais (produzidas em larga escala industrialmente) são a fase anátase e a fase rutilo. A fase anátase é uma fase metastável, que pode-se transformar irreversivelmente em rutilo (que é estável) mediante um tratamento térmico adequado. Foi suposto que a dita transformação de anátase para rutilo poderia contribuir negativamente durante a reação química que acontece na etapa da calcinação, pois as temperaturas atingidas nessa etapa podem favorecê-la. Assim, adotou-se como padrão prévio à preparação das amostras que o  $TiO_2$  (disponível inicialmente em fase anátase) deve ser transformado em rutilo mediante um tratamento térmico a 1373 K por doze horas e depois cuidadosamente macerado. Neste ponto, o  $TiO_2$  em fase rutilo, passa a considerar-se como um dos precursores na preparação das amostras.

- **Mistura:** os precursores, secos e pesados, foram então misturados em moinho de bolas por 24 h, num frasco de polipropileno contendo álcool isopropílico e cilindros de zircônia reforçada com ítria (atuando como peças de moagem). O líquido foi escolhido de acordo com a estabilidade química dos reagentes neste meio, sendo o mais inerte possível. Após a mistura, o álcool foi eliminado em estufa de secagem. O objetivo desta etapa foi a obtenção de uma mistura homogênea dos precursores, necessária para continuar com a etapa seguinte.
- **Calcinação:** É nesta etapa onde efetivamente acontece a reação química entre os reagentes (previamente misturados) e a formação da fase desejada, que se dá por meio da realização de um tratamento térmico adequado. Dependendo do caso, mais de uma etapa de calcinação pode ser necessária para a obtenção de uma fase majoritária na amostra. Aqui, a mistura de reagentes foi colocada num forno e aquecida 1173 K por 3 h, sem necessidade de mais de uma etapa de calcinação.
- **Moagem e Compactação:** O material obtido até aqui, apesar de possuir a fase desejada, continua sendo pó. O processo de moagem e compactação foi então realizado, visando a obtenção das condições necessárias para que a sinterização (etapa final) seja efetiva, isto é: homogeneização, redução do tamanho de partícula do pó (aumentando a área superficial efetiva), e compactação apropriada do material. Para tal, após a calcinação, e posterior moagem e secagem, foi adicionado polyvinyl butyral (PVB) como aglutinante aos pós (3%p). Depois disso, os pós foram compactados uniaxialmente em moldes com formatos de barra retangular (largura de 8 mm e comprimentos de 30 mm ou 50 mm) e de disco com diâmetro de 13 mm. A seguir, as barras e pastilhas compactadas foram prensadas isostaticamente a 250 MPa, para aumentar o grau de compactação (diminuição da fração de volume vazio entre as partículas do pó) e eliminar tenções residuais devido à compactação uniaxial.

- **Sinterização:** Também chamada de sinterização em fase sólida, faz referência ao caso onde fases líquidas não são envolvidas no processo. Esta é a etapa na qual consegue-se que as partículas de um material compactado (poroso) se unam por difusão em estado sólido. Na sinterização, o pó compacto é submetido a um tratamento térmico (energia térmica), sendo verificados basicamente dois fenômenos: densificação e crescimento de grão, podendo-se deste modo conseguir, na microestrutura do material, grãos de até vários micrômetros de tamanho. As amostras retangulares e cilíndricas, devidamente prensadas, foram sinterizadas sobre uma camada de pó do mesmo material (com o intuito de compensar possível volatilização) num cadinho de alumina coberto. Para as amostras sem dopante o tempo de sinterização foi de 3 h, já para as amostras dopadas observou-se que há uma melhora na densificação se utilizado 5 h como tempo de sinterização. As temperaturas de sinterização foram 1393 K para as amostras com BNT e 1423 K para as amostras com BNT6. Na Figura 2.1a são apresentadas (de maneira ilustrativa) rampas de temperatura correspondentes com os tratamentos térmicos de calcinação e sinterização; note-se no processo de sinterização o patamar em 773 K, implementado para garantir a eliminação do aglutinante das amostras.

Figura 2.1: (a) Rampas de calcinação e sinterização utilizadas na preparação das amostras, a linha pontuada representa resfriamento por inércia térmica. A primeira etapa do processo de sinterização (até 773 K) é implementada para a eliminação do aglutinante das amostras. (b) Formatos das amostras produzidas para cada uma das composições.



Fonte: Autoria própria.

Após a sinterização, a camada superficial das amostras foi removida mecanicamente por lixamento e, em seguida, a densidade de cada amostra foi determinada por meio do método de Arquimedes. Na Tabela 2.2 são reportados os valores de densidade final das amostras preparadas neste trabalho. Pode-se dizer que a obtenção de todas as

amostras, nas composições propostas, ocorreu de maneira satisfatória, tendo sido obtidas amostras com elevado grau de densificação. Para as amostras sem dopante, têm-se valores de densificação próximos de 98%, isto considerando as densidades teóricas (do BNT 5,980 g/cm<sup>3</sup> e do BNT6 5,943 g/cm<sup>3</sup>) obtidas mediante refinamentos pelo método de Rietveld[13]. De maneira geral, nas amostras dopadas, é observado um ligeiro aumento na densidade com o incremento da quantidade de dopante; isto pode-se relacionar com o fato de que as massas atômicas tanto do Sm quanto do La são maiores que a meia das massas dos demais elementos que ocupam o sítio A, sendo tal fato similar ao caso do Nb (no sítio B) com respeito à massa do Ti. No entanto, foi necessário incrementar o tempo de sinterização para atingir altos valores de densificação nas amostras dopadas. Note-se também que a densidade das amostras dopadas não excedeu a das composições sem dopante (BNT e BNT6).

Tabela 2.2: Valores de densidades medidas pelo método de Arquimedes das amostras preparadas para este trabalho.

Dopante	Composição	Densidade( $\frac{g}{cm^3}$ )
-	BNT	5,876
-	BNT6	5,807
Sm <sup>3+</sup>	BNT-2Sm	5,861
Sm <sup>3+</sup>	BNT6-1Sm	5,726
Sm <sup>3+</sup>	BNT6-2Sm	5,744
Sm <sup>3+</sup>	BNT6-4Sm	5,794
La <sup>3+</sup>	BNT6-0,1La	5,800
La <sup>3+</sup>	BNT6-0,2La	5,775
La <sup>3+</sup>	BNT6-0,4La	5,774
La <sup>3+</sup>	BNT6-0,7La	5,752
La <sup>3+</sup>	BNT6-1La	5,753
La <sup>3+</sup>	BNT6-1,4La	5,535
La <sup>3+</sup>	BNT6-2La	5,640
Nb <sup>5+</sup>	BNT6-0,5Nb	5,755
Nb <sup>5+</sup>	BNT6-1Nb	5,757
Nb <sup>5+</sup>	BNT6-2Nb	5,769
Nb <sup>5+</sup>	BNT6-4Nb	5,826

Para realizar as diferentes caracterizações físicas de interesse neste trabalho, que são descritas na próxima Seção, as amostras sinterizadas foram cortadas (utilizando-se de uma cortadeira de precisão da marca Pace Technologies, modelo PICO155) para a obtenção de placas cerâmicas com geometria retangular ou circular (com dimensões menores às dadas durante a prensagem) e espessuras da ordem de 0,7 mm (considerada adequada para a maioria das medidas realizadas), polidas mecanicamente e, por último, tratadas termicamente a 923 K por 2 h para minimizar possíveis tensões residuais provenientes

dos procedimentos de corte e polimento, umidade excessiva e possível contaminação por elementos orgânicos. Na Figura 2.1b é apresentado um exemplo de amostras com os diferentes formatos produzidos para cada uma das composições.

## 2.2 Técnicas de Caracterização

**Caraterizações básicas:** Para acompanhar a preparação das amostras pelo método de reação de estado sólido, se faz necessária a aplicação de técnicas capazes de fornecer informações de caráter estrutural que permitam a determinação da estrutura cristalina do material, sendo que as utilizadas no desenvolvimento deste trabalho foram a difração de raios-X (DRX) e a espectroscopia Raman.

**Estudo de transições de fase:** As diferentes transições de fase apresentadas por um material (transições estruturais, elétricas, magnéticas, etc.) são uma assinatura própria deste, notando que, apesar das diferenças no comportamento do parâmetro de ordem associado a cada tipo de transição, pode existir correlação direta entre uma e outra. Deste modo, é importante o estudo das transições de fase mediante técnicas que ofereçam informações independentes e complementares das propriedades (e sua evolução) do material. Com essa finalidade, foram empregadas a técnica de espectroscopia mecânica e medidas dielétricas (que também permitem o estudo de processos de relaxação termicamente ativados), as quais são complementares, permitindo correlacionar as propriedades anelásticas e elétricas nos materiais em estudo.

**Propriedades elétricas e ópticas:** Como técnicas de caracterização complementares (mas não menos importantes) às mencionadas acima, foram utilizadas as caraterizações ferroelétrica, de correntes de depolarização termicamente estimuladas (TSD) e fotoluminescência (PL). Tais técnicas complementares foram empregadas de acordo com os elementos dopantes empregados e a possibilidade de multifuncionalidade nas composições em análise.

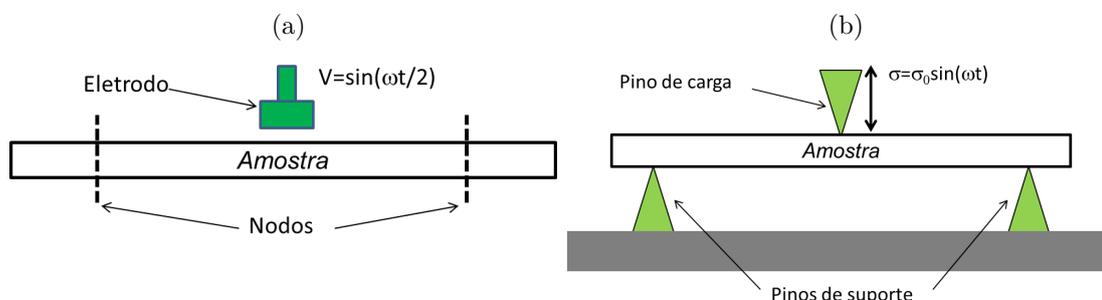
Através da comparação entre as diferentes técnicas empregadas, espera-se que estas ofereçam, conjuntamente, uma visão geral dos processos físicos envolvidos e da sua natureza, assim como da dependência das propriedades físicas com o teor de dopante (em cada caso).

No anexo A é realizada uma breve descrição das técnicas de caracterização utilizadas no desenvolvimento deste trabalho, os equipamentos e as condições de medida são apresentados a seguir:

- As estruturas cristalinas das cerâmicas sinterizadas foram analisadas por difração de raios-X (DRX) em temperatura ambiente (RT). Esta técnica é não destrutiva e permite medidas sobre amostras em pó ou volumétricas, o que a torna adequada para o estudo (e controle entre as etapas de preparação) das propriedades estruturais dos materiais. As análises por DRX deste trabalho foram realizadas num difratômetro convencional da marca Shimadzu, modelo XRD-6000, pertencente ao Departamento de Física da UFSCar. Os difratogramas foram obtidos para cada uma das composições, utilizando a radiação  $K_\alpha$  do cobre ( $\lambda_{CuK_\alpha} = 1,5406 \text{ \AA}$ ), com  $2\theta$  variando entre  $20^\circ$  e  $90^\circ$ .
- As medidas Raman foram realizadas utilizando um espectrômetro triplo da marca Jobin Yvon, modelo T64000, equipado com acessórios micro-Raman. Como fonte de excitação foi utilizada a linha 514,5 nm de um laser de argônio. Este equipamento pertence ao grupo de Espectroscopia Raman em materiais nanoestruturados do DF-UFSCar.
- As medidas da parte real e imaginária da permissividade dielétrica, em função da temperatura (desde RT até  $\sim 900 \text{ K}$ ) e para diferentes frequências (entre 100 Hz e 1 MHz), foram realizadas em amostras sinterizadas, previamente preparadas em formato de disco. Para possibilitar a medida da permissividade dielétrica por meio da espectroscopia de impedância elétrica foram depositados contatos de platina sob as superfícies circulares paralelas das amostras. A caracterização por espectroscopia de impedância elétrica foi realizada usando uma ponte LCR, da marca IET, modelo 7600 plus, pertencente ao Grupo de Materiais Funcionais Avançados (MAFA) do DF-UFSCar.
- A caracterização mecânica (isto é: o espectro anelástico obtido mediante espectroscopia mecânica, e que corresponde com a obtenção do módulo de Young  $M$  e do atrito interno  $Q^{-1}$ ) foi realizada em dois diferentes sistemas:
  - 1) Mediante a medição de vibrações flexurais excitadas eletrostaticamente (que chamaremos de sistema flexural), que permite a obtenção do espectro anelástico mediante a medida na frequência de ressonância (que pela geometria das amostras oscila ao redor de 1 kHz) da dissipação de energia. Para isso, a amostra é suspensa diretamente nos fios finos do termopar (sendo que é adicionada prata na borda da amostra para fechar o circuito do termopar) em correspondência com as posições nodais para as vibrações flexurais, como representado na Figura 2.2a. Esta medida é realizada em alto vácuo. A faixa de temperatura para estas medidas foi de RT até  $\sim 880 \text{ K}$ . As medidas por espectroscopia mecânica utilizando o sistema flexural foram realizadas no *Istituto dei Sistemi Complessi - Consiglio Nazionale delle Ricerche* (ISC-CNR) em Roma/Itália.
  - 2) Utilizando um analisador dinâmico mecânico (DMA) da marca PerkinElmer, modelo DMA8000, que permite a obtenção do espectro anelástico utilizando oscilações forçadas numa faixa de frequências de 0,1 Hz e 300 Hz. Esta medida é realizada em ar. No DMA foi utilizada a configuração de flexão em três pontos (representada na Figura 2.2b) no

intervalo de temperatura entre RT e  $\sim 873$  K. Este equipamento pertence ao Grupo de Materiais Funcionais Avançados (MAFA) do DF-UFSCar.

Figura 2.2: Representação esquemática dos sistemas utilizados para a caracterização mecânica. (a) Sistema flexural. (b) Configuração de flexão em três pontos no DMA.



Fonte: Autoria própria.

- As medidas de corrente de depolarização termicamente estimulada (corrente TSD) foram realizadas em amostras previamente polarizadas, durante aquecimento (até 880 K), na ausência de campo elétrico externo, mantendo os eletrodos da amostra em curto através de um detector de corrente de alta sensibilidade. A corrente, a qual aparece no circuito externo devido aos processos de depolarização, é medida como função da temperatura. A caracterização de correntes TSD foi realizada utilizando um picoamperímetro, da marca KEITHLEY, modelo 6485, pertencente ao Grupo de Materiais Funcionais Avançados (MAFA) do DF-UFSCar.
- As medidas dos ciclos de histerese P-E das amostras, que é o estudo da polarização elétrica do material como função de um campo elétrico externo (oscilante) aplicado, foram realizadas utilizando um circuito Sawyer-Tower junto com um gerador de sinais da marca Agilent (modelo 33210A), uma fonte de alta tensão marca TREK (modelo 615-10-H-CE, utilizada como amplificador) e com um osciloscópio Tektronix de dois canais (modelo DPO2012B) pertencentes ao Grupo de Materiais Funcionais Avançados (MAFA) do DF-UFSCar. Para a realização das medidas, foram utilizadas amostras com formato de disco e contatos elétricos de platina sobre suas superfícies circulares. Devido aos altos valores de campo elétrico utilizados, a amostra é imersa em óleo de silicone para evitar ruptura dielétrica pelo ar. A frequência de oscilação do campo elétrico aplicado foi de 100 Hz. Medidas em função da temperatura (até  $\sim 415$  K) também foram realizadas.
- As medidas de fotoluminescência (PL) foram realizadas num sistema criogênico composto por um criostato de circuito fechado que opera entre 10 K e 300 K, e um controlador de temperatura Lakeshore modelo 335. O sistema óptico, desenvolvido para fibras ópticas, é montado sobre estágios Thorlabs x-y e z, que ajudam no alinhamento e aco-

plamento do laser. Para a excitação utilizou-se um diodo laser de 405 nm da Thorlabs, focalizado numa área de aproximadamente 50  $\mu\text{m}$ . A luminescência emitida pela amostra foi também focalizada numa fibra óptica e guiada para um espectrômetro Andor (0,75 m) onde a luz é dispersada e detectada por uma CCD (*Charge Coupled Device*). As medidas de PL foram realizadas em colaboração com o Grupo de Nanoestruturas Semicondutoras do DF-UFSCar.

## Resultados e Discussões

## 3 Composições base: BNT e BNT6

### 3.1 Revelando os mistérios do BNT

Devido ao contexto do estudo atual do BNT (ver seção 1.5), surge a necessidade da construção de uma referencia própria, a qual nos permita elucidar claramente e de maneira completa a fenomenologia por trás do BNT e algumas importantes questões relativas as intrigantes respostas dielétrica e mecânica por este exibidas. Para isto, utilizaram-se um conjunto de técnicas experimentais (convencionais e não-convencionais) aliadas a uma nova modelagem fenomenológica, que permitiram uma melhor e mais completa compreensão da evolução com a temperatura das propriedades físicas exibidas pelo BNT.

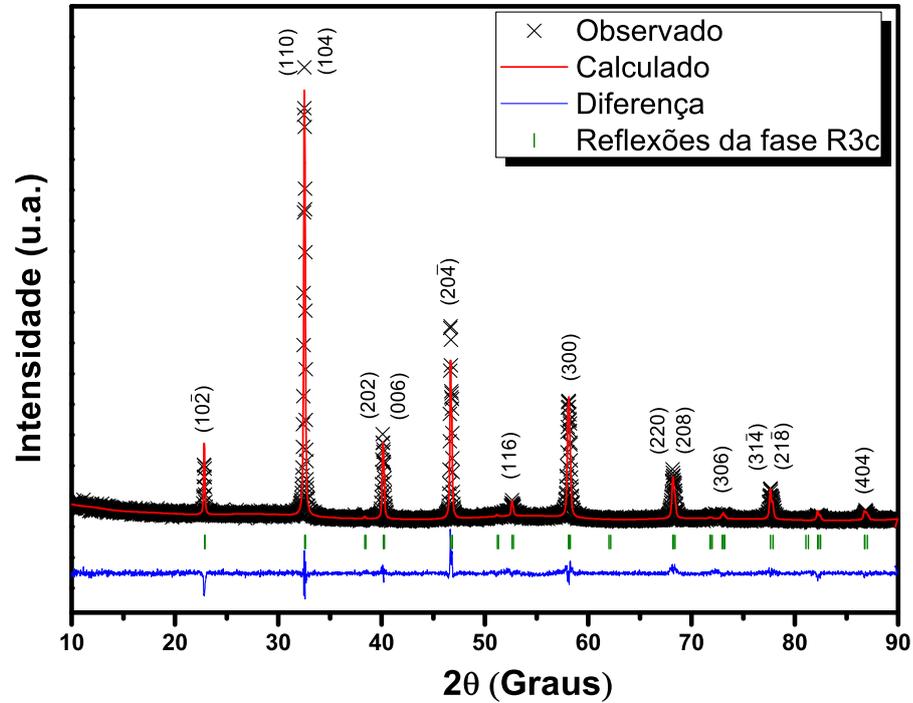
#### 3.1.1 Propriedades estruturais

Medidas de DRX convencional e de espectroscopia Raman foram realizadas com o intuito de analisar as características estruturais do BNT. Seguidamente, foram realizados o refinamento pelo método de Rietvelt (utilizando o código GSAS[86], vide Figura 3.1) e a decomposição espectral dos espectros Raman (com modos de forma Lorentziana, vide Figura 3.2).

O refinamento realizado dos perfis de DRX em RT do BNT mostrou que este se cristaliza numa estrutura do tipo perovskita, com fase única, sem presença de fases espúrias ou secundárias, e simetria romboédrica (R3c, ICSD 280983). As posições atômicas e os parâmetros de rede foram ajustados e são apresentados na Tabela 3.1, sendo os parâmetros de ajuste no refinamento  $\chi^2 = 1,54$  e  $R_{F2} = 0,08$ . Da decomposição dos espectros Raman foi possível observar seis diferentes modos Raman no intervalo analisado, o resultado é consistente com trabalhos anteriores[51, 55, 87, 88] onde é atribuído à fase romboédrica R3c (em concordância com o resultado do refinamento do padrão de DRX), para a qual são esperados um total de 13 modos Raman ( $\Gamma_{R3c} = 4A_1 + 9E$ [51]). Três regiões principais foram determinadas no espectro Raman do BNT, a primeira em torno de  $135 \text{ cm}^{-1}$  correspondente com o modo  $A_1(TO_1)$  (modo transversal óptico  $A_1$ ) associado com vibrações envolvendo a posição  $A$  da estrutura[55, 89]; a segunda região em torno de  $277 \text{ cm}^{-1}$  correspondente com o modo  $E(TO_2)$  (modo transversal óptico  $E$ ) associado com o alongamento das ligações dos grupos octaédricos  $TiO_6$ [55]; A terceira região, entre  $400 \text{ cm}^{-1}$  e  $700 \text{ cm}^{-1}$  inclui modos associados com vibrações de octaedros  $TiO_6$ , provavelmente como uma superposição das bandas transversal óptica ( $TO$ ) e longitudinal

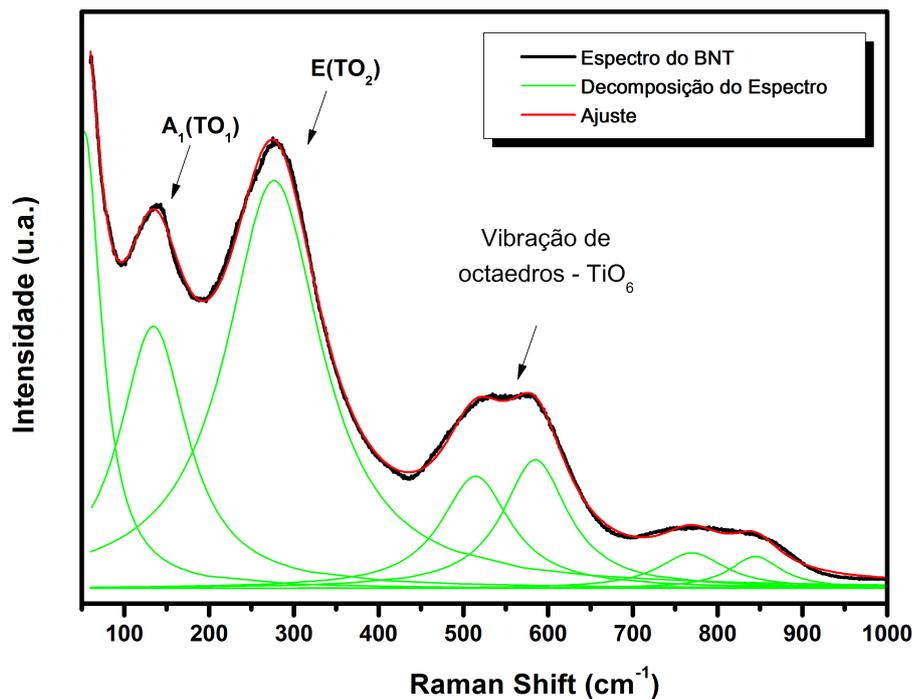
óptica ( $LO$ ) de caráter  $A_1[90]$ .

Figura 3.1: Padrão de difração de raios X da cerâmica de BNT sinterizada junto com o perfil de ajuste pelo método de Rietvelt.



Fonte: Adaptado de [13].

Figura 3.2: Espectro Raman obtido para o BNT. A decomposição espectral foi realizada mediante 6 modos de forma Lorentziana. A designação dos diferentes modos é indicada.



Fonte: Adaptado de [13].

Tabela 3.1: Parâmetros estruturais refinados para o BNT, posições atômicas e parâmetros de rede. O grupo cristalino correspondente é o R3c, ICSD 280983, e os parâmetros de ajuste no refinamento  $\chi^2 = 1,54$  e  $R_{F2} = 0,08$ .

Posições atômicas				
Átomo	X	Y	Z	Ocupação
Na	0,0000	0,0000	0,2611	0,5
Bi	0,0000	0,0000	0,2611	0,5
Ti	0,0000	0,0000	0,0163	1
O	0,1390	0,3540	0,0833	1
Parâmetros de rede (Å) $a = 5,4946(2)$ $b = 5,4946(2)$ $c = 13,4551(9)$				

Apesar da consistência dos nossos resultados (com relação ao caráter estrutural do BNT), há trabalhos que mostram mediante microscopia eletrônica transmissão *in situ*[54] (TEM, que é uma técnica local e de maior precisão) a existência de “plaquetas” com estrutura tetragonal, de poucas celas de espessura, embebidas na matriz romboédrica (R3c) do BNT em temperatura ambiente. Tal matriz romboédrica é a mesma que observamos por meio de DRX convencional e espectroscopia Raman e que domina nos resultados das medidas quanto observadas a nível macroscópico, o que explica a boa concordância dos nossos resultados.

### 3.1.2 Transições de fase, processos de relaxação e correntes TSD

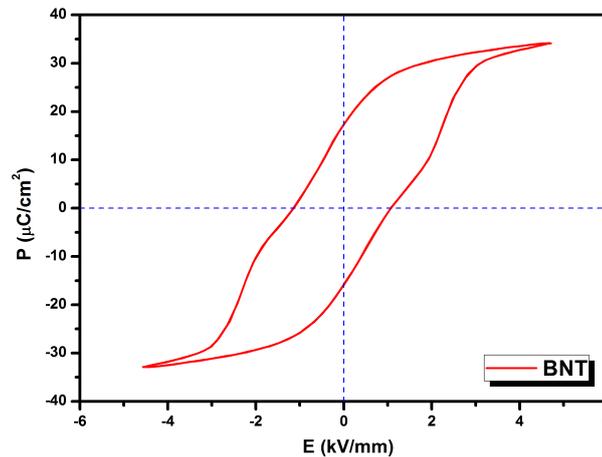
Considerando o exposto na seção 1.5 para o BNT, e com o intuito de fornecer uma explicação completa da natureza dos processos físicos observados desde a temperatura ambiente até  $\sim 880$  K (temperatura na qual a fase cúbica pode-se considerar estável), foi desenvolvido um estudo completo das propriedades elétricas e mecânicas do BNT, incluindo as caracterizações dielétrica, mecânica (DMA e flexural) e de corrente TSD.

Neste estudo, as medidas de corrente TSD auxiliaram na análise das propriedades de transporte de portadores de carga. Essa técnica pode fornecer informações sobre os tipos de defeitos que podem existir no sistema (como dipolos, armadilhas de carga e íons móveis), também fornece informações sobre as energias de ativação e, em alguns casos, a concentração desses defeitos. Cada processo de depolarização observado nas medidas de corrente TSD torna-se detectável quando seu tempo de relaxamento é curto o suficiente, produzindo uma corrente de despolarização que aumenta inicialmente com a temperatura, depois atinge um máximo e cai para zero à medida que a distribuição de equilíbrio é alcançada[91].

### 3.1.2.1 Resultados

Na Figura 3.3 é apresentada a medida de polarização em função do campo elétrico (ciclo de histerese P-E) realizada em RT numa amostra de BNT sinterizada.

Figura 3.3: Ciclo de histerese P-E do BNT em temperatura ambiente.



Fonte: Autoria própria.

O ciclo de histerese do BNT mostra um comportamento que não é puramente ferroelétrico, tendo um leve estreitamento em baixo campo elétrico o que indica uma tendência a se tornar antiferroelétrico (o que acontece a maiores temperaturas). Alguns autores apontam que (em sistemas baseados em BNT) o comportamento observado pode corresponder: 1) a processos de ancoramento dos domínios devido a defeitos, ou 2) a uma transição de fase induzida pelo campo elétrico aplicado, onde a porção de fase tetragonal (fracamente polar) nas amostras transforma-se em romboédrica para altos campos, o que pode-se refletir em valores de polarização de saturação relativamente altos.

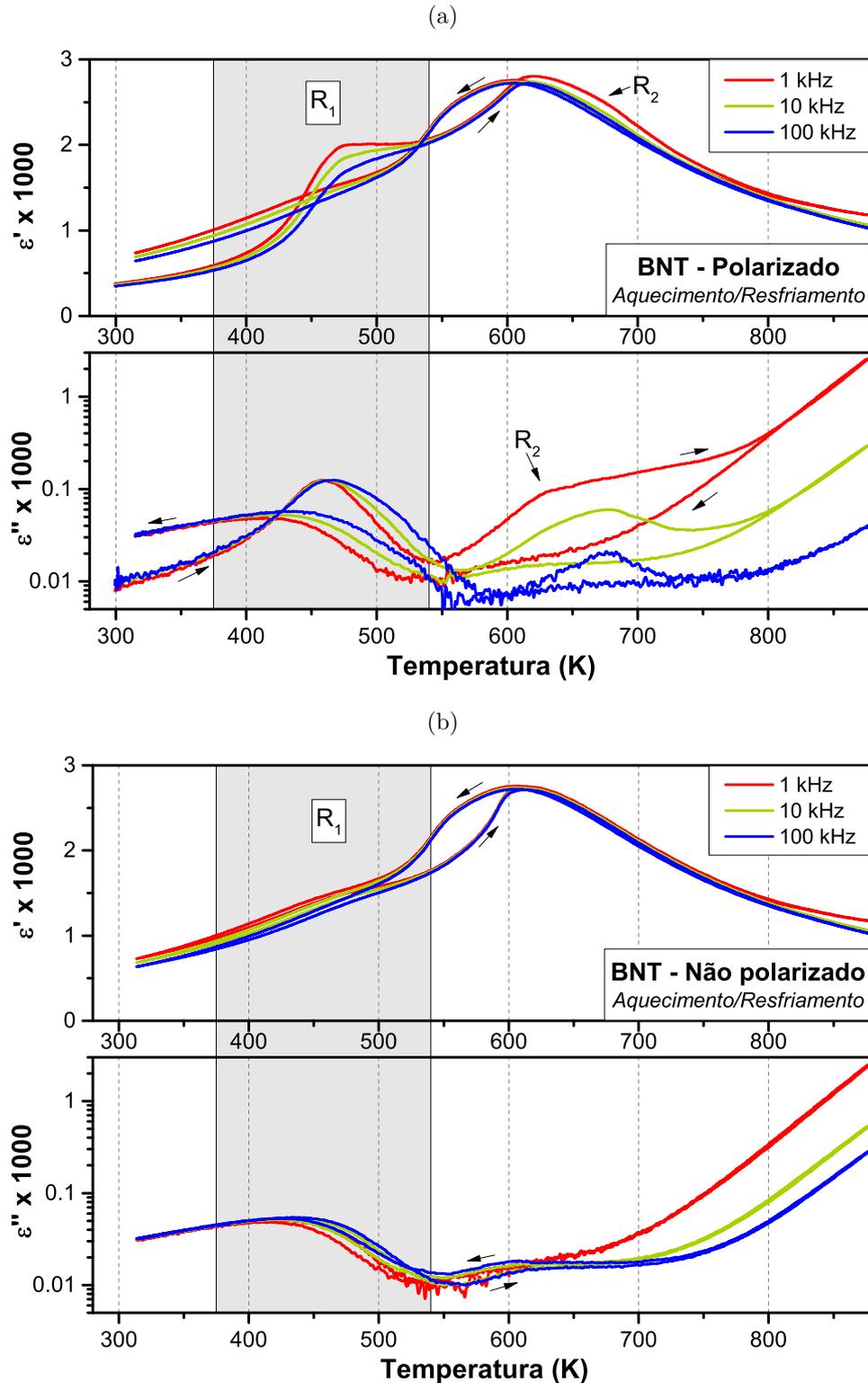
Do ciclo de histerese obtido foram determinados os valores de polarização de saturação, polarização remanescente e campo elétrico coercitivo correspondentes ao BNT, estes valores são:  $33,5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,  $16,7 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  e  $1,1 \text{kV}/\text{mm}$ , respectivamente.

Na Figura 3.4 são apresentados os resultados obtidos para a medida das partes real e imaginária da permissividade dielétrica em função da temperatura e para diferentes frequências, da cerâmica de BNT sinterizada, no caso polarizado (Figura 3.4a) e não polarizado (Figura 3.4b). Do ponto de vista das medidas dielétricas, podem-se distinguir claramente as seguintes anomalias:

- Como esperado, entre temperatura ambiente e aproximadamente 540 K evidencia-se (tanto na parte real como imaginária da permissividade) a presença de um pico, chamado de  $R_1$ , caracterizado pelo deslocamento para maiores temperaturas com o aumento da frequência, que é uma característica típica de processos de relaxação.

Além disso, tal pico apresenta um comportamento mais pronunciado durante o aquecimento quando medida a amostra polarizada (ver Figura 3.4, região sombreada).

Figura 3.4: Partes real ( $\epsilon'$ ) e imaginária ( $\epsilon''$ ) da permissividade dielétrica do BNT como função da temperatura e para diferentes frequências. (a) Ciclo de aquecimento e resfriamento no BNT polarizado (b) Ciclo de aquecimento e resfriamento no BNT não polarizado.



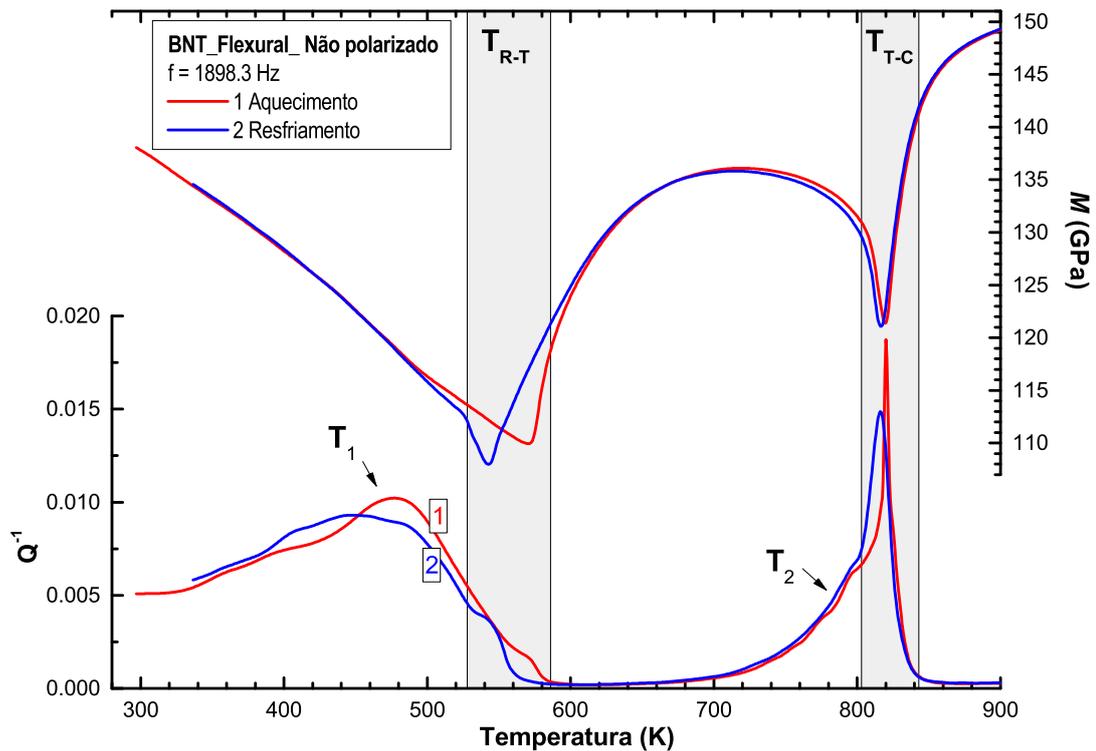
Fonte: Autoria própria.

- Observando para a parte real da permissividade (caso polarizado e não polarizado), o processo de relaxação  $R_1$  vê-se mascarado por um rápido crescimento (ao redor de 550 K) que independe da frequência e que durante o resfriamento aparece deslocado para menor temperatura, deslocamento este de aproximadamente 30 K.
- Em torno de 605 K acontece o máximo da permissividade real. Esse pico é alargado e de formato assimétrico, o que nos induz a pensá-lo como um pico composto.
- A parte imaginária da permissividade mostra, a partir de  $\sim 600$  K, uma anomalia que pode corresponder com um processo de relaxação e que é claramente evidenciado durante o aquecimento quando medida a amostra polarizada ( $R_2$ ), onde também pode ser observado na parte real da permissividade uma fraca dispersão com a frequência próximo ao máximo.
- É de destacar o importante crescimento da parte imaginária da permissividade (plotada numa escala logarítmica) para altas temperaturas e a sua clara dependência com a frequência de medida.
- Finalmente, há uma marcante diferença no comportamento das partes real e imaginária da permissividade (durante o aquecimento) quando comparadas às medidas na amostra polarizada e não polarizada, o que pode estar relacionado com modificações locais na estrutura cristalina, reorientação dos momentos de dipolo espontâneos e deslocamento de carga espacial iônica (como vacâncias de oxigênio), induzidos pela aplicação do campo elétrico utilizado no processo de polarização.

Os espectros anelásticos do BNT, obtidos mediante espectroscopia mecânica, utilizando as duas configurações experimentais mencionadas no capítulo 2.2, são apresentados nas Figuras 3.5 e 3.6. A medida no DMA foi realizada em amostra polarizada e não polarizada, e no flexural unicamente em amostra não polarizada. Em todos os casos, observam-se dois processos independentes da frequência em temperaturas em torno de 565 K e de 820 K (durante o aquecimento), chamados de  $T_{R-T}$  e  $T_{T-C}$  (regiões sombreadas), e caracterizados pela variação abrupta no módulo de Young (rápido endurecimento do material com o aumento da temperatura) acompanhado por um pico no atrito interno, comportamento este que é típico de transições de fase puramente estruturais. No caso do BNT estas correspondem com as transições R-T e T-C descritas em[47]. Além destas, podem-se notar as seguintes anomalias:

- Podem-se observar pequenas diferenças nas temperaturas de transição, se comparadas as medidas realizadas no DMA e no flexural, essas diferenças podem ter relação com as taxas de aquecimento e resfriamento utilizadas em cada caso, no DMA foi utilizada uma taxa constante de 1 K/min enquanto que no flexural a taxa foi  $>2$  K/min (variável, maior para alta temperatura).

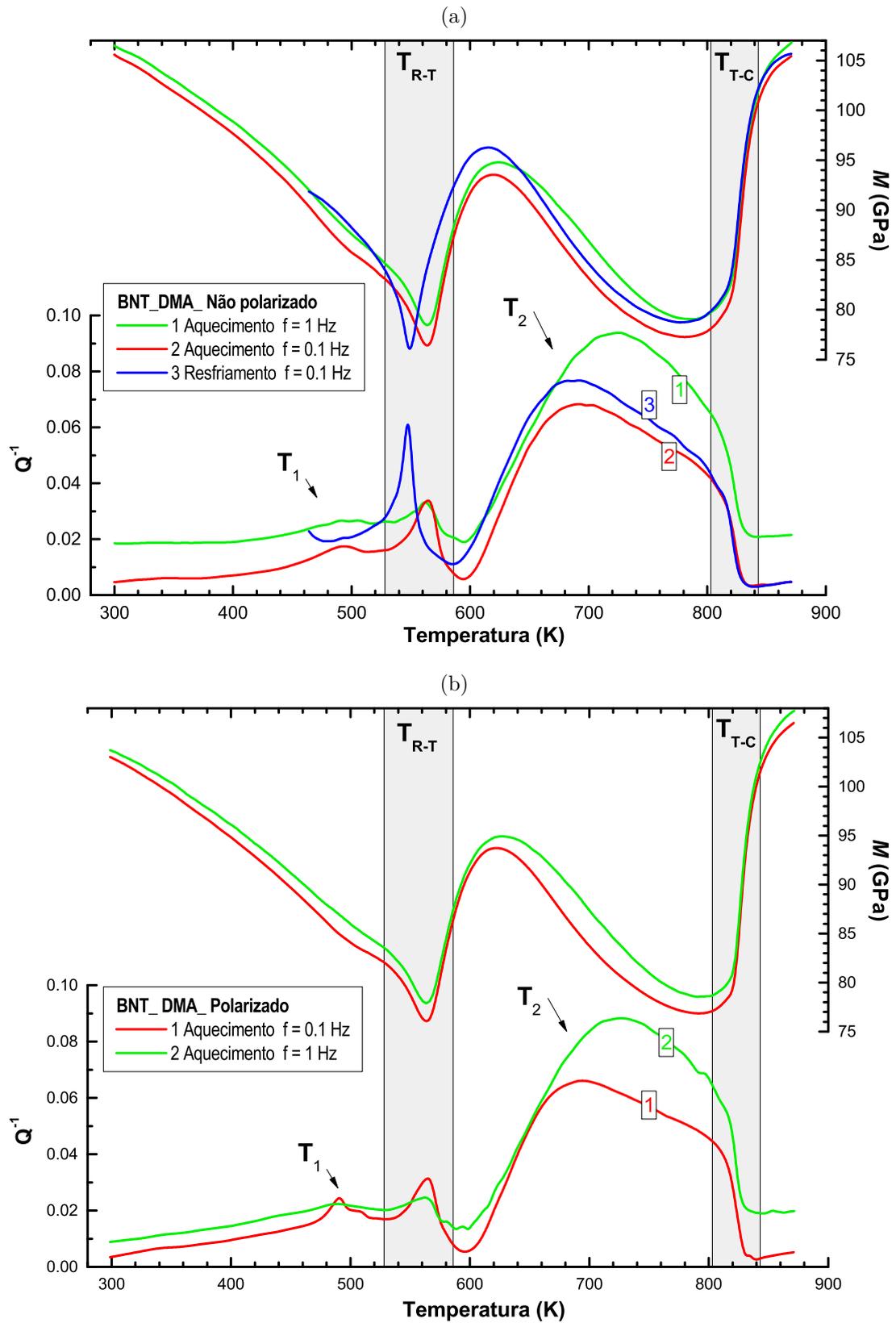
Figura 3.5: Espectro anelástico do BNT obtido no sistema flexural.



Fonte: Autoria própria.

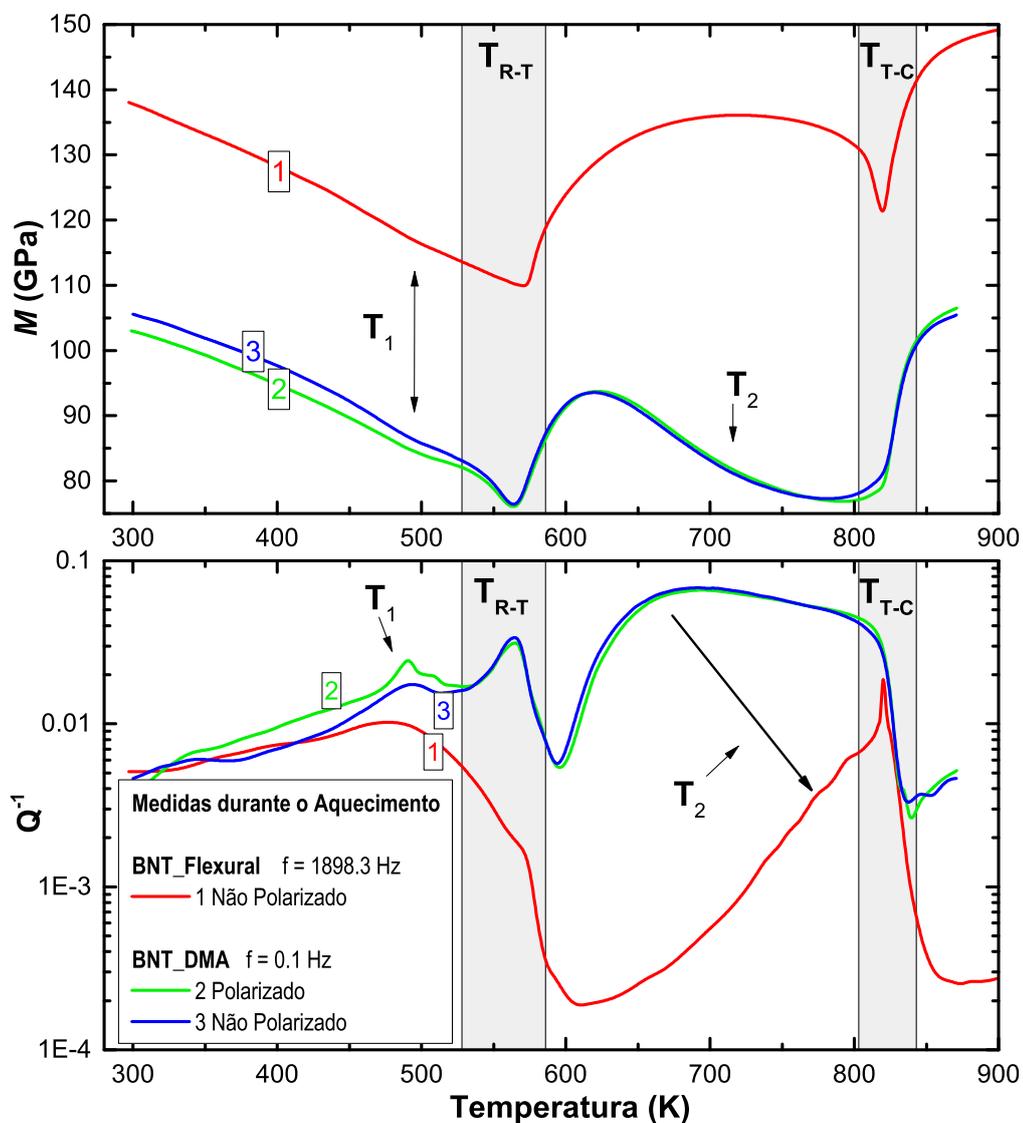
- Durante o resfriamento, a transição  $T_{R-T}$  aparece deslocada para menor temperatura 15 K na medida no DMA e 29 K na medida no flexural, diferenças estas que estão relacionadas com as diferentes cinéticas de transição observadas entre aquecimento e resfriamento. Por sua parte a transição  $T_{T-C}$  mostra uma histerese térmica de  $\sim 3$  K em ambos os casos.
- A anomalia  $T_1$  (indicada no atrito interno), em torno de 490 K, aparece claramente em ambos os casos. Esta anomalia na dissipação é acompanhada por uma ligeira curvatura no módulo de elasticidade. A anomalia  $T_1$  pode ter relação com o processo  $R_1$  observado na medida de permissividade dielétrica, Figura 3.4.
- Na Figura 3.6a (realizada no DMA) é evidente uma anomalia na região intermediária entre as transições  $T_{R-T}$  e  $T_{T-C}$  ( $T_2$ , indicada no atrito interno), nessa mesma medida aprecia-se que  $T_2$  tem dependência com a frequência, sendo que para maior frequência há deslocamento para alta temperatura. Esta anomalia no atrito interno é acompanhada por uma resposta no módulo de elasticidade que possui a mesma dependência com a frequência.
- Podemos dizer que a anomalia  $T_2$  é também apreciável no atrito interno da medida realizada no flexural (Figura 3.5), no entanto, pela dependência que esta tem com a frequência ve-se fortemente diminuída, ao ponto de que se torna indistinguível no módulo de Young.

Figura 3.6: Espectros anelásticos do BNT obtidos no DMA. (a) Obtido com a amostra não polarizada. (b) Obtido com a amostra polarizada.



A título de comparação, na Figura 3.7 foram plotados juntamente os espectros anelásticos obtidos nas três condições de medida (flexural, DMA com amostra polarizada e DMA com amostra não polarizada). Uma forte correspondência entre as medidas é observada. Aprecia-se mais claramente a dependência com a frequência da anomalia  $T_2$ . Observa-se também uma variação importante no valor absoluto do módulo, sendo que na medida flexural o valor do módulo é da ordem de 30 GPa acima do obtido pelo DMA, no entanto a variação relativa do módulo em todos os casos é quase a mesma. Claramente a dissipação é maior nas medidas no DMA (veja a escala logarítmica utilizada), isso acontece porque elas são realizadas em ar, enquanto que as medidas flexurais são realizadas em vácuo.

Figura 3.7: Espectros anelásticos obtidos para o BNT nas três condições de medida utilizadas. 1. Flexural. 2. DMA com amostra polarizada. 3. DMA com amostra não polarizada.



Fonte: Autoria própria.

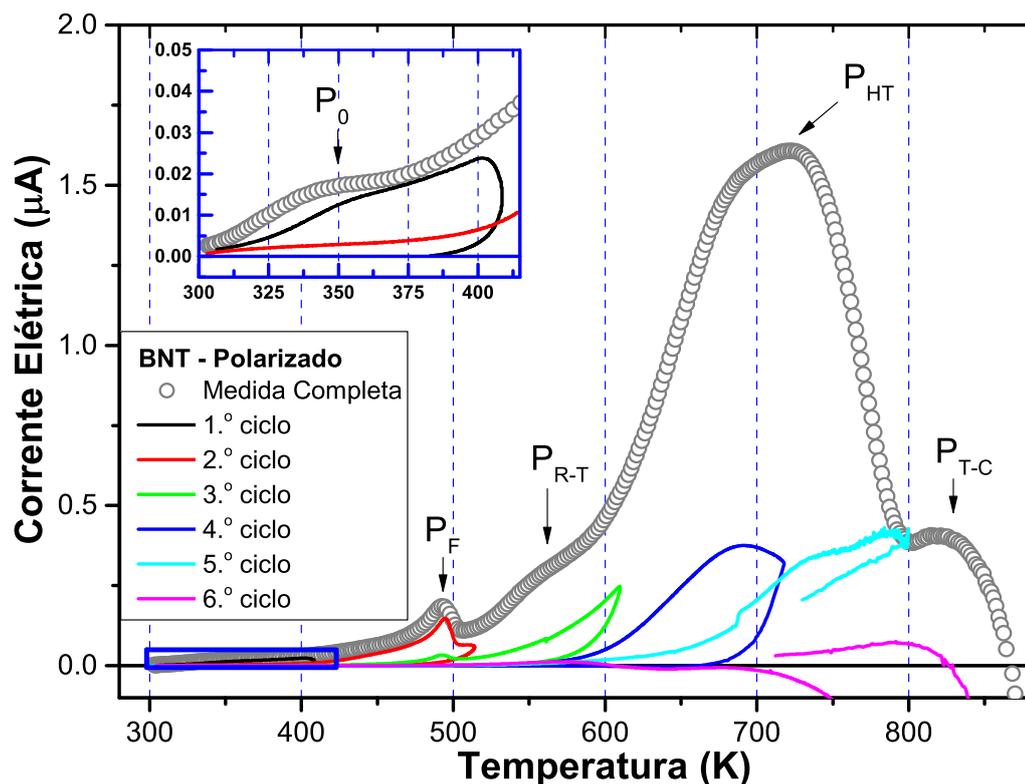
Pode-se dizer que a medida realizada no DMA com amostra polarizada de BNT apresenta as mesmas anomalias que a medida da amostra não polarizada, no entanto

foram observadas duas sutis diferenças (vide Figura 3.7): a primeira, antes da transição  $T_{R-T}$  o módulo é ligeiramente maior para o caso de amostra não polarizada (similar ao observado na parte real da permissividade dielétrica); a segunda, a anomalia  $T_1$  é mais pronunciada na condição polarizada.

A anomalia  $T_2$  ocorre numa região de temperatura na qual o BNT é tetragonal-paraelétrico, e apresenta um comportamento típico dos processos de relaxação anelásticos termicamente ativados. Cabe dizer que  $T_2$  não tem sido reportada na literatura (ver por exemplo [28, 52, 53]) e que mediante medidas de TSD (apresentadas na sequência) a natureza deste intrigante processo começará a ser elucidada.

Na Figura 3.8 são apresentadas as curvas de corrente de depolarização termicamente estimulada (corrente TSD) obtidas para uma amostra de BNT polarizada.

Figura 3.8: Medidas de corrente TSD para uma amostra de BNT polarizada e ciclos de limpeza térmica. Os processos de depolarização observados são indicados.



Fonte: Autoria própria.

Observando a medida completa, o comportamento exibido sugere a existência de pelo menos cinco processos de depolarização principais. As temperaturas aproximadas em que estes processos ocorrem são as seguintes: 350 K ( $P_0$ ), 490 K ( $P_F$ ), 565 K ( $P_{R-T}$ ), 700 K ( $P_{HT}$ ) e 820 K ( $P_{T-C}$ ). Claramente os processos chamados de  $P_{R-T}$  e  $P_{T-C}$  podem-se relacionar respectivamente com as transições de fase  $T_{R-T}$  e  $T_{T-C}$  observadas nos espectros anelásticos do BNT. Aqui, como na medida mecânica, é importante ressaltar que

evidencia-se claramente uma anomalia ( $P_{HT}$ ) na região intermediária entre as transições  $T_{R-T}$  e  $T_{T-C}$ , sendo esta a mais intensa e alargada.  $P_{HT}$  possui um formato assimétrico, o que sugere que pode ser uma composição de vários processos de depolarização.

Com o intuito de individualizar os processos observados na medida de TSD, foi utilizado um protocolo de “limpeza térmica”[91]. Chamemos de  $T'$  e  $T''$  às temperaturas dos máximos de dois picos consecutivos ( $T' < T''$ ). O aquecimento até uma temperatura intermediária apropriada  $T_i$  ( $T' < T_i < T''$ ) e o consecutivo resfriamento apaga o pico de baixa temperatura ( $T'$ ), assim a correspondente contribuição do pico de alta temperatura pode ser obtida (limpa ou quase limpa) medindo durante um novo aquecimento até  $T > T''$ , esse procedimento pode ser estendido para vários picos consecutivos superpostos. Os resultados que obtivemos após essa limpeza térmica corresponderam a seis diferentes processos de depolarização, sendo que dois deles constituem o pico  $P_{HT}$  (vide Figura 3.8 ciclos 1 até 6).

### 3.1.2.2 Análises

Evidentemente, os processos estruturais, elétricos e mecânicos observados no BNT, em função da temperatura, estão fortemente correlacionados. Assim, essa análise focará na sucessão de eventos observados em tais propriedades físicas com o aumento da temperatura.

Inicialmente, em torno da temperatura ambiente (RT), temos uma clara diferença nas medidas dielétricas em amostra polarizada e não polarizada, e sendo que é a aplicação do campo elétrico durante o processo de polarização a causadora desta situação, podemos relacionar tais diferenças com o comportamento observado e anteriormente comentado para o ciclo de histerese P-E do BNT. Como já foi mencionado, Dorcet e colaboradores[54] observaram que em temperatura ambiente o BNT apresenta “plaquetas” com estrutura tetragonal (de poucas celas de espessura) embebidas na matriz romboédrica R3c. Por outro lado, estudos em BNT6[92], que pertence ao CFM do sistema BNT- $x$ BT, têm mostrado mediante difração de nêutrons (em amostras polarizada e não polarizada) que há uma transição induzida por campo elétrico da fase tetragonal P4bm para a romboédrica R3c, o que daria origem ao ciclo de histerese P-E com tendência antiferroelétrica que estes apresentam, que é similar ao observado no BNT. Com isso, podemos sugerir que as tais plaquetas tetragonais em RT no BNT possuem estrutura P4bm e que quando a amostra é polarizada tornam-se romboédricas. Com um ligeiro aumento da temperatura essas regiões depolarizam-se (mudando novamente de estrutura) gerando o pico  $P_0$  (de baixíssima intensidade) observado na medida de corrente TSD (localizado em torno de 350 K) e o começo da dispersão na parte real da permissividade.

Após isso, aproximadamente até 540 K, os resultados deste trabalho permitem-

nos relacionar os processos  $R_1$ ,  $T_1$  e  $P_F$ , observados nas medidas dielétrica, mecânica e de corrente TSD, respectivamente. Considerando as características estruturais do BNT reportadas em [48] e o estudo sobre o BNT reportado em [28], podemos dizer que este processo se inicia com a transição do estado ferroelétrico para o antiferroelétrico mencionado anteriormente, com a posterior aparição de uma fase modulada que é constituída de “folhas” ortorrômicas (Pnma) e aparece nas interfaces entre domínios ferroelétricos no interior da matriz R3c, o que leva à variação do tamanho e comprimento de correlação dos domínios ferroelétricos (anomalia  $T_1$ ). Nessas condições a posição real dos cátions pode flutuar entre duas posições energeticamente equivalentes (correspondentes às duas estruturas), induzindo assim uma mudança local na orientação dos vetores de polarização e conseqüentemente a depolarização ferroelétrica do BNT ( $P_F$ ). Com isso, a fase modulada Pnma também pode explicar a origem do comportamento relaxor ( $R_1$ ) exibido pelo BNT. Por outro lado, os nossos resultados não são conclusivos quanto à existência de uma transição completa da fase R3c para a fase Pnma, no entanto, considerando o caráter local das medidas de TEM realizadas por Dorcet[48] e os resultados obtidos por Jones e Thomas[47] mediante difração de nêutrons (onde mostra-se a existência da transição R-T), podemos concluir que tal transição é apenas parcial, que acontece em regiões bem definidas (determinadas pela estrutura de domínios da fase R3c) e que promove finalmente a formação da fase tetragonal-paraelétrica[49] quando incrementada a temperatura.

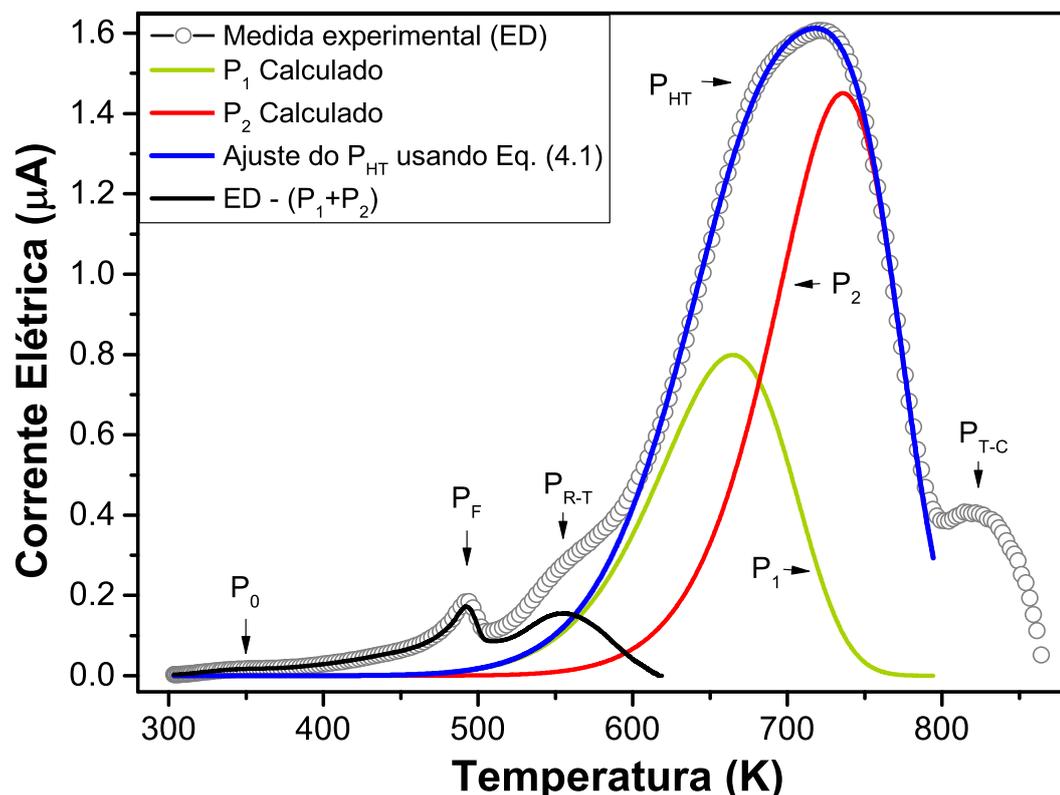
Na seqüência, aproximadamente entre 540 K e 600 K, observamos claramente na medida mecânica uma transição de fase estrutural ( $T_{R-T}$ ) que está de acordo com a transição R-T descrita por Jones e Thomas[47]. Além disso, observou-se na mesma faixa de temperatura, tanto um pico de corrente TSD ( $P_{R-T}$ ), quanto o fim do processo de relaxação na medida dielétrica (mascarado por um rápido crescimento da permissividade real, que torna-se independente da frequência). De fato tudo aponta para a ocorrência da transição de fase estrutural R-T entre 550 K e 600 K, mas pelas evidências apresentadas em [48] podemos dizer que esta transição é mediada pela presença da fase Pnma não modulada.

Segundo Dorcet e colaboradores[49], a partir de aproximadamente 600 K o BNT torna-se tetragonal-paraelétrico ( $P4/mbm$ ) e em torno de 675 K regiões nanométricas com estrutura também tetragonal ( $P4_2/mnm$ ) aparecem. Também, Jones e Thomas[47] mostraram que na fase tetragonal do BNT a tendência no deslocamento dos cátions apresenta saltos (em torno de 680 K e 760 K), mas esses saltos não são explorados. Além disso, não existem trabalhos que exibam mecanismos acontecendo entre 600 K e 800 K e nenhum autor descreve nem os processos relacionados com o aumento da condutividade (evidenciado pelo crescimento observado na parte imaginária da permissividade) nem com o perfil assimétrico e alargado exibido pela parte real da permissividade (que sugere um pico composto). Por outro lado, vemos por exemplo que Cordero e colaboradores[28] apresentaram o espectro anelástico do BNT obtido em alta frequência (no mesmo sistema flexural des-

crita na seção 2.2), mas, do ponto de vista da resposta mecânica, suas análises centram-se nas transições de fase deixando a faixa de temperatura entre 600 K e 800 K inexplorada. Como mencionado anteriormente, as nossas medidas por espectroscopia mecânica mostram claramente que na faixa de temperatura entre 600 K e 800 K o BNT apresenta uma anomalia dependente da frequência ( $T_2$ ), que torna-se muito mais intensa e relevante para baixas frequências (o que pode ter relação com a variação nas tendências no deslocamento catiônico mostrada por Jones e Thomas). Assim, devido à observação da anomalia  $T_2$ , da relaxação  $R_2$  e à presença do pico  $P_{HT}$  na medida de corrente TSD na mesma faixa de temperatura, podemos sugerir que os processos observados pelas diferentes técnicas têm relação e podem estar associados à migração de carga espacial iônica (ISC). Para corroborar esta hipótese uma análise cuidadosa das medidas de corrente TSD, da parte real da permissividade e do atrito interno será apresentada a seguir.

Inesperadamente, na faixa de temperatura entre 590 K e 795 K foi observado um pico de corrente TSD muito intenso e também alargado ( $P_{HT}$ ). A forma assimétrica deste pico sugere a sobreposição de processos de depolarização nesta faixa de temperatura. Como mencionado, um protocolo de “limpeza térmica” foi utilizado para determinar contribuições individuais e assim foi determinado que dois processos diferentes ( $P_1$  e  $P_2$ ) geram o pico  $P_{HT}$ , ver Figura 3.9.

Figura 3.9: Medida de corrente TSD do BNT. Os picos observados foram identificados. O ajuste do pico  $P_{HT}$  e as curvas teóricas de  $P_1$  e  $P_2$  foram calculadas usando a equação 3.1 (ver texto abaixo). A subtração da curva teórica de  $P_{HT}$  dos dados experimentais também foi incluída.



Fonte: Autoria própria.

A magnitude da corrente exibida pelo pico  $P_{HT}$  é uma ordem de grandeza maior que a observada para o pico de depolarização ferroelétrica e é bem conhecido que a migração de portadores de carga iônica sobre distâncias macroscópicas resulta em picos de corrente em altas temperaturas, geralmente mais intensos do que os picos de corrente TSD dipolar[91]. Portanto, o pico  $P_{HT}$  poderia estar associado à migração da carga espacial iônica (ISC), na forma de íons intersticiais ou vacâncias.

Os picos de corrente TSD, decorrentes de vários processos de despolarização de ISC, podem ser descritos como a superposição das contribuições individuais[91]:

$$i(T) = \sum_n \left\{ \frac{\sigma_{0n}}{\varepsilon\varepsilon_0} Q_{0n} \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right) \exp\left[-\frac{\sigma_{0n}}{\varepsilon\varepsilon_0\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T'}\right) dT'\right] \right\} \quad (3.1)$$

onde  $\sigma_0$  é o fator pré-exponencial da condutividade iônica,  $\varepsilon$  é a permissividade dielétrica relativa,  $\varepsilon_0$  a permissividade dielétrica do vácuo,  $T_0$  a temperatura inicial,  $Q_0$  a carga em  $T_0$ ,  $E_n$  a energia de ativação do processo  $P_n$ ,  $\beta$  a taxa de aquecimento e  $k_B$  a constante de Boltzmann.

Considerando dois processos para o pico  $P_{HT}$ , foi aplicado o chamado método do crescimento inicial (IRM)[91] (*Initial Rise Method*) para obter uma primeira aproximação das energias de ativação para ambas as contribuições. No começo de cada pico, onde  $T$  é próximo de  $T_0$ , o segundo termo exponencial de cada contribuição na equação 3.1 pode ser aproximado a 1. Portanto, nessa faixa de temperatura, cada contribuição é descrita por:

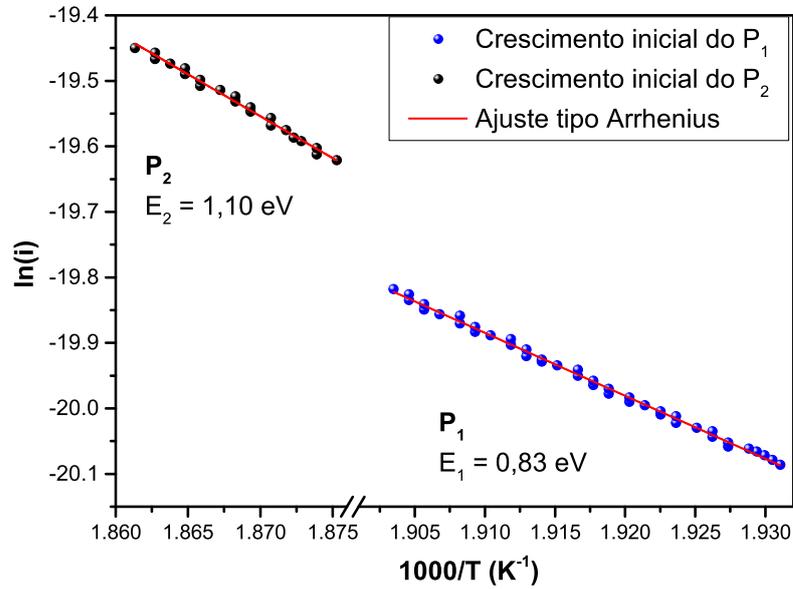
$$i_n(T) \propto \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right) \quad (3.2)$$

Um ajuste tipo Arrhenius dos dados experimentais, usando a equação 3.2, permitiu calcular as energias de ativação correspondentes dos processos  $P_1$  e  $P_2$ . A Figura 3.10 mostra o ajuste no intervalo inicial de subida de  $P_1$  e  $P_2$ , e suas correspondentes energias de ativação, 0,83 eV e 1,10 eV, respectivamente.

Usando a equação 3.1 (com  $n = 1; 2$ ) e as energias de ativação calculadas para  $P_1$  e  $P_2$ , foi possível o ajuste completo do pico  $P_{HT}$ , conforme ilustrado na Figura 3.9, através de algoritmo especialmente desenvolvido para esta finalidade em linguagem MATLAB®. Inicialmente, os valores de  $E_n$  foram fixados e os parâmetros  $\sigma_{0n}$  e  $Q_{0n}$  foram estimados a partir do melhor ajuste. Depois, os valores de  $E_n$  foram refinados fixando  $\sigma_{0n}$  e  $Q_{0n}$ . Este procedimento foi aplicado iterativamente até a convergência de todos os parâmetros. Os valores finais de  $E_n$ ,  $\sigma_{0n}$  e  $Q_{0n}$  são apresentados na Tabela 3.2.

Mediante caracterizações semelhantes realizadas por Liu et al.[93] em  $\text{SrTiO}_3$  dopado com Fe, eles observaram (de maneira similar ao nosso caso) picos de corrente TSD

Figura 3.10: Gráfico de Arrhenius do intervalo inicial de subida de  $P_1$  e  $P_2$ . O ajuste dos dados experimentais usando a equação 3.2 foi incluído.



Fonte: Autoria própria.

Tabela 3.2: Valores finais de  $E_n$ ,  $\sigma_{0n}$  e  $Q_{0n}$ . Para o ajuste foram utilizados  $\varepsilon = 742$  e  $\beta = 0,036$  K/s.

	$n = 1$	$n = 2$
$E_n$ (eV)	0,82	1,11
$\sigma_{0n}$ (1/ $\Omega\text{m}$ )	$8,838 \times 10^{-6}$	$2,2466 \times 10^{-4}$
$Q_{0n}$ ( $\mu\text{C}$ )	2214	4152

muito intensos com energias de ativação de 0,86 eV e 1,1 eV. O bom acordo entre os valores das energias de ativação reportadas por Liu et al.[93] e os reportados neste trabalho para os processos  $P_1$  (0,82 eV) e  $P_2$  (1,11 eV) é evidente. Assim, os processos  $P_1$  e  $P_2$  observados neste trabalho para o BNT seriam adequadamente descritos pelos mecanismos físicos propostos por Liu et al., que são: relaxação de vacâncias de oxigênio intragrão que acumulam-se nos contornos de grão e vacâncias de oxigênio indo através dos contornos de grão, respectivamente.

Como foi mencionado, a anomalia  $T_2$  é observada no espectro anelástico do BNT na mesma faixa de temperatura onde o pico  $P_{HT}$  (composto por  $P_1$  e  $P_1$ ) das medidas de corrente TSD aparece. A anomalia  $T_2$  possui um comportamento próprio dos processos de relaxação anelásticos, assim, tentando uma modelagem paralela e com o objetivo de obter seus parâmetros de relaxação, e em vista da evidência (dada pelos processos  $P_1$  e  $P_2$ ) de dois processos superpostos, podemos tentar ajustar o atrito interno do BNT (mostrado na Figura 3.6a) utilizando a superposição de dois processos de relaxação anelástica do tipo salto sobre barreira de potencial com distribuição contínua de tempos de relaxação,

descritos de acordo com as seguintes expressões[94]:

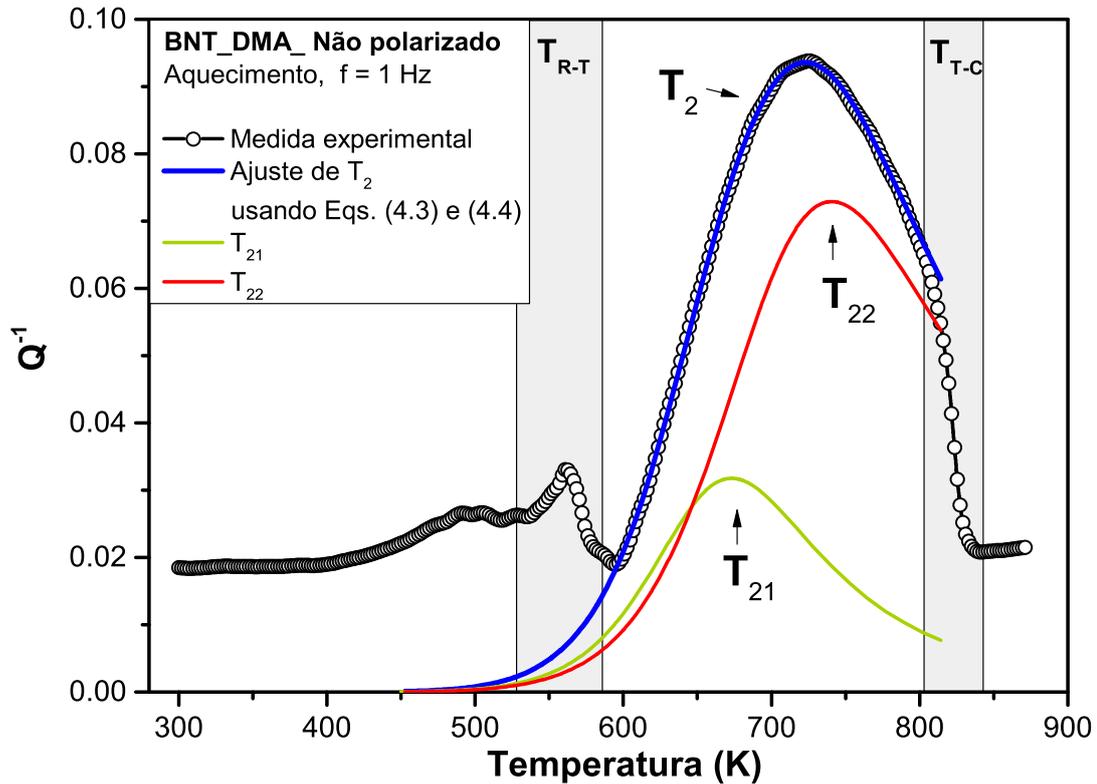
$$Q^{-1} = \frac{\Delta}{T \cosh^2(a/2k_B T)} \times \frac{1}{(\omega\tau)^\alpha + (\omega\tau)^{-\beta}} \quad (3.3)$$

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E}{k_B T}\right) \operatorname{sech}(a/2k_B T) \quad (3.4)$$

onde  $\tau$  é o tempo de relaxação entre duas posições que diferem em energia por  $a$ ,  $\tau_0$  é o termo pré-exponencial para  $\tau$ , a constante  $\Delta$  é proporcional à concentração dos defeitos, ao módulo elástico e às mudanças na distorção local devido aos saltos de (em nosso caso) vacâncias de oxigênio e  $\alpha$  e  $\beta$  são os parâmetros de largura de Fuoss-Kirkwood com alargamento assimétrico[44]. O caso com  $\alpha < 1$  indica um pico mais alargado que um pico tipo Debye convencional (para maiores detalhes, vide[13]).

Ao considerar dois processos de relaxação superpostos (chamados de  $T_{21}$  e  $T_{22}$ ) e usando para cada um deles a equação 3.3, e considerando os tempos de relaxação como distribuições contínuas dadas pela equação 3.4, foi possível o ajuste completo da anomalia  $T_2$  conforme ilustrado na Figura 3.11. Os parâmetros de ajuste finais são apresentados na Tabela 3.3.

Figura 3.11: Atrito interno do BNT medido durante o aquecimento com frequência de 1 Hz. O ajuste da anomalia  $T_2$  e as curvas teóricas de  $T_{21}$  e  $T_{22}$  foram calculadas usando as equações 3.3 e 3.4.



Fonte: Autoria própria.

Tabela 3.3: Parâmetros de ajuste finais dos processos de relaxação  $T_{21}$  e  $T_{22}$ , que compõem a anomalia  $T_2$ .

	$\Delta(\text{K})$	$a(\text{eV})$	$\alpha = \beta$	$\tau_0(\text{s})$	$\mathbf{E}(\text{eV})$
$T_{21}$	226,6	0,17	$\sim 1$	$2,21 \times 10^{-7}$	0,82
$T_{22}$	1637,1	0,26	0,655	$1,08 \times 10^{-8}$	1,11

Nota-se imediatamente que partindo de modelagens independentes, os valores das energias de ativação calculadas para os picos  $T_{21}$  e  $T_{22}$  correspondem diretamente com aquelas calculadas para os picos  $P_1$  e  $P_2$  nas medidas de corrente TSD, esse fato permite-nos afirmar que trata-se dos mesmos processos, sendo observados por técnicas experimentais essencialmente diferentes.

Até aqui, vemos como os ajustes realizados das medidas de corrente TSD e do atrito interno permite-nos dizer que o BNT exibe dois diferentes processos na faixa de temperatura entre 600 K e 800 K, associados com mecanismos de mobilidade de ISC que poderiam ser associados com mobilidade de vacâncias de oxigênio intragrão e através dos contornos de grão. Análises adicionais da permissividade dielétrica podem permitir a confirmação desta afirmação, se considerada uma modelagem aproveitando a relação entre a permissividade complexa ( $\varepsilon^*$ ) e a impedância complexa ( $Z^*$ ).

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon'' = \frac{1}{i\omega C_0 Z^*} \quad (3.5)$$

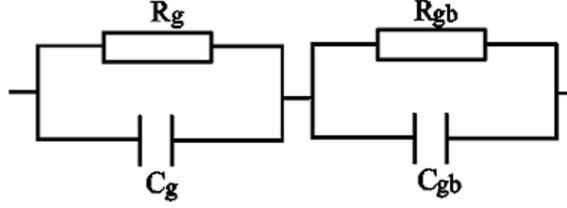
onde  $\varepsilon'$  é a parte real da permissividade,  $\varepsilon''$  é a parte imaginária da permissividade,  $\omega = 2\pi f$  é a frequência angular,  $C_0 = \varepsilon_0 A/d$  é a capacitância da célula vazia onde  $A$  é a área do electrodo da amostra e  $d$  a espessura da amostra.

As medidas de impedância são usualmente analisadas utilizando como modelo base o circuito RC. No caso de materiais cerâmicos policristalinos, a resposta na impedância tem contribuição tanto intragranular como de contorno de grão, o que pode ser representado como um circuito em serie de dois sub-circuitos RC em paralelo (como mostrado na Figura 3.12), um dos sub-circuitos (com componentes  $R_g$  e  $C_g$ ) representa o efeito dos grãos e o outro (com componentes  $R_{gb}$  e  $C_{gb}$ ) o efeito dos contornos de grão.

Assim, a impedância ( $Z^*$ ) para o circuito equivalente representado na Figura 3.12 é dada por[95, 96]:

$$Z^* = \frac{1}{R_g^{-1} + i\omega C_g} + \frac{1}{R_{gb}^{-1} + i\omega C_{gb}} = Z' - iZ'' \quad (3.6)$$

Figura 3.12: Circuito equivalente utilizado para a modelagem do efeito do grão e do contorno de grão nas propriedades elétricas.



Fonte: Adaptado de [95].

onde  $Z'$  é a parte real da impedância e  $Z''$  é a parte imaginária da impedância, e

$$Z' = \frac{R_g}{1 + (\omega R_g C_g)^2} + \frac{R_{gb}}{1 + (\omega R_{gb} C_{gb})^2} \quad (3.7)$$

e

$$Z'' = R_g \frac{\omega R_g C_g}{1 + (\omega R_g C_g)^2} + R_{gb} \frac{\omega R_{gb} C_{gb}}{1 + (\omega R_{gb} C_{gb})^2} \quad (3.8)$$

É de nosso interesse analisar a dependência de  $Z^*$  com a temperatura, para isso foi considerado que as resistências tanto do grão ( $R_g$ ) quanto do contorno de grão ( $R_{gb}$ ) seguem a lei de Arrhenius.

$$\begin{aligned} R_g &= R_g^0 \exp\left(\frac{E_g}{k_B T}\right) \\ R_{gb} &= R_{gb}^0 \exp\left(\frac{E_{gb}}{k_B T}\right) \end{aligned} \quad (3.9)$$

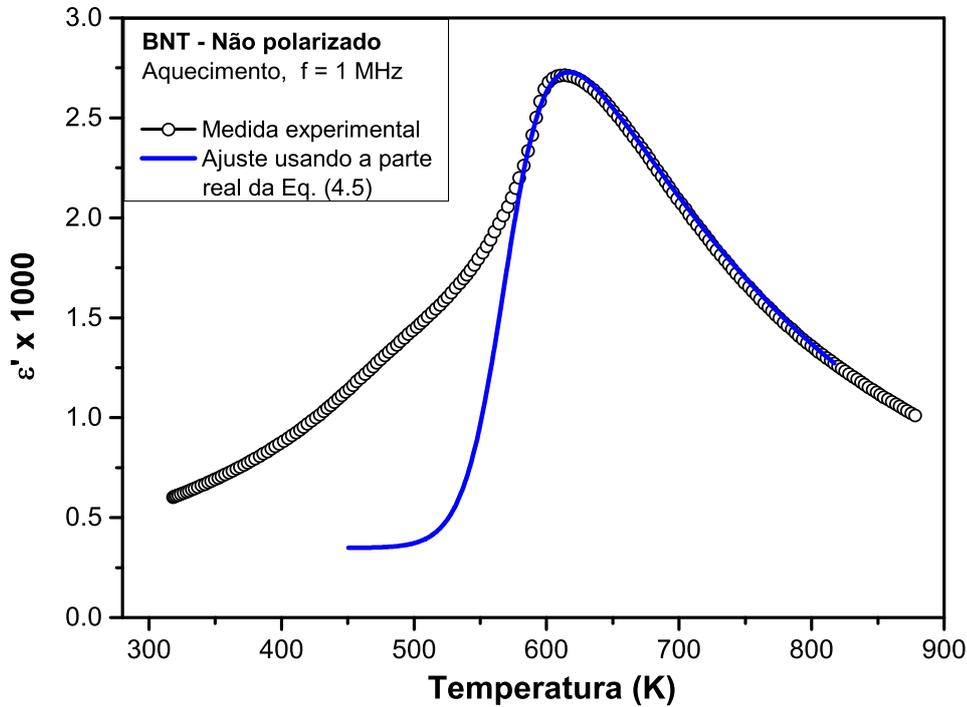
onde  $R_g^0$  e  $R_{gb}^0$  são os fatores pré-exponenciais das resistências, e  $E_g$  e  $E_{gb}$  são as energias de ativação dos processos de condução do grão e do contorno de grão respectivamente.

Observa-se que a partir das equações 3.6, 3.7, 3.8 e 3.9, é possível o cálculo mediante a equação 3.5 da permissividade dielétrica.

Considerando que as energias  $E_g$  e  $E_{gb}$  da equação 3.9 correspondem com aquelas obtidas mediante os ajustes das medidas de corrente TSD e do atrito interno para o BNT, e que é possível assumir que as capacitâncias  $C_g$  e  $C_{gb}$  são fracamente dependentes da temperatura e da frequência, foi possível o ajuste da parte real da permissividade dielétrica do BNT não polarizado. Na Figura 3.13 é apresentado o ajuste final da parte real da permissividade (em 1 MHz) do BNT não polarizado, os parâmetros de ajuste finais são apresentados na Tabela 3.4.

O ajuste da permissividade dielétrica permite então confirmar que de fato os dois processos observados (com energias de ativação 0,82 eV e 1,11 eV) nas medidas de corrente TSD e de atrito interno são relacionados a efeitos de grão e de contorno de grão.

Figura 3.13: Permissividade dielétrica do BNT não polarizado medida durante o aquecimento com frequência de 1 MHz. O ajuste foi calculado tomando a parte real da equação 3.5 e considerando as equações 3.6, 3.7, 3.8 e 3.9.



Fonte: Autoria própria.

Tabela 3.4: Parâmetros de ajuste finais da permissividade dielétrica do BNT não polarizado.

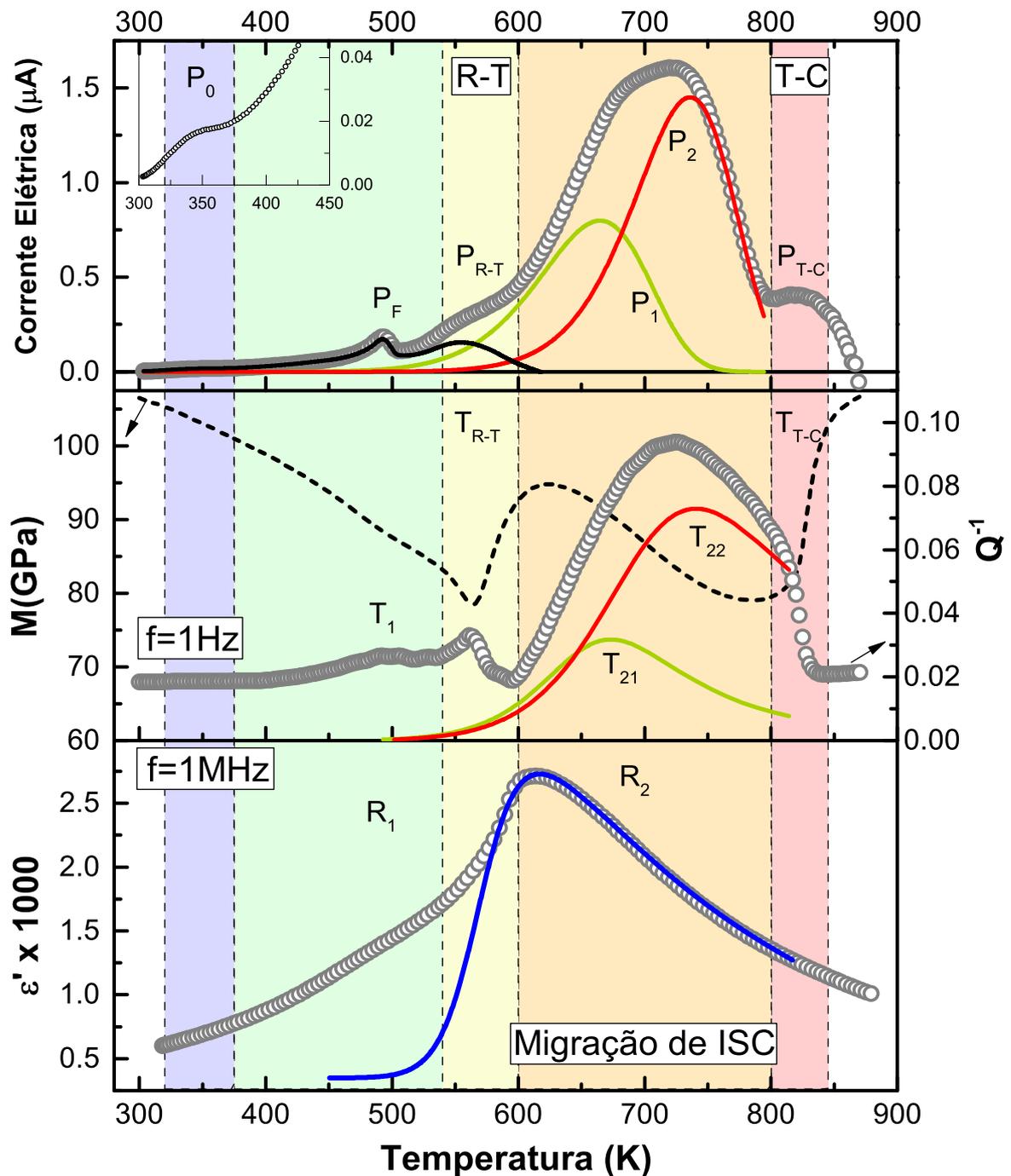
	$C$ (nF)	$R^0$ ( $\Omega$ )	$E$ (eV)
$g$	0,2	0,074	0,82
$gb$	2,4	0,001	1,11

Com tudo isso, podemos concluir, sem sombra de dúvida, que na faixa de temperatura entre 600 K e 800 K o BNT apresenta dois processos consecutivos superpostos de movimentação de ISC, relacionados com relaxação de vacâncias de oxigênio intragrão que acumulam-se nos contornos de grão (0,82 eV) e vacâncias de oxigênio indo através dos contornos de grão (1,11 eV).

Quase no final da faixa de temperatura estudada, em torno de 820 K, novamente observamos claramente na medida mecânica uma transição de fase estrutural ( $T_{T-C}$ ) que está de acordo com a transição da fase tetragonal para a fase cúbica ( $Pm\bar{3}m$ ) descrita por Jones e Thomas[47] e por Dorcet e colaboradores[49], também um pico de corrente TSD ( $P_{T-C}$ ) foi obtido na mesma faixa de temperatura. Finalmente, na medida mecânica vemos que a partir do final da transição T-C ( $\sim 840$  K) tanto o módulo de Young quanto o atrito interno estabilizam-se, o que indica também a estabilização da fase cúbica  $Pm\bar{3}m$ .

A modo de resumo, e para facilitar a visualização da correspondência entre os processos identificados mediante os ajustes dos resultados obtidos pelas diferentes técnicas empregadas para a caracterização do BNT, na Figura 3.14 são apresentados a medida de corrente TSD, o espectro anelástico obtido no DMA ( $f=1$  Hz) e a medida de permissividade dielétrica ( $f=1$  MHz), todos eles obtidos durante o aquecimento.

Figura 3.14: Figura comparativa entre a medida de corrente TSD, o espectro anelástico obtido no DMA ( $f=1$  Hz) e a medida de permissividade dielétrica ( $f=1$  MHz), todos eles obtidos durante o aquecimento.



Fonte: Autoria própria.

### 3.1.3 Conclusões Parciais: Panorama geral no BNT

Resumindo toda a evidência experimental obtida e as análises expostas acima, podemos fazer a título de conclusão as seguintes afirmações:

- Em temperatura ambiente confirma-se a presença de pequenas regiões tetragonais que, segundo a resposta ferroelétrica do BNT, podem pertencer ao grupo P4bm, e que pela aplicação de um campo elétrico externo adequado podem-se tornar romboédricas.
- A depolarização dessas regiões (acompanhada do retorno à estrutura P4bm), em torno de 350 K, gera o pico  $P_0$  observado na medida de corrente TSD e o começo da dispersão na parte real da permissividade (na medida polarizada).
- Após isso, até aproximadamente 540 K, podemos relacionar os processos  $R_1$ ,  $T_1$  e  $P_F$ , observados nas medidas dielétrica, mecânica e de corrente TSD, respectivamente. Que podem se associar com a aparição de uma fase modulada que se conforma de “folas” ortorrômbricas (Pnma) e aparece nas interfaces entre domínios ferroelétricos ao interior da matriz R3c, que leva à depolarização ferroelétrica do BNT. Tal fase Pnma também pode explicar a origem do comportamento relaxor exibido pelo BNT nessa faixa de temperatura.
- Aproximadamente entre 540 K e 600 K, as medidas dielétrica, mecânica e de corrente TSD mostram anomalias que correspondem à transição de fase estrutural R-T, que é mediada pela presença da fase Pnma não modulada.
- A partir de aproximadamente 600 K o BNT torna-se tetragonal-paraelétrico (P4/mbm) e em torno de 675 K regiões nanométricas com estrutura também tetragonal (P4<sub>2</sub>/mmm) aparecem.
- As nossas medidas por espectroscopia mecânica e de corrente TSD no BNT mostram claramente, na faixa de temperatura entre 600 K e 800 K, a presença de uma anomalia dependente da frequência ( $T_2$ ) e um pico de corrente intenso e alargado ( $P_{HT}$ ). A modelagem independente desses processos nos permitiu identificar claramente dois mecanismos de relaxação, que estão associados à migração de carga espacial iônica e possuem energias de ativação de 0,82 eV ( $P_1$ ,  $T_{21}$ ) e 1,11 eV ( $P_2$ ,  $T_{22}$ ).
- O ajuste da permissividade dielétrica permite confirmar que, de fato, os dois processos observados nas medidas por espectroscopia mecânica e de corrente TSD (com energias de ativação 0,82 eV e 1,11 eV) são relacionados a efeitos de grão e de contorno de grão.

- Em vista dos ajustes realizados, podemos descrever os processos observados na faixa de temperatura entre 600 K e 800 K para o BNT,  $P_{HT}$  e  $T_2$ , como sendo dois processos consecutivos superpostos de movimentação de ISC, relacionados com relaxação de vacâncias de oxigênio intragrão que acumulam-se nos contornos de grão (0,82 eV) e vacâncias de oxigênio indo através dos contornos de grão (1,11 eV).
- Em torno de 820 K, a medida mecânica e de corrente TSD mostram anomalias que correspondem com a transição de fase estrutural T-C.
- Finalmente, a partir do final da transição T-C ( $\sim 840$  K) ocorre a estabilização da fase cúbica  $Pm\bar{3}m$ .

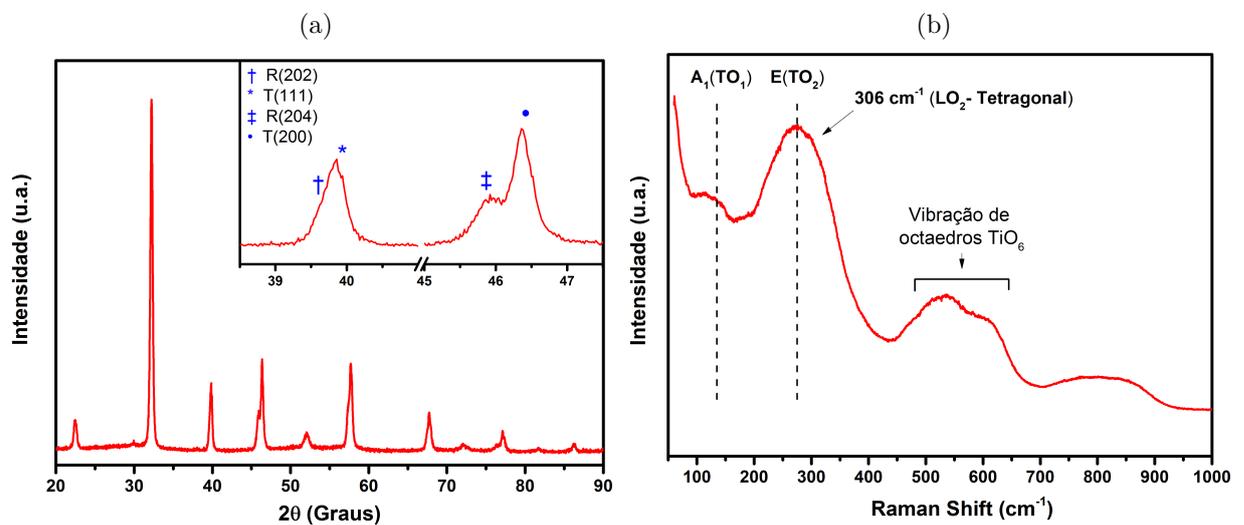
## 3.2 Sobre o BNT6

Com o intuito de gerar uma referência própria e de observar de maneira direta os processos físicos exibidos pelo BNT6 desde a temperatura ambiente até  $\sim 880$  K, foi realizado um estudo incluindo a caracterização estrutural em temperatura ambiente e as caracterizações dielétrica e mecânica (DMA e flexural) em função da temperatura.

### 3.2.1 Resultados e Análises

O caráter estrutural do BNT6 em RT foi analisado usando medidas de DRX convencional e de espectroscopia Raman. Na Figura 3.15a é apresentado o padrão de difração obtido, com a indexação dos picos característicos das fases romboédrica (R3c) e tetragonal (P4bm e possivelmente P4mm). O espectro Raman obtido para o BNT6 é apresentado na Figura 3.15b, a designação dos diferentes modos observados é indicada. Estes resultados verificam o fato de que o BNT6 está no CFM do sistema BNT-xBT e estão de acordo com os resultados disponíveis na literatura[61, 62].

Figura 3.15: (a) Padrão de difração da cerâmica de BNT6 sinterizada.; (b) Espectro Raman obtido para o BNT6. A designação dos diferentes modos é indicada.



Fonte: Autoria própria.

As transições de fase exibidas pelo BNT6 têm sido estudadas por diferentes autores mediante medidas de permitividade dielétrica, espectroscopia mecânica e métodos de emissão acústica, em função da temperatura[13, 28, 61, 82, 97]. Tais resultados permitem distinguir as diferentes anomalias e descrevê-las como se segue. Uma anomalia em torno de 373 K ( $T_{R-T}$ ) é coerente com a tendência apresentada pelo sistema BNT-xBT com a adição de BT[13, 28], e corresponde com a transição da porção romboédrica (R3c) para tetragonal (possivelmente P4bm). A partir de estudos em amostras polarizadas[97], ao

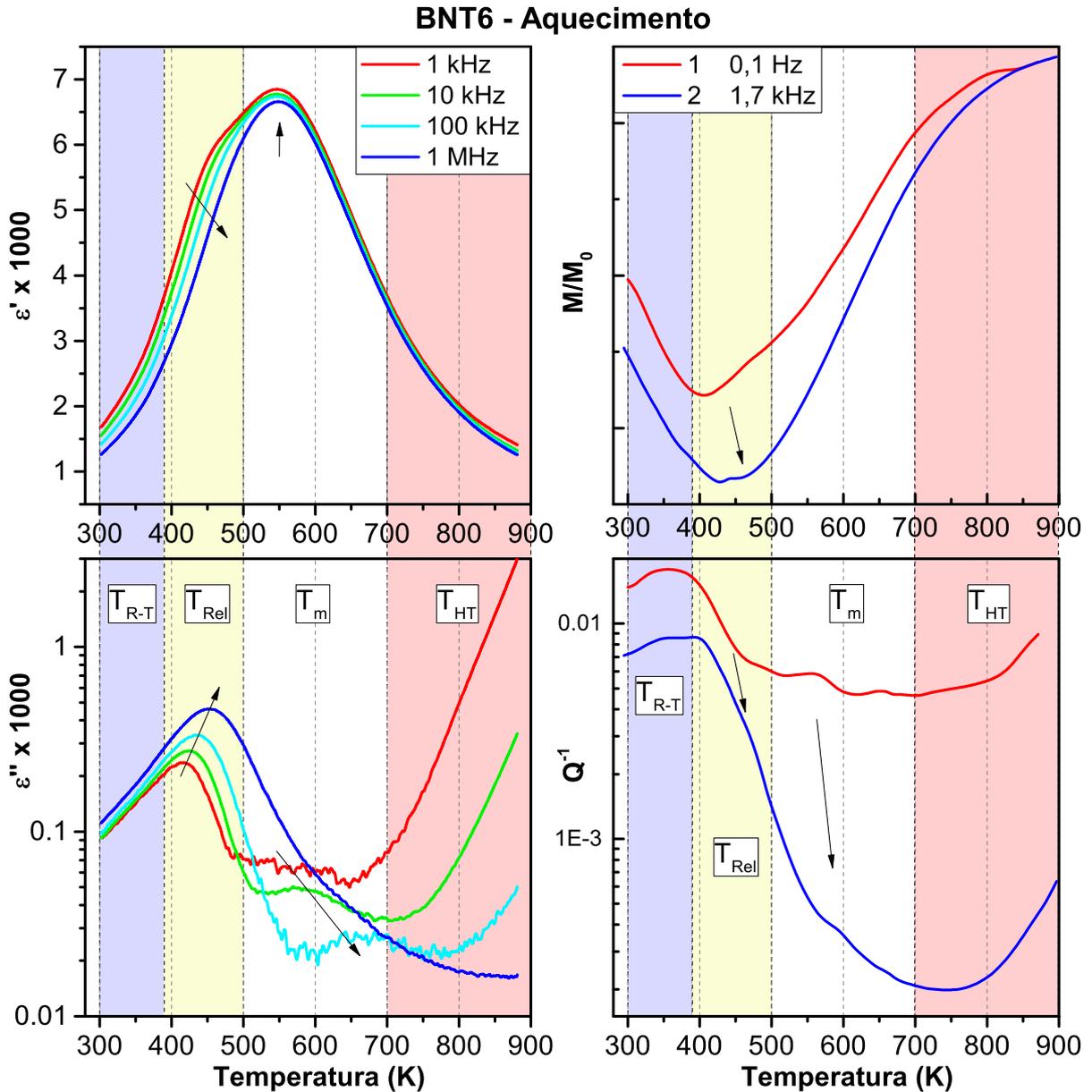
redor de 396 K é descrita a temperatura de depolarização ferroelétrica  $T_d$ , que de fato poderia indicar o final da transição R-T e a depolarização de regiões ferroelétricas (formadas a partir da fase P4bm presente desde RT) induzidas pela aplicação de campo elétrico durante o processo de polarização (similar ao BNT). Após isso, resultados de medidas dielétricas exibem um processo com forte dispersão com a frequência, o que indica um processo de relaxação que sugere interação entre nanoregiões polares[82] e flutuação da localização dos cátions entre posições energeticamente equivalentes[28], que finaliza em torno de 500 K[61, 82, 98]. Ao redor da temperatura de máxima permissividade  $T_m$  (em torno de 550 K), é reportada uma transição da fase antiferroelétrica P4bm para uma ferroelástica P4/mbm, e logo depois (ao redor de 600 K) a transição de fase ferroelástica P4/mbm para paraelétrica Pm3m tem lugar, isso sem anomalias dielétricas evidentes devido à ausência de polaridade das duas últimas fases[82].

Na Figura 3.16 são apresentados os resultados obtidos para a medida das partes real e imaginária da permissividade dielétrica em função da temperatura e para diferentes frequências, assim como os espectros anelásticos obtidos mediante espectroscopia mecânica, utilizando as duas configurações experimentais mencionadas no capítulo 2.2 (DMA e flexural), tudo isso em amostra de BNT6 sinterizada não polarizada.

Como esperado para o BNT6, várias anomalias podem ser observadas nas medidas dielétricas e mecânicas. Os espectros anelásticos, em ambos os casos, mostram claramente uma anomalia em torno de 360 K ( $T_{R-T}$ , indicada no atrito interno), esta anomalia na dissipação mecânica é acompanhada por uma ligeira curvatura no módulo. Como mencionado acima, esta anomalia é coerente com a transição da porção romboédrica do BNT6 para fase tetragonal[28]. Na medida dielétrica, nesta faixa de temperatura não há indicação evidente da transição mas pode-se observar o início da dispersão com a frequência na parte imaginária da permissividade (a região de  $T_{R-T}$  é ressaltada em cor azul na Figura 3.16).

Entre  $\sim 400$  K e 500 K, tanto a medida dielétrica quanto a medida mecânica evidenciam uma clara dependência com a frequência, Dul'kin e colaboradores[82], mediante medidas de emissão acústica mostraram que esse processo começa logo depois da temperatura de depolarização ferroelétrica (ao redor de 396 K) e termina em torno de 500 K. Como mencionado, nessa faixa de temperatura o processo de relaxação observado ( $T_{Rel}$ ) sugere interação entre nanoregiões polares[82] e flutuação da localização dos cátions entre posições energeticamente equivalentes[28] (a região de  $T_{Rel}$  é ressaltada em cor amarela na Figura 3.16). Vemos também na parte real da permissividade que em 500 K a dispersão com a frequência praticamente desaparece. Vale a pena mencionar que nesta faixa de temperatura, tanto a medida dielétrica quanto a mecânica realizada com o DMA apresentam uma histerese térmica entre o aquecimento e o resfriamento de  $\sim 15$  K (o resfriamento não foi incluído neste capítulo).

Figura 3.16: Medidas no aquecimento em amostra de BNT6 não polarizada. Os processos observados são indicados. À esquerda: Partes real e imaginária da permissividade dielétrica do BNT6 como função da temperatura e para diferentes frequências. À direita: Espectros anelásticos obtido no DMA (baixa frequência) e no flexural (alta frequência).



Fonte: Autoria própria.

Entre 500 K e 700 K região ( $T_m$ ), a parte real da permissividade indica a temperatura de máxima permitividade ( $T_m$ ) em torno de 550 K, por sua vez a parte imaginária da permissividade mostra um novo processo dependente da frequência, que pode ser observado também no atrito interno até  $\sim 600$  K, isso poderia-se relacionar com a transição antiferroelétrica-ferroelástica reportada por Dul'kin e colaboradores[82]. Apesar que Dul'kin e colaboradores[82] confirmaram mediante medidas de emissão acústica que as transições de fase de P4bm para P4/mbm (fracamente polar-não polar) e de P4/mbm

para Pm3m (as duas não polares) têm lugar em  $\sim 550$  K e  $\sim 600$  K respectivamente, as nossas medidas não evidenciam claramente processos de transição de fase estrutural nesta faixa de temperatura. No entanto, o perfil alargado e assimétrico do módulo de Young pode ressaltar um caráter contínuo e difuso destas transições.

Após 700 K, não há menção na literatura de outros processos acontecendo no BNT6 (ver por exemplo [28, 82, 98]), no entanto, na região chamada de  $T_{HT}$  os nossos resultados mostram claramente um aumento na condutividade (representada na parte imaginária da permissividade) que depende da frequência, acompanhado pelo “desdobramento” para as diferentes frequências da parte real da permissividade e um incremento no atrito interno. Tudo isso, juntamente com o fato de estarmos observando nas medidas dielétrica e mecânicas processos dependentes com a frequência desde aproximadamente 550 K, permite-nos sugerir que o BNT6 (similarmente com o BNT, capítulo 3.1) apresenta algum tipo de processo de migração de carga espacial iônica (possivelmente relacionado com mobilidade de vacâncias de oxigênio), mas que neste caso acontecem simultaneamente com as transições estruturais reportadas na região  $T_m$  por Dul’kin e colaboradores [82].

### 3.2.2 Conclusões Parciais

Uma vez mais, confirmou-se que o BNT6 pertence ao CFM do sistema BNT- $x$ BT. As transições de fase do BNT6 foram estudadas mediante medidas de permissividade dielétrica e espectroscopia mecânica (DMA e flexural), obtendo-se resultados que indicam: a transição R-T (em torno de 360 K); um processo de relaxação (na região de  $T_{Rel}$ , entre 400 K e 500 K) que sugere interação entre nanoregiões polares e flutuação na localização dos cátions entre posições energeticamente equivalentes; apesar de nossas medidas não evidenciarem claramente as transições de fase estrutural de P4bm para P4/mbm (em  $\sim 550$  K) e de P4/mbm para Pm3m (em  $\sim 600$  K), podemos dizer que tais transições devem ter caráter difuso; finalmente, processos dependentes com a frequência desde aproximadamente 550 K foram observados nas medidas dielétrica e mecânica, além de um aumento na condutividade (desde  $\sim 700$  K) acompanhado pelo “desdobramento” para as diferentes frequências da parte real da permissividade, isso, quando comparado com os resultados obtidos no BNT (capítulo 3.1), permite-nos sugerir que o BNT6 apresenta processos de migração de carga espacial iônica (possivelmente relacionado com mobilidade de vacâncias de oxigênio) que acontecem simultaneamente com as transições estruturais (de caráter difuso) reportadas na literatura (P4bm para P4/mbm e P4/mbm para Pm3m).

## 4 Dopagem sobre as composições base

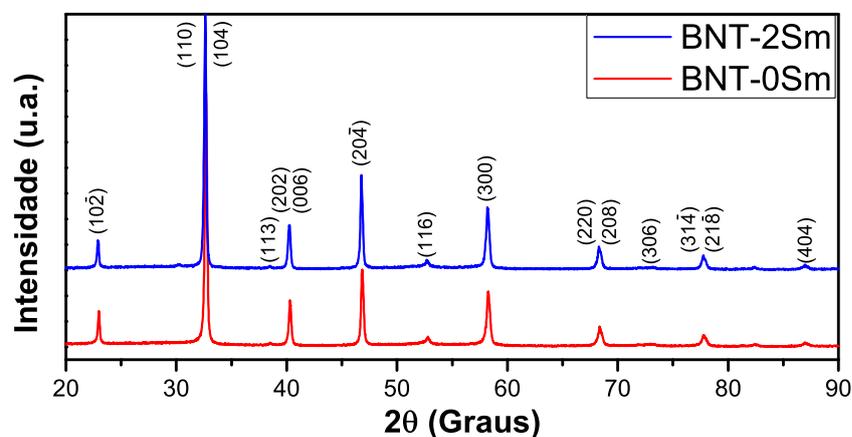
### 4.1 $\text{Sm}^{3+}$ como dopante doador no BNT e no BNT6

Os efeitos da dopagem com  $\text{Sm}^{3+}$  sob as composições base (BNT e BNT6) foram analisados, para isso foram preparadas as composições dadas pela equação 2.1. Uma rápida discussão dos aspectos estruturais será realizada mediante DRX em RT. Os espectros anelásticos (obtidos tanto no flexural quanto no DMA) e as medidas de permissividade dielétrica foram realizadas em função da temperatura e para diferentes frequências. Finalmente, o caráter luminescente das amostras foi estudado mediante medidas de PL em função da temperatura (entre 10 K e 300 K). Destaca-se que alguns resultados apresentados neste capítulo já foram publicados, ver anexo B.

#### 4.1.1 Influência do $\text{Sm}^{3+}$ nas propriedades físicas do BNT: Resultados e Análises

As medidas de DRX do BNT e do BNT-2Sm, obtidas em RT (vide Figura 4.1), exibem padrões de difração praticamente idênticos, isso sugere que as duas composições possuem a mesma estrutura cristalina, que do ponto de vista da DRX convencional corresponde com a estrutura romboédrica R3c (como no BNT não dopado). No entanto, uma maior precisão é necessária para avaliar o que realmente acontece (quando o  $\text{Sm}^{3+}$  é incluído) com as “plaquetas” com estrutura tetragonal (mencionadas no capítulo 3.1) que aparecem no BNT em RT.

Figura 4.1: Padrões de DRX do BNT e do BNT-2Sm.

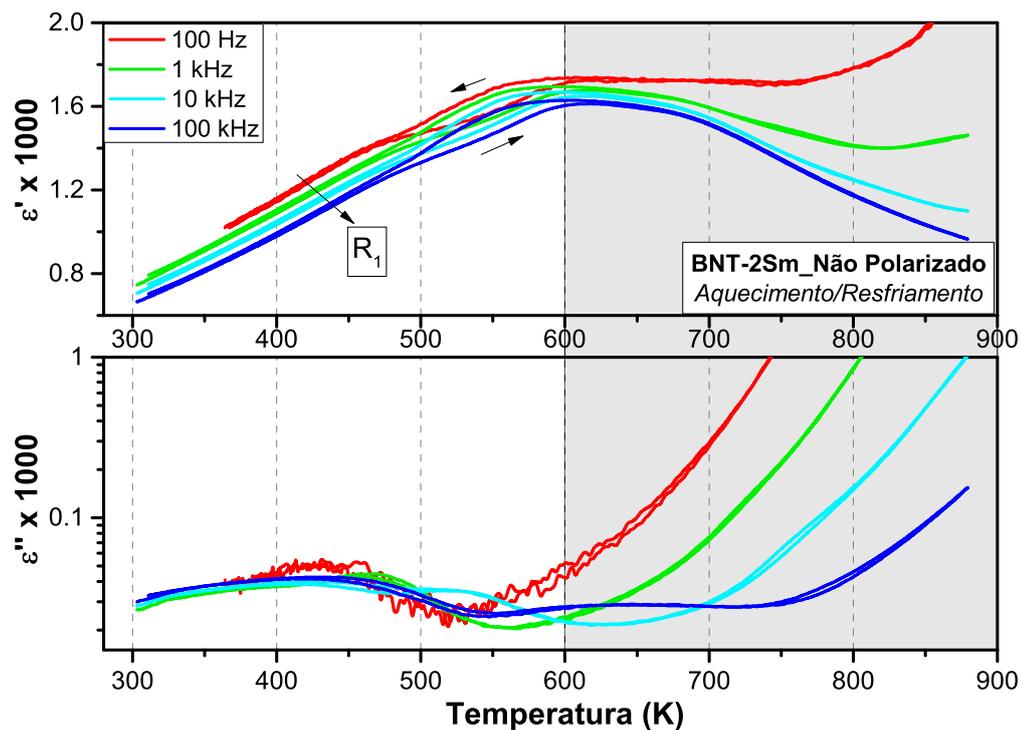


Fonte: Autoria própria.

Na Figura 4.2 são apresentados os resultados obtidos para a medida das partes

real e imaginária da permissividade dielétrica em função da temperatura e para diferentes frequências da cerâmica de BNT-2Sm sinterizada. Podemos perceber claramente como em alta temperatura (a partir de  $\sim 600$  K) a parte real da permissividade é afetada pelo aumento da condutividade (evidenciado pelo crescimento da parte imaginária da permissividade, plotada em escala logarítmica), gerando assim uma forte dependência com a frequência que impossibilita a diferenciação dos diferentes processos que possam acontecer nesta faixa de temperatura. Por outro lado, em temperaturas mais baixas, observa-se um processo de relaxação com características muito similares ao observado na mesma região de temperatura para o BNT ( $R_1$ , vide Figura 3.4). De maneira análoga ao BNT, na parte real da permissividade o BNT-2Sm apresenta uma clara histerese térmica entre aquecimento e resfriamento na faixa de temperatura entre 500 K e 600 K.

Figura 4.2: Partes real e imaginária da permissividade dielétrica do BNT-2Sm como função da temperatura e para diferentes frequências. Ciclo de aquecimento e resfriamento no BNT-2Sm não polarizado.



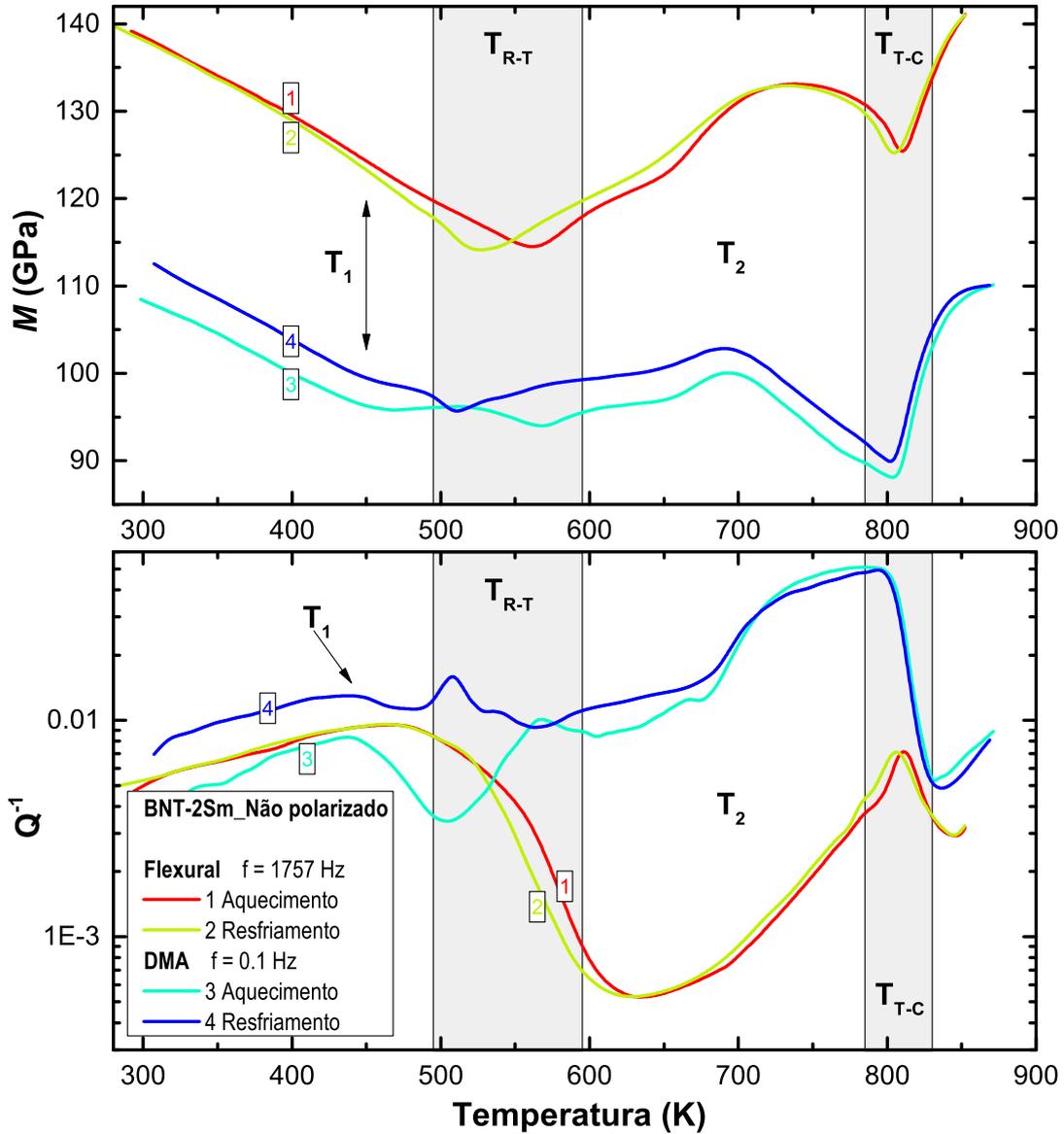
Fonte: Autoria própria.

Por sua vez, os espectros anelásticos obtidos tanto no DMA como no sistema flexural, na Figura 4.3, apresentam claramente as mesmas anomalias descritas para o BNT no capítulo 3.1,  $T_1$ ,  $T_{R-T}$ ,  $T_2$  e  $T_{T-C}$ . Além destas, podem-se destacar as seguintes observações:

- Há uma forte correspondência entre os resultados das medidas no DMA e no flexural.
- Pequenas diferenças nas temperaturas de transição são observadas quando comparadas as medidas realizadas no DMA e no flexural. Como no BNT, essas diferenças

podem ter relação com as taxas de aquecimento e resfriamento utilizadas em cada caso.

Figura 4.3: Espectros anelásticos do BNT-2Sm obtidos no DMA e no sistema flexural. As anomalias observadas são indicadas.



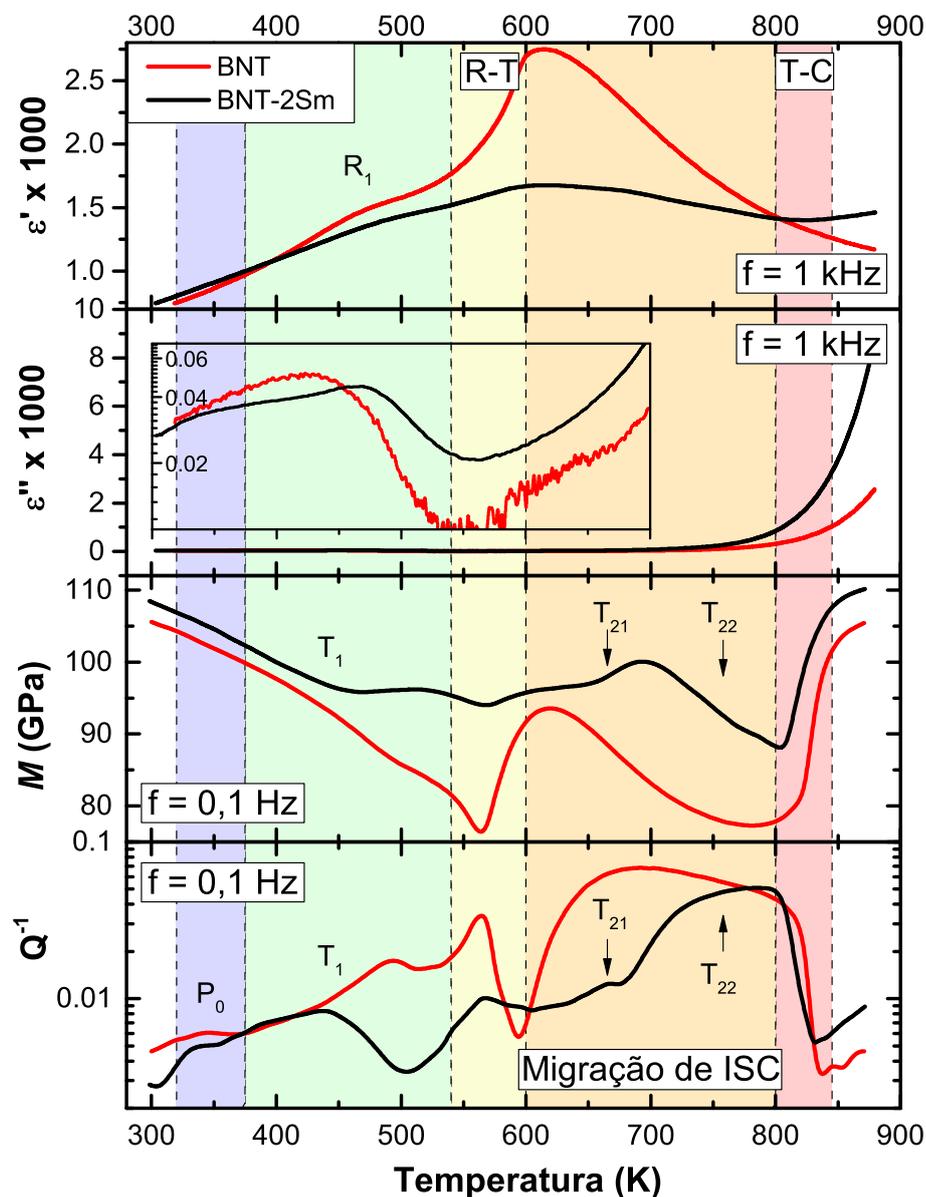
Fonte: Autoria própria.

- A histerese térmica da transição  $T_{R-T}$  é grande (maior que no BNT),  $\sim 58$  K na medida no DMA e  $\sim 40$  K na medida flexural. Já a transição  $T_{T-C}$  mostra uma pequena histerese térmica, de  $\sim 4$  K em ambos os casos.
- Similarmente ao caso do BNT, observa-se uma variação importante no valor absoluto do módulo de Young (comparando as medidas realizadas no flexural e no DMA). O valor do módulo na medida flexural está em torno 30 GPa acima do obtido pelo DMA, mas a variação relativa do módulo é quase a mesma em ambos os casos.

- Como esperado, a dissipação medida no DMA é maior por conta de ser realizada em ar.

Com o intuito de comparar diretamente os resultados obtidos para o BNT-2Sm com os do BNT, na Figura 4.4 foram plotados juntos os espectros anelásticos (obtidos no DMA) e as medidas dielétricas do BNT e do BNT-2Sm, todos eles obtidos com amostra não polarizada e durante o aquecimento. As faixas de temperatura (representadas por cores) são as mesmas utilizadas para o BNT (vide Figura 3.14). Podemos ver nas medidas correspondentes ao BNT-2Sm, como os processos  $P_0$ ,  $T_1$ ,  $T_{21}$  e  $T_{22}$  tornam-se mais evidentes.

Figura 4.4: Figura comparativa entre o BNT e o BNT-2Sm. Os espectros anelásticos obtidos no DMA ( $f=0,1$  Hz) e as medidas de permissividade dielétrica ( $f=1$  kHz) foram incluídas. Medidas obtidas com amostra não polarizada e durante o aquecimento.



Fonte: Autoria própria.

Observa-se uma diferença importante na variação relativa do módulo de Young, onde a adição do Sm produz alargamento e diminuição da profundidade dos mínimos. Esses mínimos mais largos e mais rasos no módulo podem ser relacionados com o aumento na desordem composicional gerada pela adição de  $\text{Sm}^{3+}$  e ao fato de que  $\text{Sm}^{3+}$  é menos ferroelectricamente ativo do que os outros elementos na posição A (o que pode levar a uma deterioração das propriedades piezoelétricas). Ao mesmo tempo, o máximo da parte real da permissividade cai quase 50%.

Nos espectros anelásticos, aprecia-se também no BNT-2Sm um ligeiro deslocamento para menores temperaturas dos processos observados (incluindo as transições de fase), isto pode indicar uma menor tendência a inclinação de octaedros, o que implica maior fator de tolerância<sup>1</sup> ( $t$ ,  $t < 1$  indica tendência à inclinação dos octaedros), em concordância com o aumento do raio iônico médio na posição A do BNT-2Sm. Isso leva a pensar que  $\text{Sm}^{3+}$  substitui preferencialmente  $\text{Bi}^{3+}$  ( $r_{\text{Sm}} > r_{\text{Bi}} \rightarrow$  menor distorção, e  $r_{\text{Sm}} < r_{\text{Na}} < r_{\text{Ba}}$ ), esta ideia é compatível com possíveis perdas de Bi por volatilização devido ao aumento no tempo de sinterização.

Apesar das diferenças já mencionadas entre o BNT e o BNT-2Sm, a boa correspondência entre as medidas permite-nos sugerir que a natureza de todos os processos observados no BNT-2Sm pode-se resumir (de maneira similar ao caso do BNT sem dopante) como descrito na seção 3.1.3.

#### 4.1.2 Influência do $\text{Sm}^{3+}$ nas propriedades físicas do BNT6: Resultados e Análises

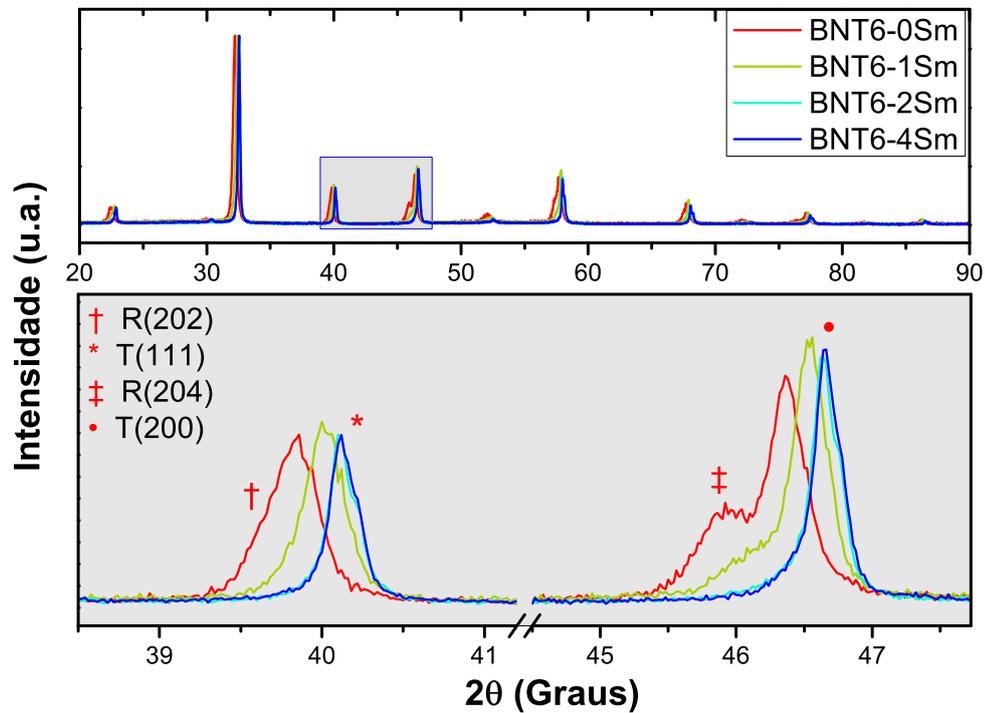
Na Figura 4.5 apresentam-se juntamente os difratogramas de todas as composições de BNT6-100 $x$ Sm. Como mencionado no capítulo 3.2 o BNT6 pertence ao CFM do sistema BNT- $x$ BT, já no caso das amostras de BNT6-100 $x$ Sm ( $x \neq 0$ ) pode-se observar imediatamente a ausência (ou pelo menos uma queda abrupta) da fase romboédrica presente no BNT6, indicada pela redução de intensidade dos picos romboédricos, o que nos permite dizer que as composições BNT6-100 $x$ Sm ( $x \neq 0$ ) estão localizadas perto dos limites, ou fora, da região de CFM.

<sup>1</sup> **Fator de Tolerância:** Numa perovskita cúbica ideal, duas vezes o comprimento da ligação B-O corresponde com a aresta da cela unitária e duas vezes o comprimento da ligação A-O é igual à diagonal de cada uma das faces, então os raios iônicos satisfazem a relação  $r_A + r_O = \sqrt{2}(r_B + r_O)$ , onde,  $r_A$ ,  $r_B$ , e  $r_O$  são os raios iônicos dos cátions nas posições A e B e do íon de oxigênio respectivamente. Quando o tamanho relativo dos cátions muda, as ligações B-O-B podem-se inclinar levemente, inclinando os octaedros  $\text{BO}_6$ . Para incluir essas distorções, o fator de tolerância de Goldschmidt[99],  $t$ , para perovskitas é definido por:

$$t = \frac{\langle r_A \rangle + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (4.1)$$

sendo  $\langle r_A \rangle$  o raio iônico médio na posição A.

Figura 4.5: Evolução dos padrões de difração com aumento de Sm em BNT6-100xSm. R=romboédrico, T=tetragonal. A supressão da fase romboédrica como consequência da dopagem pode ser observada.

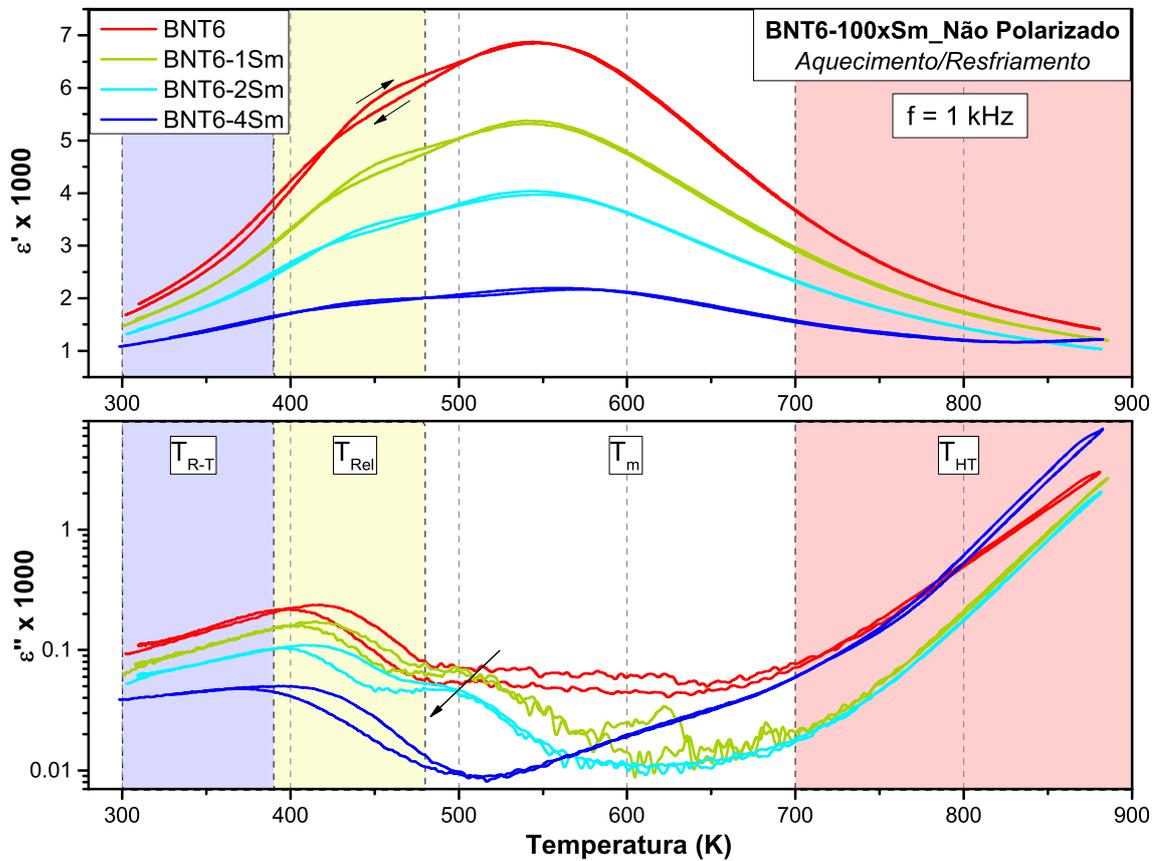


Fonte: Autoria própria.

Do ponto de vista das medias de permissividade dielétrica, todas as composições apresentam um comportamento similar com a frequência (não apresentado aqui, mas similar ao caso do BNT6 sem dopante), incluindo um processo de relaxação na faixa de temperatura entre  $\sim 380$  K e  $\sim 500$  K, um processo só apreciável na parte imaginária da permissividade na região intermediária de temperatura (em torno do máximo da parte real da permissividade) que também tem dependência com a frequência, e na região de alta temperatura (após 700 K) um aumento na condutividade (representada na permissividade imaginária) que depende da frequência e vem acompanhado pelo “desdobramento” da parte real da permissividade.

Na Figura 4.6 são apresentados os resultados obtidos para a medida das partes real e imaginária da permissividade dielétrica em função da temperatura e da quantidade de  $\text{Sm}^{3+}$  das cerâmicas de BNT6-100xSm. O efeito mais evidente da adição do Sm é a redução da permissividade real com o aumento do teor de Sm. Também observa-se um ligeiro deslocamento para menores temperaturas dos processos nas regiões denominadas  $T_{Rel}$  e  $T_m$ , e uma histerese térmica entre aquecimento e resfriamento na faixa de temperatura entre  $\sim 400$  K e  $\sim 500$  K.

Figura 4.6: Partes real e imaginária da permissividade dielétrica das cerâmicas de BNT6-100xSm como função da temperatura e do teor de  $\text{Sm}^{3+}$ . Ciclos de aquecimento e resfriamento em amostras não polarizadas de BNT6-100xSm a 1 kHz.

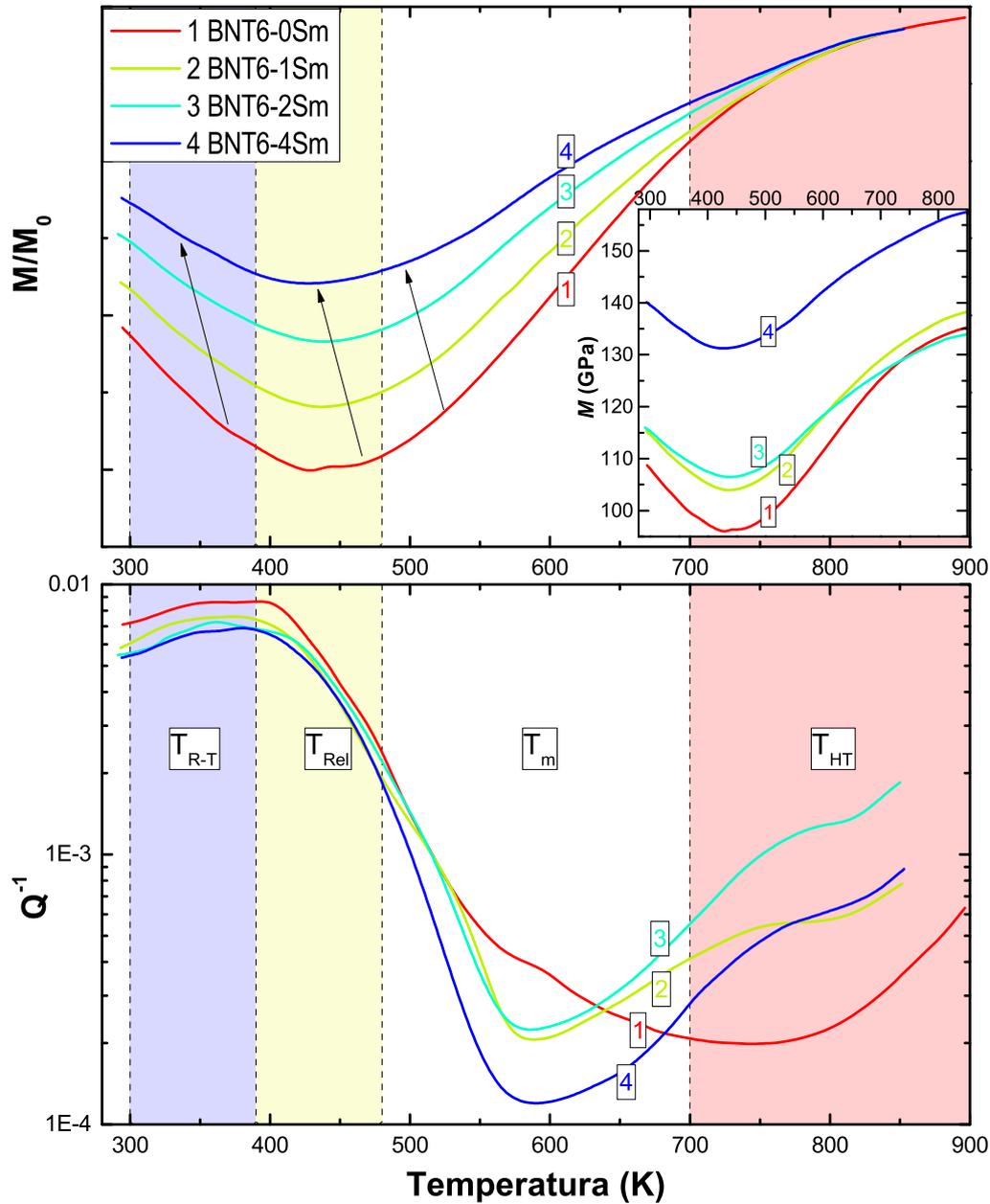


Fonte: Autoria própria.

Os espectros anelásticos obtidos no sistema flexural para as amostras de BNT6-100xSm (durante o aquecimento) são apresentados na Figura 4.7. As faixas de temperatura (representadas por cores) são as mesmas utilizadas para o BNT6 (vide Figura 3.16). Observa-se uma diferença importante na variação relativa do módulo de elasticidade (como no caso da adição de Sm no BNT), onde a adição de Sm produz alargamento e diminuição da profundidade dos mínimos. Também, na região de  $T_{HT}$  (em torno de 750 K) aparece claramente uma anomalia na dissipação, a qual depende da frequência e da concentração de Sm, sendo que para maiores valores de Sm esta anomalia torna-se mais evidente. Particularmente, o espectro anelástico da amostra com a maior quantidade de Sm (BNT6-4Sm) mostra diferenças marcadas, o valor absoluto do módulo é maior (vide inset da Figura 4.7, o que diz que a amostra é elasticamente mais dura) e a dissipação acima de 500 K é mais baixa.

Em termos gerais, para as amostras de BNT6-100xSm, podemos dizer que mudanças com tendência monótona são induzidas com o aumento do teor de  $\text{Sm}^{3+}$ . O aumento do Sm reduz a variação relativa do módulo de Young e da parte real da permissividade, que como mencionado anteriormente, isso pode ser relacionado com o aumento na de-

Figura 4.7: Espectros anelásticos obtidos no sistema flexural para as amostras de BNT6-100xSm. Apresentadas as medidas durante o aquecimento. Superior: Variação relativa do módulo; Inset: Valores absolutos do módulo. Inferior: Atrito interno.



Fonte: Autoria própria.

sordem composicional gerada pela adição de  $\text{Sm}^{3+}$ , que levaria a uma deterioração das propriedades piezoelétricas. A anomalia na região de  $T_{HT}$  está localizada num estado cúbico- paelétrico (como exposto para o BNT6 no capítulo 3.2) e é compatível com mobilidade de vacâncias de oxigênio (como exposto no capítulo 3.1 para o BNT).

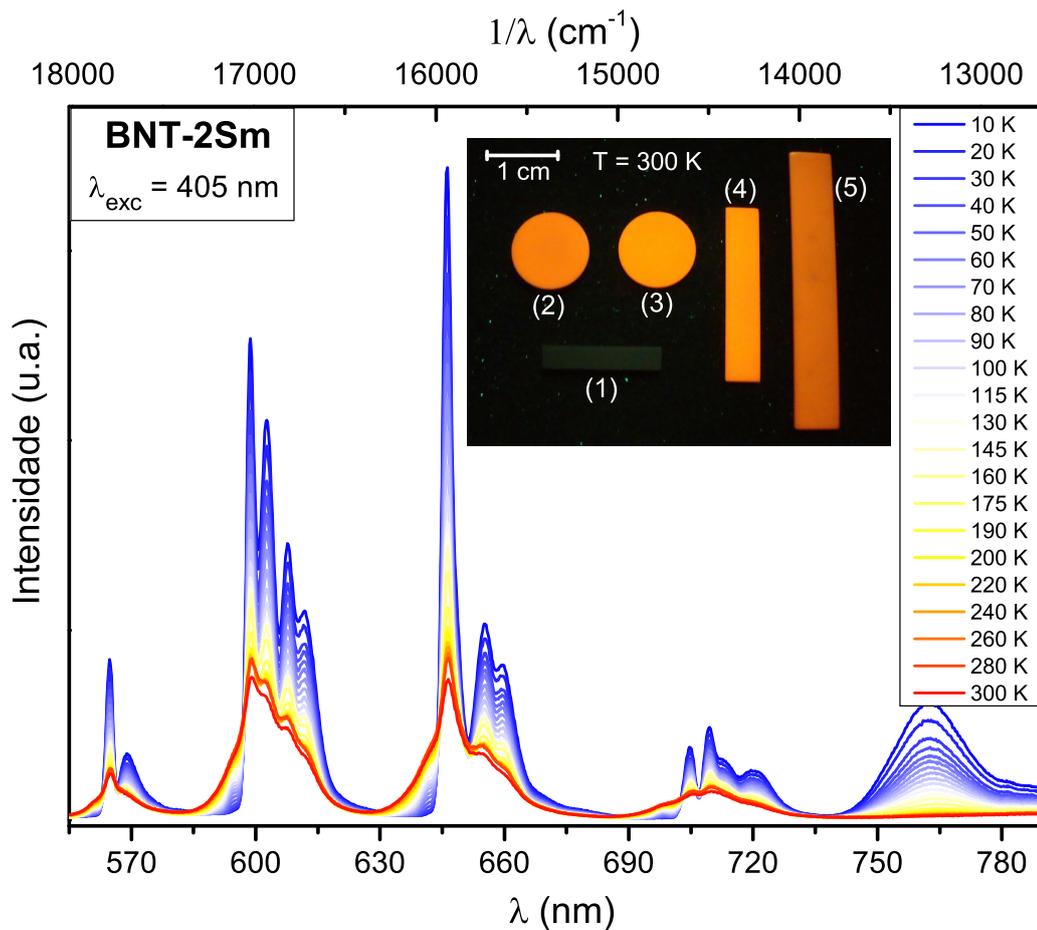
Corroborando o mencionado para o caso do BNT-2Sm, as medidas dielétricas e os espectros anelásticos das amostras de BNT6-100xSm apresentam deslocamento monótono para baixas temperaturas dos processos observados com o aumento do teor de Sm, o que indica o aumento do fator de tolerância.

### 4.1.3 Fotoluminescência no BNT-2Sm e no BNT6-100xSm

Todas as amostras dopadas com  $\text{Sm}^{3+}$  exibem uma forte resposta fotoluminescente (ao ponto da emissão ser visível a olho nu), sua evolução foi estudada em função da temperatura (entre 10 K e 300 K) mediante medidas de PL utilizando como fonte de excitação radiação laser com comprimento de onda de 405 nm focalizada na amostra numa área de  $50\mu\text{m}$ . As medidas de PL aqui apresentadas foram realizadas simultaneamente e utilizando a mesma montagem experimental.

Como forma ilustrativa, na Figura 4.8, é apresentada a evolução com a temperatura do espectro de PL para a amostra de BNT-2Sm, similares comportamentos foram observados nas medidas correspondentes para as amostras de BNT6-1Sm, BNT6-2Sm e BNT6-4Sm (tais medidas não são apresentadas).

Figura 4.8: Evolução com a temperatura do espectro de PL para a amostra de BNT-2Sm. Inset: Amostras das diferentes composições iluminadas com uma lampada LED UV, foto tirada com filtro de 495 nm; (1) BNT6, (2) BNT-2Sm, (3) BNT6-1Sm, (4) BNT6-2Sm, (5) BNT6-4Sm.



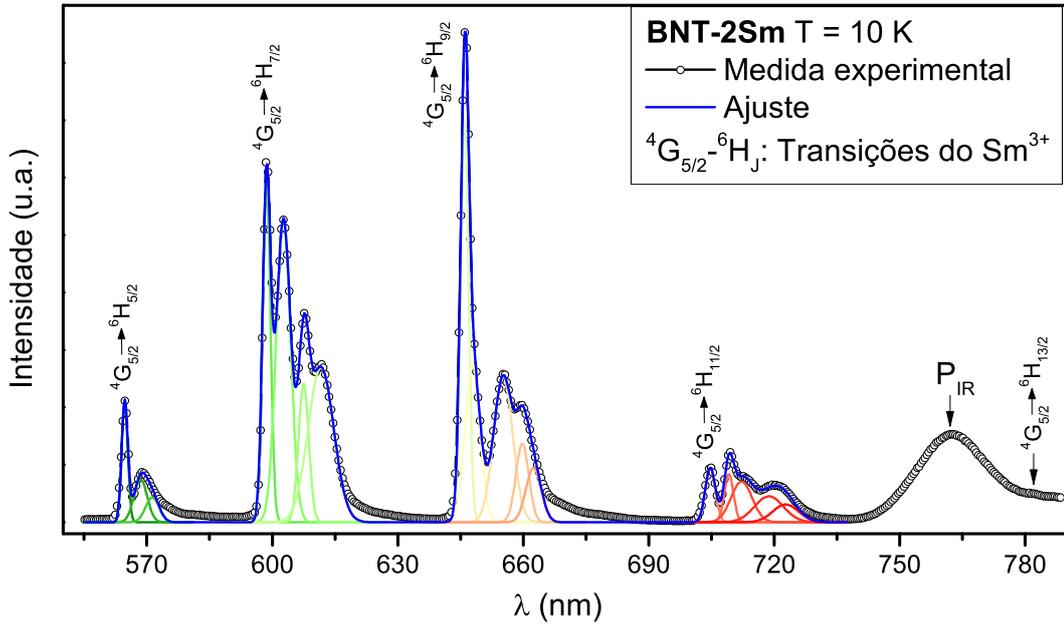
Fonte: Autoria própria.

Mostram-se no inset da Figura 4.8 amostras das diferentes composições iluminadas com uma lâmpada LED UV, a imagem foi tirada com filtro de 495 nm e numa câmera

convencional (além do filtro nenhum tratamento adicional foi realizado na imagem).

Os espectros de PL obtidos podem ser decompostos nas transições individuais observadas. Na Figura 4.9 é apresentada a decomposição do espectro de PL do BNT-2Sm, as emissões correspondentes aos níveis de decaimento radiativo para o íon de  $\text{Sm}^{3+}$  podem ser identificadas, assim como os correspondentes desdobramentos gerados pelo campo cristalino. Na Tabela 4.1 são incluídas as posições finais dos picos gaussianos utilizados na decomposição do espectro de PL do BNT-2Sm.

Figura 4.9: Decomposição do espectro de PL do BNT-2Sm, as emissões correspondentes aos níveis de decaimento radiativo para o íon de  $\text{Sm}^{3+}$  podem ser identificadas.



Fonte: Autoria própria.

Tabela 4.1: Posições finais dos picos utilizados para a decomposição do espectro de PL do BNT-2Sm ( $T = 10$  K). As posições teóricas para as transições  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_J$ , com  $J = 5/2, 7/2, 9/2, 11/2$ , são 563 nm, 597 nm, 644 nm e 705 nm, respectivamente.

Transição	$\lambda$ (nm)	Transição	$\lambda$ (nm)
${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$	<b>564,7</b>	${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$	<b>645,9</b>
	568,5		647,9
	571,3		655,2
			659,8
			662,5
${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$	<b>598,6</b>	${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$	<b>704,7</b>
	602,7		709,2
	607,5		712,2
	611,3		718,7
			722,7

As transições observadas são próprias do Sm e da sua interação com os demais íons na rede cristalina. No nosso caso, os íons de Sm podem ser considerados como impurezas embebidas na matriz escolhida (BNT ou BNT6), estas impurezas substituem os íons da matriz e formam centros opticamente ativos que exibem luminescência quando excitados por uma fonte apropriada. O material hospedeiro (a matriz) desempenha um papel fundamental na determinação dos espectros dos íons de impureza opticamente ativos (teoria de campo cristalino, aspectos formais não serão incluídos), sendo que o campo cristalino cumpre um papel óbvio no efeito Stark em relação à divisão dos níveis de energia dos íons de Sm na matriz cristalina.

Quando o íon de Sm ocupa uma posição no cristal, a simetria esférica (do íon livre) é destruída e cada nível de energia se divide sob a influência do campo cristalino, removendo completa ou parcialmente a degenerescência em  $J$  (momento angular total), produzindo uma separação entre os níveis de energia da ordem de  $100 \text{ cm}^{-1}$  ( $\sim 3,5 \text{ nm}$ )[100], como mostrado na Tabela 4.1.

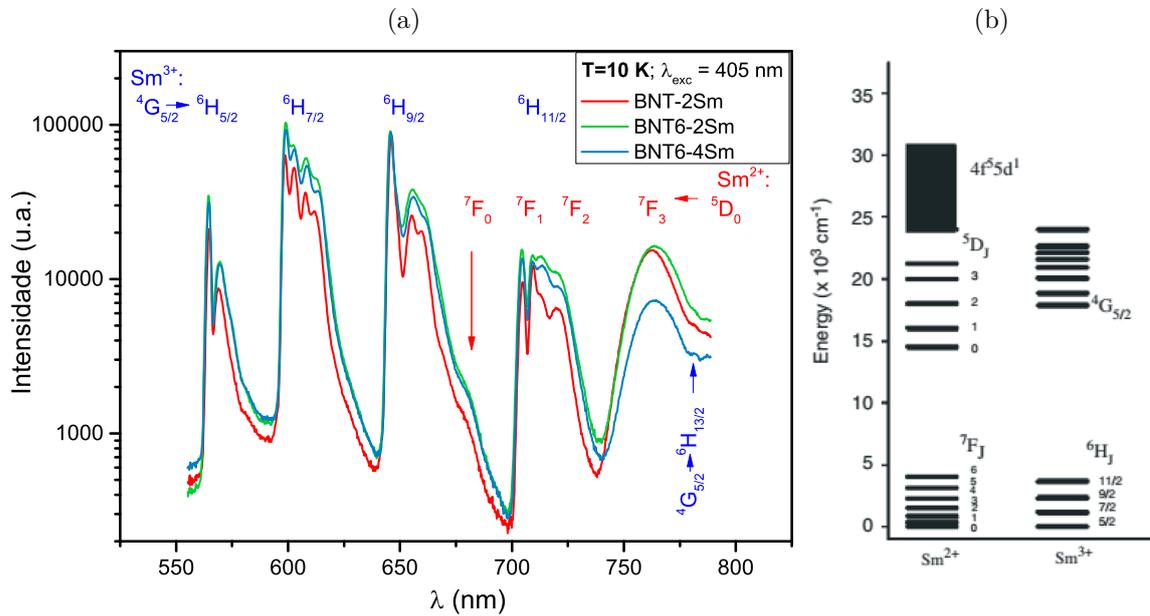
O pico  $P_{IR}$ , em torno de  $762 \text{ nm}$  ( $1,63 \text{ eV}$ ), que não foi incluído na decomposição do espectro de PL apresentada na Figura 4.9, é observado em todas as amostras dopadas com Sm, no entanto, seu comportamento em função da temperatura é marcadamente diferente dos outros picos de emissão. Recentemente, o pico  $P_{IR}$  foi também observado em amostras de KNN dopadas com  $\text{Sm}^{3+}$ , sendo que aparece somente na fase romboédrica do KNN (abaixo de  $190 \text{ K}$ )[15]. O estudo em torno da origem do pico  $P_{IR}$  está sendo desenvolvido, incluindo também amostras sem centros opticamente ativos e com transições estruturais (nas que intervenha uma fase romboédrica) abaixo de RT, os resultados preliminares (não incluídos neste trabalho) mostram que de fato há uma dependência com a estrutura cristalina (sendo que é exibido somente por amostras com estrutura romboédrica), mas ainda não temos clara a natureza deste fenômeno.

Comparando os resultados para as diferentes composições com Sm, observamos que a posição dos picos nos espectros de PL é independente da composição, tendo apenas pequenas variações relativas nas suas intensidades. Uma visualização cuidadosa dos espectros de PL em baixa temperatura permite-nos dizer que podem haver emissões correspondentes tanto com  $\text{Sm}^{3+}$  como com  $\text{Sm}^{2+}$ [101, 102], como mostrado na Figura 4.10, sendo que a intensidade das emissões associadas ao  $\text{Sm}^{2+}$  estariam pelo menos uma ordem de grandeza abaixo da intensidade das emissões do  $\text{Sm}^{3+}$ .

#### 4.1.4 Considerações finais sobre a dopagem com $\text{Sm}^{3+}$

As amostras foram produzidas com as composições nominais dadas pela expressão 2.1, tal equação evidencia o uso do  $\text{Sm}^{3+}$  como elemento doador (já que no caso do BNT e do BNT6 a valência média na posição A é  $2+$ ), o que induz  $x\%$  de excesso de carga

Figura 4.10: (a) Espectro de fotoluminescência das diferentes composições medidos em  $T=10$  K.;(b) Diagrama parcial dos níveis de energia dos íons livres divalente  $\text{Sm}^{2+}$  e trivalente  $\text{Sm}^{3+}$ . Adaptado de [101].



Fonte: Autoria própria.

positiva. Para abordar esta questão, podemos considerar diferentes cenários:

1. Composição nominal, tendo só  $\text{Sm}^{3+}$  mas com mudança na valência do Ti, redução do  $\text{Ti}^{4+}$  para  $\text{Ti}^{3+}$ ; isso induziria um ligeiro incremento no valor médio do raio iônico na posição B ( $r_{\text{Ti}^{3+}} > r_{\text{Ti}^{4+}} \rightarrow$  menor fator de tolerância).
2. Composição nominal com mudanças na valência do samário, de  $\text{Sm}^{3+}$  para  $\text{Sm}^{2+}$ . Se for aplicável, isso deveria-se observar experimentalmente pois há diferenças entre os espectros de PL do  $\text{Sm}^{3+}$  e do  $\text{Sm}^{2+}$ .
3. Composição nominal com “vacâncias catiônicas”, que no caso seria excesso de oxigênio compensando o excesso de carga positiva produzida pela adição do  $\text{Sm}^{3+}$ .
4. Composição catiônica não-nominal,  $\text{Sm}^{3+}$  substituindo preferencialmente  $\text{Bi}^{3+}$ ; neste caso poderia-se obter um incremento no raio atômico médio na posição A ( $r_{\text{Sm}^{3+}} > r_{\text{Bi}^{3+}} \rightarrow$  maior fator de tolerância).

Apesar da considerável probabilidade de redução de  $\text{Ti}^{4+}$ , o caso 1 é improvável. À luz do espectro anelástico do BNT-2Sm (Figura 4.3), a redução de  $\text{Ti}^{4+}$  implica um efeito oposto ao observado, isto é, um aumento da incompatibilidade entre as sub-redes A-O e B-O e portanto um aumento das temperaturas de transição de fase (relacionadas com inclinação de octaedros).

Os espectros de PL obtidos para as amostras dopadas estão em concordância com os esperados para o  $\text{Sm}^{3+}$ . No entanto, foi possível identificar (pelo menos em baixa temperatura) algumas emissões menos intensas que podem corresponder a  $\text{Sm}^{2+}$ . A partir disso, confirmamos a presença tanto de  $\text{Sm}^{3+}$  como de  $\text{Sm}^{2+}$  em nossas amostras, mas sem a redução de quantidades importantes de  $\text{Sm}^{3+}$  (caso 2).

Desde o início do processo de preparação foi incluído um excesso de carga positiva; Considerando o caso 4, isso induziria um desequilíbrio catiônico, o que levaria, no final, à volatilização adicional de  $\text{Bi}^{3+}$  (reforçada pelo aumento do tempo de sinterização) e consequentemente à produção de vacâncias de oxigênio nas amostras (oposto ao caso 3). Então podemos dizer que o caso 4 está de acordo com o deslocamento para baixas temperaturas dos processos observados nos espectros anelásticos em BNT-2Sm e com a anomalia em alta temperatura observada em BNT6-100xSm ( $x \neq 0$ ).

Assim, os casos 2 e 4, isto é, a redução de uma pequena quantidade de  $\text{Sm}^{3+}$  juntamente com a substituição preferencial de  $\text{Sm}^{3+}$  na posição do  $\text{Bi}^{3+}$  mostram-se como os principais mecanismos induzidos pela dopagem com  $\text{Sm}^{3+}$  como elemento doador em BNT e BNT6.

#### 4.1.5 Conclusões Parciais

Em termos gerais a dopagem realizada com  $\text{Sm}^{3+}$  no BNT e BNT6, induz um pequeno deslocamento monótono para baixas temperaturas dos processos observados com o aumento do teor de Sm com relação as composições puras, no entanto, a boa correspondência entre as medidas das amostras com e sem dopante permite-nos sugerir que a natureza de todos os processos observados no BNT-2Sm podem-se resumir como descrito na seção 3.1.3 para o BNT, e no sistema BNT6-100xSm, além dos processos exibidos pelo BNT6 (seção 3.2.2) podemos observar uma anomalia na região cúbica- paraelétrica que é compatível com mobilidade de vacâncias de oxigênio (similar ao caso do BNT).

Os padrões de difração de raios-X em temperatura ambiente revelam a estabilização da fase tetragonal com a adição de Sm. Em todos os casos, as medidas dielétricas e os espectros anelásticos das amostras de BNT-2Sm e BNT6-100xSm apresentam deslocamento monótono para baixas temperaturas dos processos observados com o aumento do teor de Sm, o que indica o aumento do fator de tolerância.

O Sm induz uma redução importante da permissividade dielétrica e da variação relativa do módulo de elasticidade, tal redução, gerada pela adição do  $\text{Sm}^{3+}$  como elemento doador, indica maior desordem composicional e pode sugerir a substituição preferencial do  $\text{Sm}^{3+}$  na posição do  $\text{Bi}^{3+}$ .

Uma análise conjunta dos espectros anelásticos e os de fotoluminescência permite-

nos dizer que os diferentes mecanismos necessários para o balanço de carga na dopagem com  $\text{Sm}^{3+}$  como elemento doador em BNT e BNT6 são a redução de uma pequena quantidade de  $\text{Sm}^{3+}$  juntamente com a substituição preferencial de  $\text{Sm}^{3+}$  na posição do  $\text{Bi}^{3+}$ .

As medidas de PL revelam um pico de emissão, em torno de 762 nm (1,63 eV), que segundo estudos recentes não tem relação direta com o íon opticamente ativo e sim com a estrutura cristalina do material, um estudo aprofundado deste fenômeno está sendo realizado.

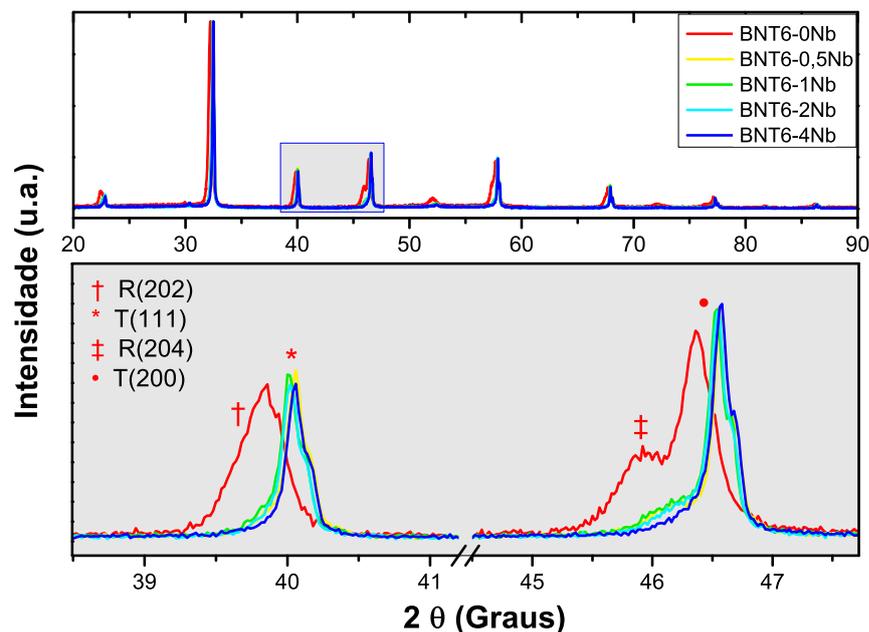
## 4.2 $\text{Nb}^{5+}$ como dopante doador no BNT6

Os efeitos da dopagem com  $\text{Nb}^{5+}$  sob o BNT6 foram analisados, para isso foram preparadas as composições dadas pela equação 2.2. Uma rápida discussão dos aspectos estruturais é realizada mediante DRX em RT. Os espectros anelásticos (obtidos tanto no flexural quanto no DMA) e as medidas de permissividade dielétrica foram realizadas em função da temperatura e para diferentes frequências. Finalmente, visando a possível aplicação, as propriedades para armazenamento de energia foram estudadas mediante a caracterização dos ciclos de histerese P-E em função da temperatura.

### 4.2.1 Influência do $\text{Nb}^{5+}$ nas propriedades físicas do BNT6: Resultados e Análises

As medidas de difração de raios-X convencional em temperatura ambiente mostram que a adição de  $\text{Nb}^{5+}$  no BNT6 induz de maneira abrupta a redução da fase romboédrica presente no BNT6, como mostrado na Figura 4.11. Similarmente ao caso da dopagem com Sm, a adição do Nb no sistema BNT6-100xNb tira as composições preparadas do CFM do BNT-BT, no entanto, não podemos descartar uma possível mistura de fases tetragonais como resultado direto da dopagem com Nb (indicada pelo ombro que aparece à direita de todos os picos nas amostras dopadas). Juntamente com o desaparecimento dos picos romboédricos observa-se um ligeiro deslocamento dos difratogramas para ângulos maiores.

Figura 4.11: Evolução dos padrões de difração com aumento da quantidade de Nb em BNT6-100xNb. R=romboédrico, T=tetragonal. A supressão da fase romboédrica como consequência da dopagem pode ser observada.

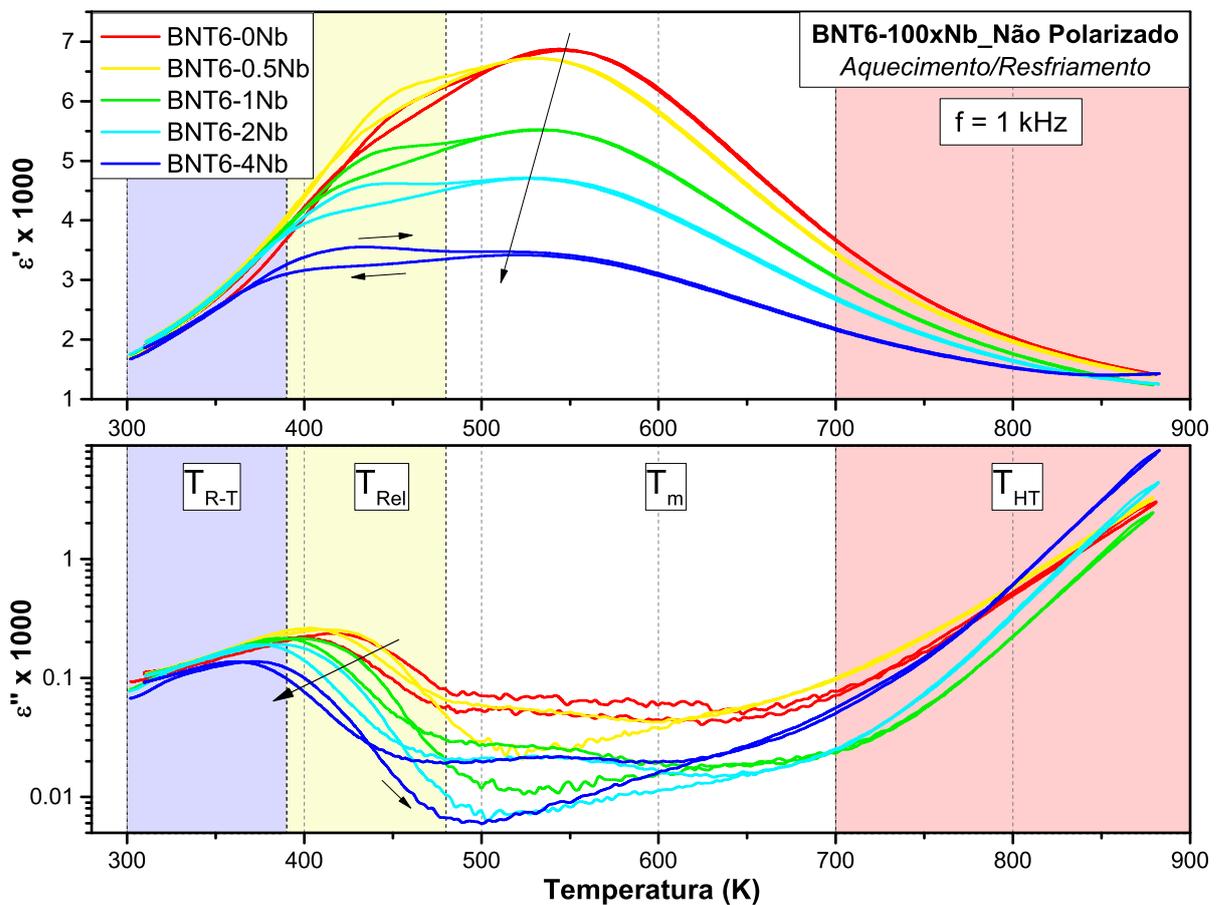


Fonte: Autoria própria.

As medidas de permissividade dielétrica mostram que todas as composições apresentam um comportamento similar com a frequência (não apresentado aqui, mas, novamente, similar ao caso do BNT6 sem dopante), incluindo um processo de relaxação na faixa de temperatura entre  $\sim 380$  K e  $\sim 500$  K, um processo só apreciável na parte imaginária da permissividade na região intermediária de temperatura (em torno do máximo da parte real da permissividade) que também tem dependência com a frequência, e na região de alta temperatura (após 700 K) um aumento na condutividade (representada na permissividade imaginária) que depende da frequência e vem acompanhado pelo “desdobramento” da parte real da permissividade.

Na Figura 4.12 são apresentados os resultados obtidos para a medida das partes real e imaginária da permissividade dielétrica em função da temperatura e da quantidade de  $\text{Nb}^{5+}$  das cerâmicas de BNT6-100xNb. Fica evidente que a adição do Nb induz uma redução importante da parte real da permissividade, sendo que o efeito sobre a intensidade do processo em  $T_m$  é maior do que na intensidade do processo em  $T_{Rel}$ .

Figura 4.12: Partes real e imaginária da permissividade dielétrica das cerâmicas de BNT6-100xNb como função da temperatura e do teor de  $\text{Nb}^{5+}$ . Ciclos de aquecimento e resfriamento em amostras não polarizadas de BNT6-100xNb a 1 kHz.



Fonte: Autoria própria.

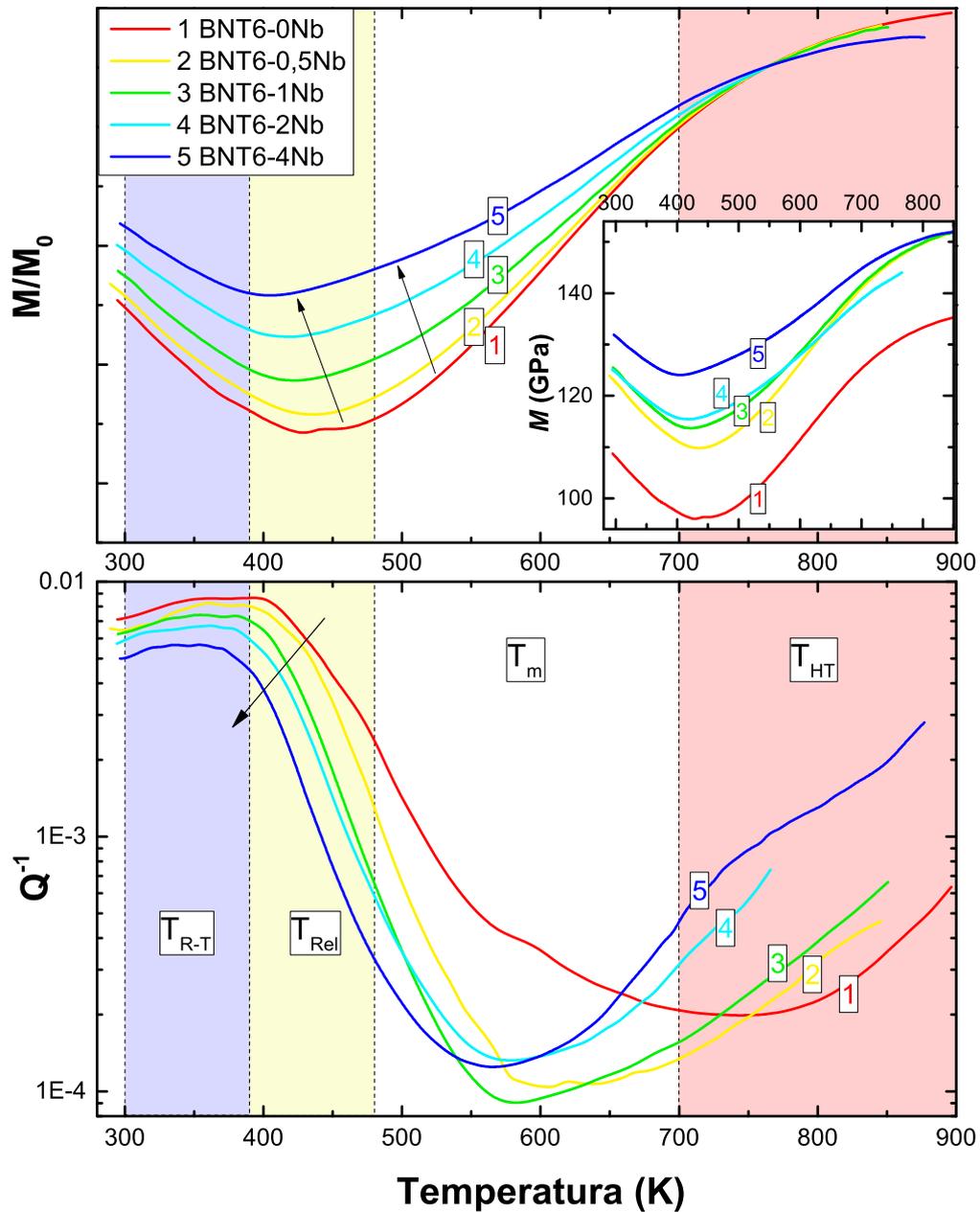
Observa-se também um claro deslocamento para baixas temperaturas tanto do pico de relaxação ( $T_{Rel}$ ) quanto do máximo da permitividade ( $T_m$ ). Uma histerese térmica entre aquecimento e resfriamento na faixa de temperatura entre  $\sim 365$  K e  $\sim 480$  K é observada. Na parte imaginária da permissividade vemos como as perdas dielétricas minimizam-se em torno da temperatura de máxima permitividade e com o aumento do teor de Nb.

Na Figura 4.13 são apresentados os espectros anelásticos obtidos no sistema flexural para as amostras de BNT6-100xNb (durante o aquecimento). As faixas de temperatura (representadas por cores) são as mesmas utilizadas para o BNT6 (vide Figura 3.16). Similarmente com as medidas dielétricas apresentadas na Figura 4.12, os espectros anelásticos de BNT6-100xNb mostram um claro deslocamento para baixas temperaturas nas regiões  $T_{Rel}$  e  $T_m$ . Uma diferença importante na variação relativa do módulo de elasticidade (como no caso da adição de Sm) é observada, onde a adição de Nb produz alargamento e diminuição da profundidade dos mínimos, em termos absolutos, o módulo de Young vê-se incrementado (como apresentado no inset da Figura 4.13), o que indica um incremento na dureza das amostras (do ponto de vista elástico) com o aumento de Nb. Na região de  $T_{HT}$  pode-se observar uma anomalia na dissipação, que não depende fortemente da frequência, mas que cresce e desloca-se para baixa temperatura com o aumento do teor de Nb.

Em vista dos resultados das medidas dielétricas e mecânicas, podemos dizer que o aumento do teor de Nb induz um deslocamento monótono para baixas temperaturas dos processos observados, também (como mencionado nos capítulos anteriores) as mudanças tanto na variação relativa do módulo de Young quanto da parte real da permissividade podem-se relacionar com o aumento na desordem composicional gerada pela adição de  $Nb^{5+}$  e podem indicar a deterioração das propriedades piezoelétricas. A anomalia na região de  $T_{HT}$ , localizada num estado cúbico/paraelétrico, é compatível com mobilidade de vacâncias de oxigênio (como exposto para o BNT6 no capítulo 3.2 e para o BNT no capítulo 3.1).

Podemos notar que o deslocamento para baixas temperaturas, dos processos observados nas medidas dielétrica e mecânicas, induzido pela adição do Nb (principalmente no processo de relaxação) acontece juntamente com a consolidação da estrutura tetragonal, o que pode favorecer a estabilização e correlação entre nano regiões polares com fase P4bm[82] em mais baixa temperatura, favorecendo assim o comportamento relaxor no sistema BNT6-100xNb.

Figura 4.13: Espectros anelásticos obtidos no sistema flexural para as amostras de BNT6-100xNb. Apresentadas as medidas durante o aquecimento. Superior: Variação relativa do módulo; Inset: Valores absolutos do módulo. Inferior: Atrito interno.



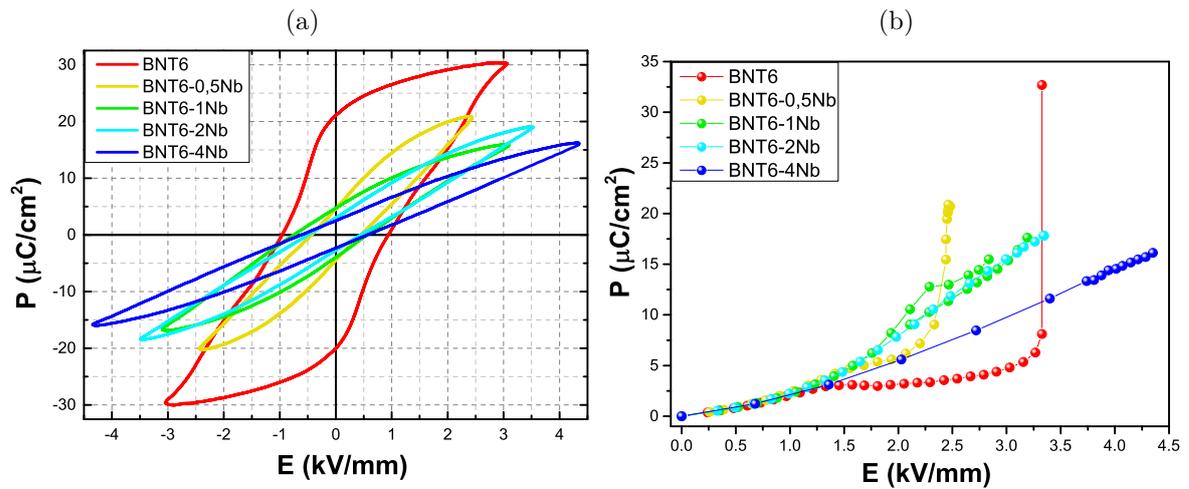
Fonte: Autoria própria.

#### 4.2.2 BNT6-100xNb: Sistema com potencial para armazenamento de energia

O efeito da adição de  $\text{Nb}^{5+}$  no BNT6 sugere a estabilização de um comportamento relaxor em temperaturas compatíveis com a temperatura de trabalho de dispositivos eletrônicos, assim, faz-se necessário um estudo do comportamento dos ciclos de histerese P-E nas amostras de BNT6-100xNb em função do campo elétrico aplicado e da temperatura (até  $\sim 415$  K, limite operacional do aparato de medida em virtude da ebulição do óleo de silicone empregado como meio de medidas).

Na Figura 4.14 são apresentados os ciclos de histerese P-E obtidos na saturação de cada uma das composições de BNT6-100 $x$ Nb em temperatura ambiente, junto com a evolução das polarizações máximas em função do campo elétrico aplicado. Podemos ver que a adição de Nb<sup>5+</sup> (inclusive de quantidades muito pequenas) tem consequências evidentes no comportamento histerético do sistema BNT6-100 $x$ Nb, isto certamente pode-se relacionar com a estabilização da estrutura tetragonal mencionada anteriormente. Apesar da clara redução da polarização máxima com o a adição de Nb, vemos também uma redução importantíssima na polarização remanescente e a possibilidade (para quantidades maiores de Nb) de aplicar campos elétricos mais intensos, fazendo com que as curvas observadas exibam um perfil do tipo *slim loop*. Na Tabela 4.2 são incluídos os valores de polarização máxima ( $P_{max}$ ), polarização remanescente ( $P_r$ ), campo elétrico máximo aplicado ( $E_{max}$ ) e campo elétrico coercitivo ( $E_c$ ) dos ciclos de histerese apresentados na Figura 4.14a (na saturação de cada uma das composições em RT).

Figura 4.14: Comportamento histerético do sistema BNT6-100 $x$ Nb, medidas em temperatura ambiente. (a) Ciclos de histerese P-E obtidos na saturação de cada uma das composições. (b) Evolução das polarizações máximas em função do campo elétrico aplicado.



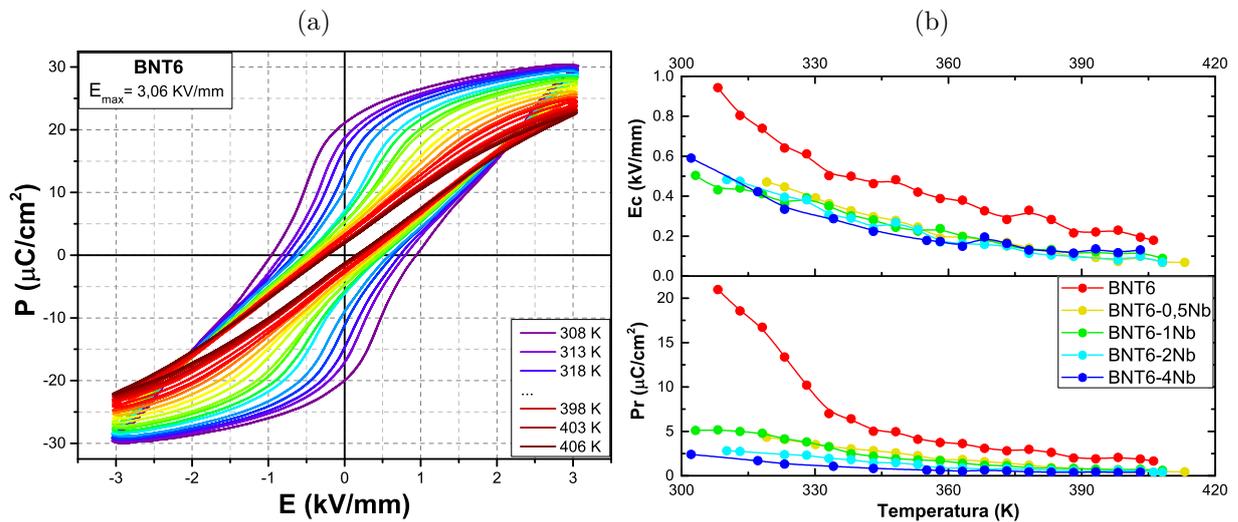
Fonte: Autoria própria.

Tabela 4.2: Valores de polarização máxima ( $P_{max}$ ), polarização remanescente ( $P_r$ ), campo elétrico máximo aplicado ( $E_{max}$ ) e campo elétrico coercitivo ( $E_c$ ) dos ciclos de histerese, na saturação, de cada uma das composições de BNT6-100 $x$ Nb em RT.

Composição	$P_{max}$ ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	$P_r$ ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	$E_{max}$ (kV/mm)	$E_c$ (kV/mm)
BNT6-0Nb	30,17	20,98	3,06	0,94
BNT6-0,5Nb	20,60	4,34	2,44	0,47
BNT6-1Nb	16,42	5,11	3,10	0,50
BNT6-2Nb	18,79	2,80	3,51	0,48
BNT6-4Nb	16,13	2,41	4,35	0,59

O estudo da evolução dos ciclos de histerese P-E em função da temperatura foi realizado para todas as amostras do sistema BNT6-100 $x$ Nb, de maneira ilustrativa na Figura 4.15a é apresentada a evolução com a temperatura do ciclo de histerese P-E para a amostra de BNT6, claramente vemos um estreitamento nos ciclos, o que significa também uma diminuição simultânea da polarização remanescente e do campo elétrico coercitivo. Uma ligeira redução da polarização máxima também é observada. Comportamentos similares foram observados nas amostras de BNT6-100 $x$ Nb (com  $x \neq 0$ ), como resumido na Figura 4.15b. Chama a atenção o fato de que a adição de Nb (independente da quantidade) reduz a polarização remanescente perto de temperatura ambiente em quase uma ordem de grandeza.

Figura 4.15: (a) Evolução com a temperatura do ciclo de histerese P-E para a amostra de BNT6. (b) Evolução da polarização remanescente e do campo elétrico coercitivo para as composições do sistema BNT6-100 $x$ Nb em função da temperatura.



Fonte: Autoria própria.

Um fato a ressaltar, é que a adição de Nb (independente da quantidade) reduz consideravelmente os valores de  $P_r$  e  $E_c$ , e que com o incremento da temperatura esses valores diminuem monotonamente mantendo-se sempre abaixo dos valores correspondentes para BNT6 (vide Figura 4.15b).

Considerando que desde RT as composições incluindo Nb exibem ciclos de histerese que possuem um formato do tipo *slim loop*, o qual é ainda mais claro com o aumento da temperatura, é importante a análise de métricas de referência para dielétricos com potencial para uso em dispositivos de armazenamento de energia, assim, os parâmetros a serem analisados são: a densidade de armazenamento de energia ( $U_{Armazenada}$ ), a densidade de perda de energia ( $U_{Perda}$ ) e a eficiência de armazenamento de energia ( $\eta$ ).

Devido a que no comportamento histerético os caminhos de carga e descarga não são coincidentes, a energia fornecida ao capacitor (a amostra) não pode ser liberada com-

pletamente. Para aplicações práticas  $U_{Armazenada}$ ,  $U_{Perda}$  e  $\eta$  devem ser levadas em consideração[103] e podem ser calculadas como:

$$U_{Armazenada} = \int_{P_r}^{P_{max}} EdP \quad (4.2)$$

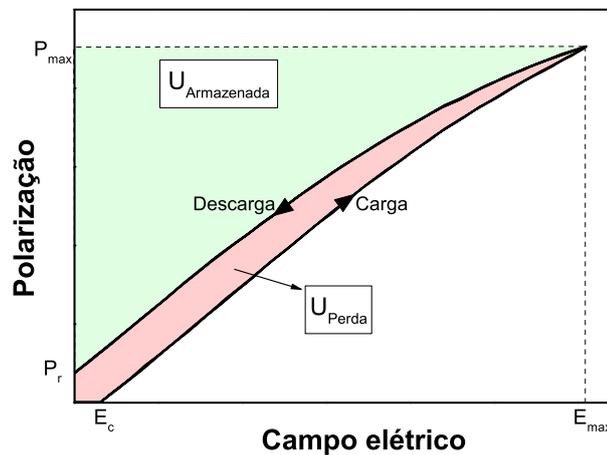
$$U_{Perda} = \int_0^{P_{max}} EdP - U_{Armazenada} = U_{Total} - U_{Armazenada} \quad (4.3)$$

$$\eta = \frac{U_{Armazenada}}{U_{Armazenada} + U_{Perda}} \times 100\% \quad (4.4)$$

onde P é a polarização e E é o campo elétrico aplicado.

Dito de outra maneira,  $U_{Armazenada}$  é obtida integrando a área entre o eixo de polarização e a curva de descarga do ciclo de histerese P-E, com campo elétrico aplicado entre 0 e  $E_{max}$ . Por sua vez,  $U_{Perda}$  é obtida subtraindo  $U_{Armazenada}$  da densidade de energia total ( $U_{Total}$ ), que é calculada integrando a área entre o eixo de polarização e a curva de carga do ciclo de histerese com campo elétrico aplicado entre  $E_c$  e  $E_{max}$ . Na Figura 4.16 é apresentado um diagrama esquemático para o cálculo das propriedades de armazenamento de energia.

Figura 4.16: Diagrama esquemático para o cálculo das propriedades de armazenamento de energia.

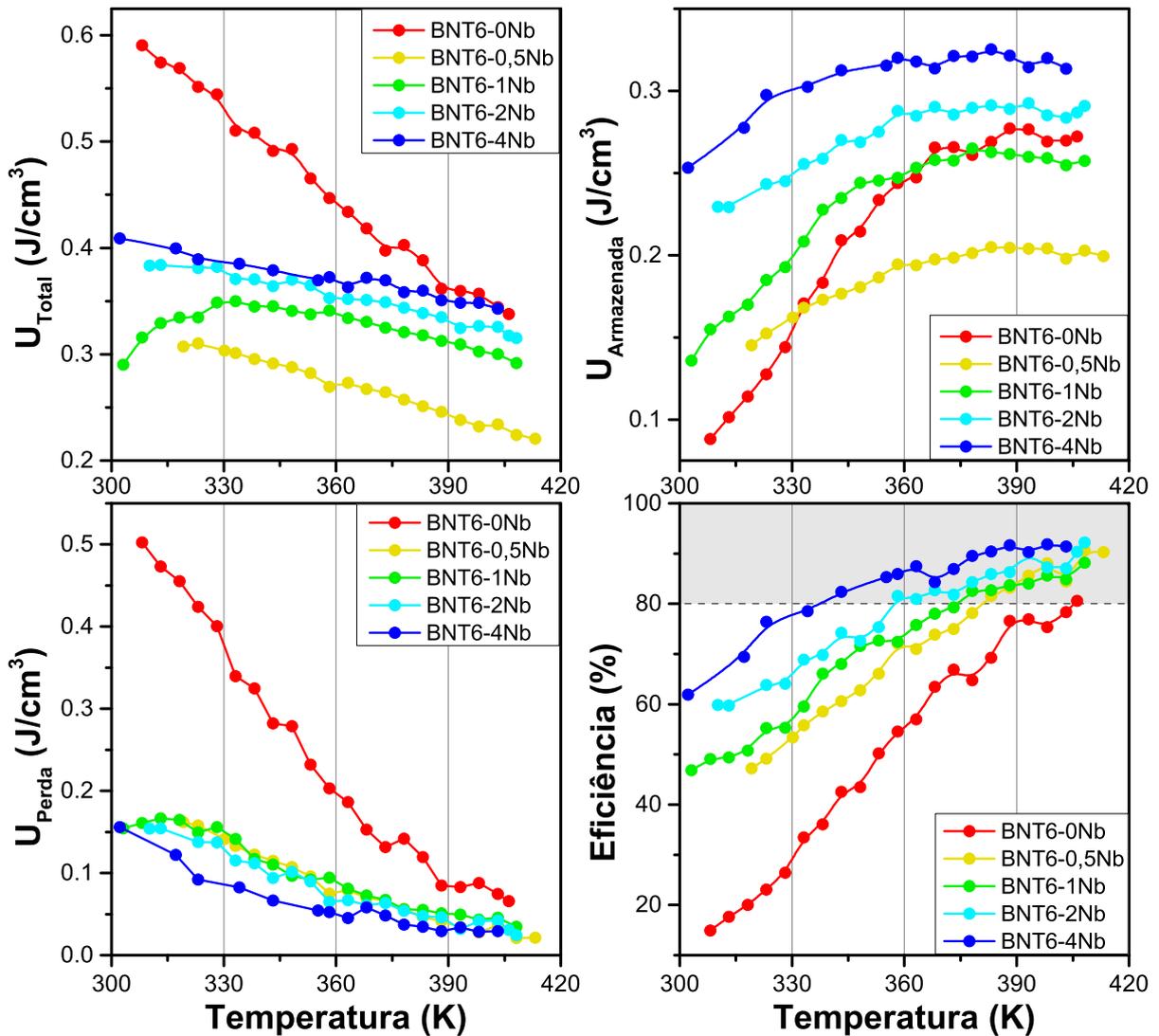


Fonte: Autoria própria.

A partir das medidas dos ciclos de histerese P-E em função da temperatura, realizadas para todas as composições preparadas de BNT6-100xNb, foram realizadas as análises (para cada composição e em cada temperatura) correspondentes para a obtenção dos valores de densidade de armazenamento de energia, densidade de perda de energia e da eficiência de armazenamento de energia, isto usando as equações 4.2, 4.3 e 4.4, respectivamente. Na figura 4.17 é apresentada uma compilação dos resultados das análises

das medidas dos ciclos de histerese P-E em função da temperatura, obtidos para todas as composições de BNT6-100xNb.

Figura 4.17: Análises das medidas dos ciclos de histerese P-E em função da temperatura, obtidos para todas as composições de BNT6-100xNb. Superior- esquerda:  $U_{Total}$ . Superior- direita:  $U_{Armazenada}$ . Inferior- esquerda:  $U_{Perda}$ . Inferior- direita:  $\eta$ .



Fonte: Autoria própria.

Observamos inicialmente como a adição de uma baixa quantidade de Nb no BNT6 (amostra de BNT6-0,5Nb) reduz  $U_{Total}$  abruptamente (devido à redução na polarização máxima e o menor campo elétrico máximo que pode ser aplicado). Apesar disso, em temperaturas em torno de RT,  $U_{Armazenada}$  é maior devido ao elevado valor da eficiência. O aumento do teor de Nb faz com que  $U_{Total}$  aumente de maneira monotônica (pois o campo máximo que pode ser aplicado também cresce), esse comportamento, juntamente com valores de  $U_{Perda}$  baixíssimos e altos valores de eficiência (para todas as composições incluindo Nb e em toda a faixa de temperatura analisada) leva a que  $U_{Armazenada}$  também cresça de modo monotônico, sendo que no caso das composições BNT6-2Nb e BNT6-4Nb

os valores de  $U_{Armazenada}$  são sempre maiores aos obtidos para BNT6. Vale a pena ressaltar o fato de que a máxima eficiência exibida pelo BNT6 ( $\eta \simeq 80\%$  em 406 K) é atingida com relativa facilidade pelas composições dopadas com Nb em temperaturas cada vez mais baixas (em  $\sim 335$  K para o BNT6-4Nb).

As análises das propriedades de armazenamento de energia também revelam que há uma estabilização térmica destas propriedades com o aumento do teor Nb, sendo que BNT6-4Nb exibe pouca variação nos valores de  $U_{Armazenada}$  e de  $\eta$  a partir de 330 K, ao mesmo tempo que apresenta os menores valores de  $U_{Perda}$ . Finalmente, podemos dizer que as propriedades de armazenamento de energia observadas no sistema BNT6-100xNb, sugerem que este sistema poderia ter aplicação como capacitores para armazenamento de energia com boa estabilidade térmica na faixa de temperatura entre  $\sim 335$  K e  $\sim 410$  K (compatível com o range de temperatura de trabalho de componentes eletrônicos comerciais[104]).

### 4.2.3 Conclusões Parciais

Os padrões de difração de raios-X em temperatura ambiente revelam a estabilização da fase tetragonal no sistema BNT6-100xNb com a adição de Nb. O aumento do teor de Nb induz um deslocamento monótono para baixas temperaturas dos processos observados nas caracterizações dielétrica e mecânica com relação ao resultado do BNT6.

A boa correspondência entre os resultados das medidas dielétrica e mecânica das amostras do sistema BNT6-100xNb (com e sem dopante), permite-nos sugerir que a natureza dos processos observados neste sistema podem-se resumir como descrito na seção 3.2.2 para o BNT6. Similarmente ao caso do Sm, além dos processos exibidos pelo BNT6 podemos observar uma anomalia na região cúbica/paraelétrica que é compatível com mobilidade de vacâncias de oxigênio.

As mudanças tanto na variação relativa do módulo de elasticidade quanto da parte real da permissividade podem-se relacionar com o aumento na desordem composicional gerada pela adição de  $Nb^{5+}$  e podem indicar a deterioração das propriedades piezoelétricas. Por sua vez, a parte real da permissividade também mostra que o efeito da adição de Nb sobre a intensidade do processo em  $T_m$  é maior do que na intensidade do processo em  $T_{Rel}$ .

Nota-se que o deslocamento para baixa temperatura, dos processos observados nas medidas dielétrica e mecânica, induzido pela adição do Nb acontece juntamente com a consolidação da estrutura tetragonal, podendo favorecer a estabilização e correlação entre nano regiões polares com fase P4bm[82] em mais baixa temperatura, favorecendo assim o comportamento relaxor no sistema BNT6-100xNb.

O comportamento histerético do sistema BNT6-100xNb muda significativamente, sendo que o aumento do teor de Nb torna os ciclos de histerese P-E mais finos e inclinados (tipo *slim loop*), confirmando a estabilização de um estado relaxor no sistema.

As análises dos ciclos de histerese P-E em função da temperatura mostram que a adição de pequenas quantidades de Nb no BNT6 reduz  $U_{Total}$  abruptamente, no entanto, o aumento do teor de Nb faz com que  $U_{Total}$  aumente monotonamente. Os valores de  $U_{Perda}$  das amostras incluindo Nb são baixíssimos se comparados com o BNT6 sem dopar. A eficiência ( $\eta$ ) cresce monotonamente com a adição de Nb e com o incremento da temperatura. Inicialmente a adição de Nb faz com que  $U_{Armazenada}$  diminua (se comparado com o BNT6), no entanto, esta também cresce monotonamente com o incremento de Nb, sendo que no caso das composições BNT6-2Nb e BNT6-4Nb os valores de  $U_{Armazenada}$  são sempre maiores aos obtidos para BNT6.

Observou-se uma estabilização térmica das propriedades de armazenamento de energia com o aumento do teor de Nb, sendo que a composição BNT6-4Nb exibe pouca variação nos valores de  $U_{Armazenada}$  e de  $\eta$  a partir de 330 K, ao mesmo tempo que apresenta os menores valores de  $U_{Perda}$ .

Podemos dizer que as propriedades de armazenamento de energia observadas no sistema BNT6-100xNb sugerem que este sistema poderia ter aplicação como capacitores para armazenamento de energia com boa estabilidade térmica na faixa de temperatura entre  $\sim 335$  K e  $\sim 410$  K (compatível com o range de temperatura de trabalho de componentes eletrônicos comerciais).

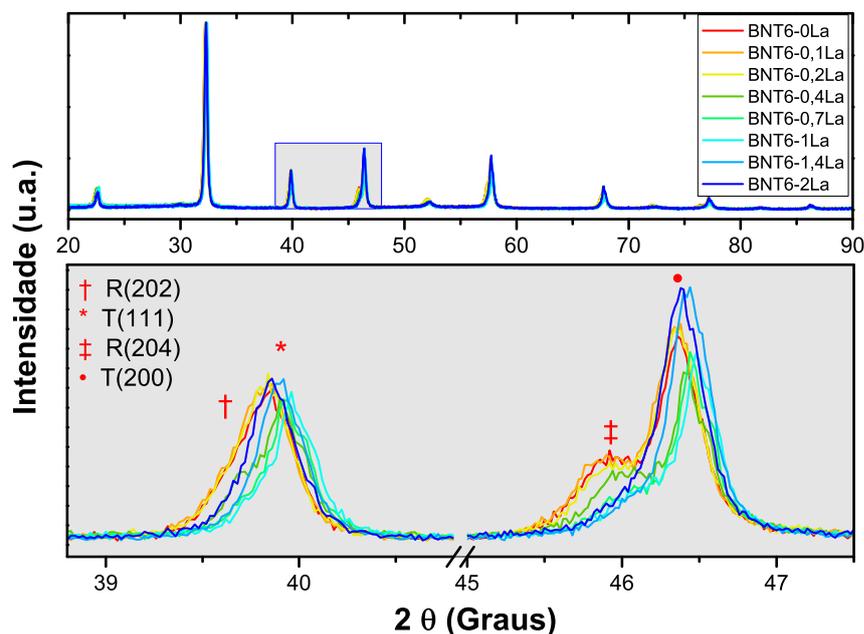
### 4.3 $\text{La}^{3+}$ como dopante doador no BNT6

Os efeitos da dopagem com  $\text{La}^{3+}$  sob o BNT6 foram analisados, para isso foram preparadas as composições dadas pela equação 2.1. Os aspectos estruturais foram analisados mediante DRX em RT. Os espectros anelásticos (obtidos tanto no flexural quanto no DMA) e as medidas de permissividade dielétrica foram realizadas em função da temperatura e para diferentes frequências. Finalmente, as análises dos ciclos de histerese P-E em RT foi realizada.

#### 4.3.1 Influência do $\text{La}^{3+}$ nas propriedades físicas do BNT6: Resultados e Análises

Na Figura 4.18 apresentam-se em conjunto os difratogramas de todas as composições preparadas de BNT6-100xLa. Como mencionado no capítulo 3.2 o BNT6 pertence ao CFM do sistema BNT-xBT, já no caso das amostras de BNT6-100xLa ( $x \neq 0$ ), observou-se uma evolução não monótona, sendo que inicialmente (até  $x = 0,01$ ) a adição de La gera uma redução da fase romboédrica presente no BNT6, indicada pela redução de intensidade dos picos romboédricos sugerindo assim a estabilização de uma fase tetragonal. Após isso, até  $x = 0,02$ , o deslocamento dos picos com a adição de La muda de sentido e os picos nos difratogramas tornam-se mais simétricos e alargados o que poderia sugerir mudanças (diminuição) do tamanho de cristalito ou possível mistura de fases tetragonais.

Figura 4.18: Evolução dos padrões de difração com aumento de La em BNT6-100xLa. R=romboédrico, T=tetragonal. A supressão da fase romboédrica como consequência da dopagem pode ser observada.

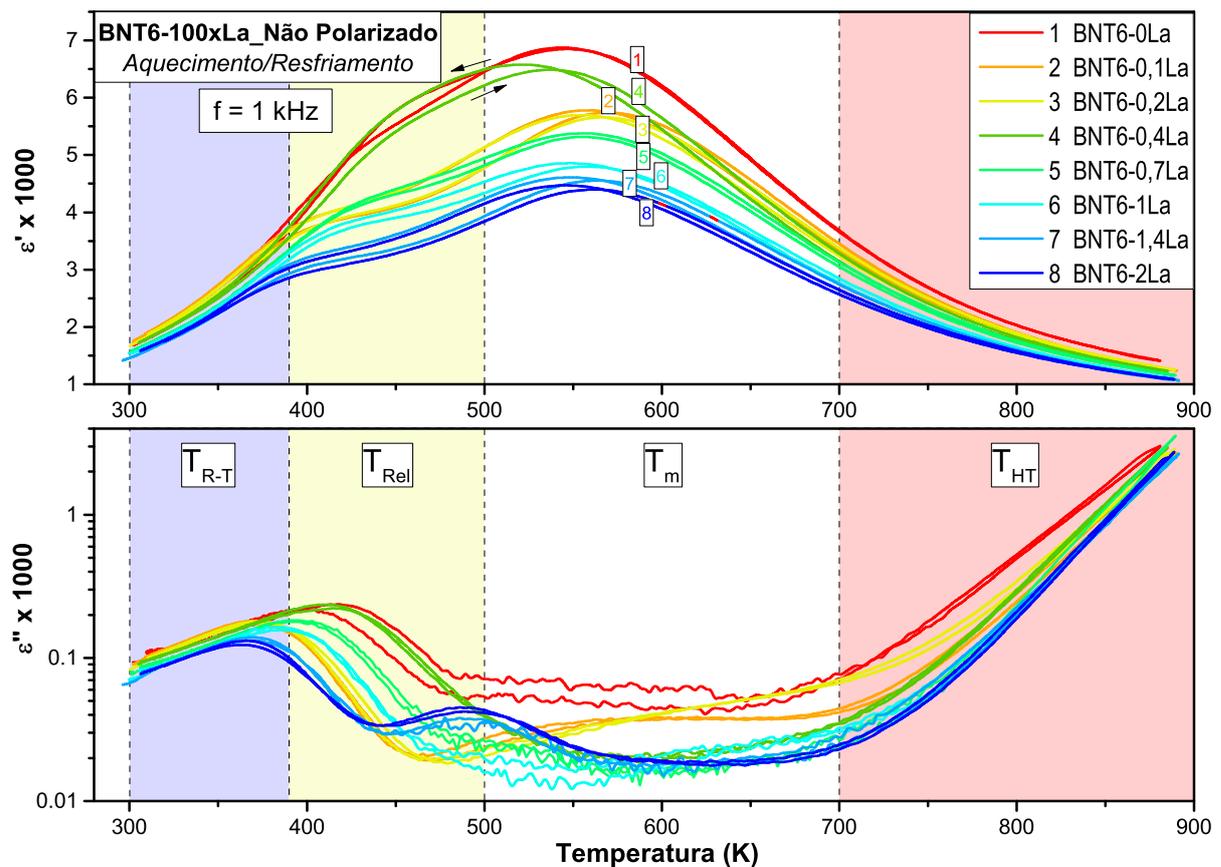


Fonte: Autoria própria.

Por sua vez, as medidas de permissividade dielétrica das amostras preparadas do sistema BNT6-100 $x$ La mostram que todas as composições apresentam um comportamento similar com a frequência (não apresentado aqui, mas similar ao caso do BNT6 sem dopante). O processo de relaxação na faixa de temperatura entre  $\sim 350$  K e  $\sim 500$  K é mantido por cada composição. Na parte imaginária da permissividade, na região intermediária de temperatura (em torno do máximo da parte real da permissividade), observa-se um processo que também tem dependência com a frequência, e na região de alta temperatura (após 700 K) tem-se um aumento na condutividade (representada na permissividade imaginária) que depende da frequência (menor condutividade a maior frequência) e vem acompanhado por um ligeiro “desdobramento” da parte real da permissividade.

Na Figura 4.19 são apresentados os resultados obtidos para a medida das partes real e imaginária da permissividade dielétrica em função da temperatura e da quantidade de La<sup>3+</sup> das cerâmicas de BNT6-100 $x$ La.

Figura 4.19: Partes real e imaginária da permissividade dielétrica das cerâmicas de BNT6-100 $x$ La como função da temperatura e do teor de La<sup>3+</sup>. Ciclos de aquecimento e resfriamento em amostras não polarizadas de BNT6-100 $x$ La a 1 kHz.



Fonte: Autoria própria.

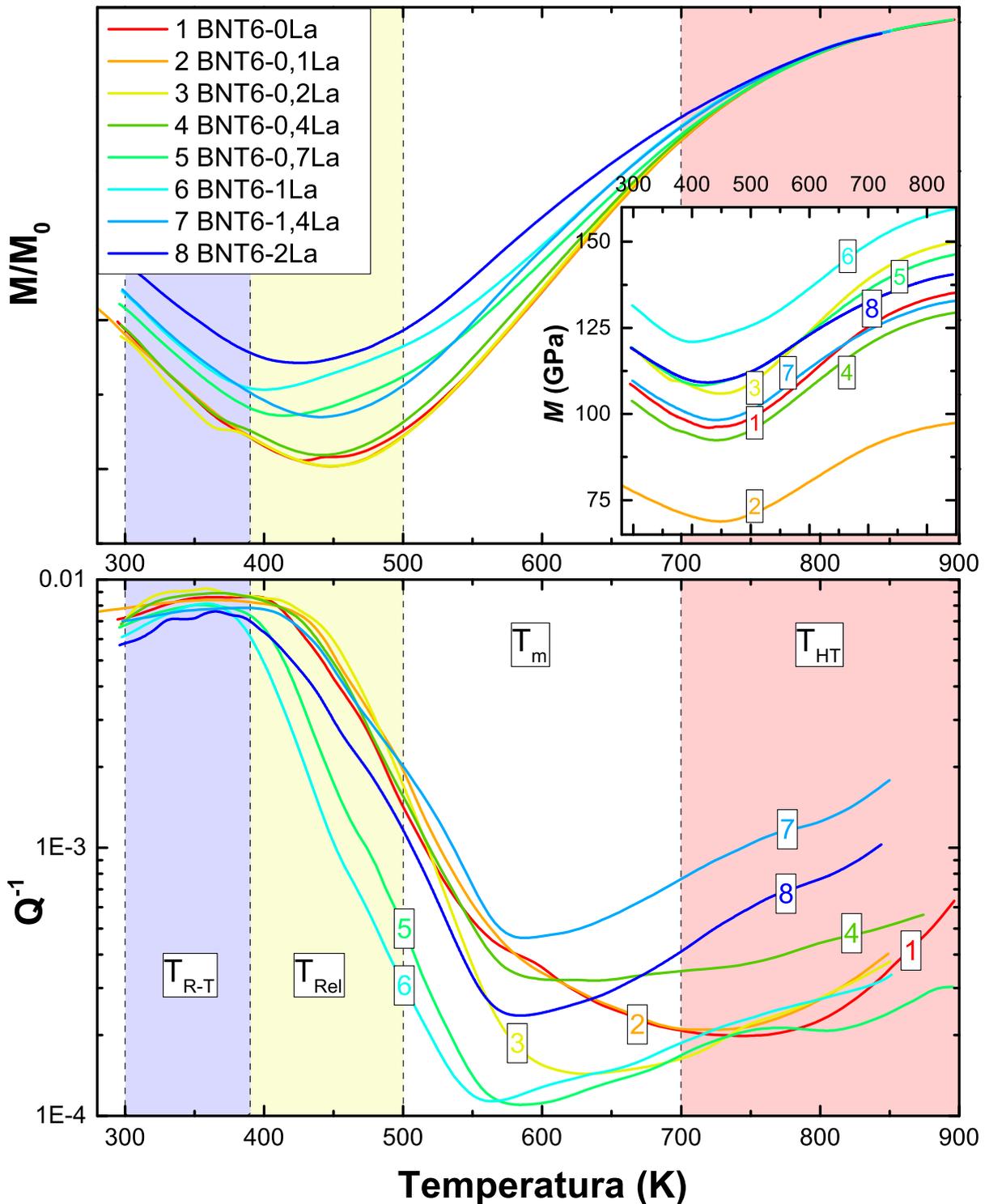
Similarmente com o observado nos padrões de difração de raios-X, as mudanças nas medidas dielétricas no sistema BNT6-100 $x$ La, não mostram uma tendência monótona

com o aumento do teor de La. Há uma redução efetiva da parte real da permissividade com o aumento do teor de La, no entanto, a composição BNT6-0,4La foge desta tendência, sendo que chega a ter uma permissividade máxima similar ao BNT6. Observa-se um ligeiro deslocamento (sem tendência bem definida) da temperatura de máxima permissividade (em  $T_m$ ). Por sua vez, o processo de relaxação em  $T_{Rel}$  é deslocado para baixas temperaturas até a composição BNT6-0,2La, para BNT6-0,4La observa-se um aumento súbito da temperatura deste processo (sendo quase a mesma que para o BNT6) e a partir desta composição a tendência a diminuir a temperatura de ocorrência de  $T_{Rel}$  novamente é observada. Observa-se também uma pequena histerese térmica entre aquecimento e resfriamento (em quase todo o range de temperatura).

Os espectros anelásticos obtidos no sistema flexural para as amostras de BNT6-100xLa (durante o aquecimento) são apresentados na Figura 4.20. As faixas de temperatura (representadas por cores) são as mesmas utilizadas para o BNT6 (vide Figura 3.16). Observa-se que até BNT6-0,4La a variação relativa do módulo de elasticidade não apresenta mudanças significativas, a partir dessa composição a variação relativa do módulo de Young diminui com o aumento do teor de La. Por sua vez, nos valores absolutos do módulo são observadas mudanças entre uma e outra das composições, mas não é possível identificar nenhuma tendência com a adição de La. Similarmente com os valores absolutos do módulo, as curvas de atrito interno apresentam variações entre as composições, mas a evolução com a adição de La não é bem definida.

Como mencionado no capítulo 3.2, o BNT6 apresenta um processo de relaxação ( $T_{Rel}$ , entre 396 K e 500 K) que pode-se explicar como produto da interação entre nano regiões polares[82] e associado com a mistura de fases. Tendo em conta que em termos globais a adição de La gera uma diminuição na temperatura em que o processo  $T_{Rel}$  ocorre, torna-se interessante a análise dos ciclos de histerese P-E no sistema BNT6-100xLa.

Figura 4.20: Espectros anelásticos obtidos no sistema flexural para as amostras de BNT6-100xLa. Apresentadas as medidas durante o aquecimento. Superior: Variação relativa do módulo; Inset: Valores absolutos do módulo. Inferior: Atrito interno.

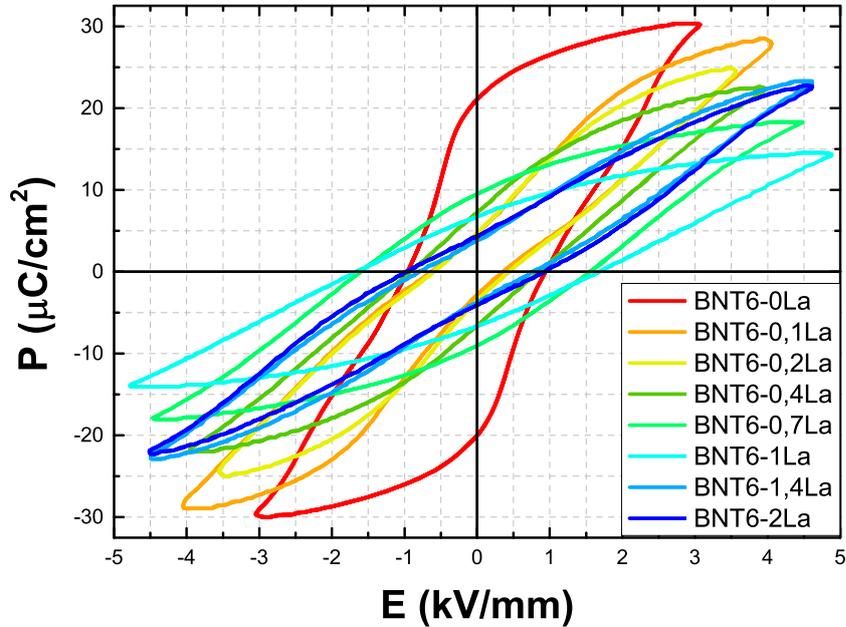


Fonte: Autoria própria.

Na Figura 4.21 são apresentados os ciclos de histerese P-E (medidas em temperatura ambiente) obtidos na saturação de cada uma das composições de BNT6-100xLa

preparadas. Similar com o caso da dopagem com Nb, a adição de quantidades muito pequenas de  $\text{La}^{3+}$  tem consequências evidentes no comportamento histerético do sistema BNT6-100xLa.

Figura 4.21: Comportamento histerético do sistema BNT6-100xLa, medidas em temperatura ambiente. Ciclos de histerese P-E obtidos na saturação de cada uma das composições.



Fonte: Autoria própria.

Para as composições até BNT6-0,4La, os ciclos P-E apresentam uma redução significativa do  $E_c$  e da  $P_r$ , enquanto que seu formato sugere (como no BNT6 sem dopar) a mistura entre a fase ferroelétrica pura (R3c) com uma relaxora (P4bm). Nas composições intermediárias (BNT6-0,7La e BNT6-1La) o formato dos ciclos P-E muda completamente, tornando-se mais do tipo ferroelétrico. Se considerados os resultados das medidas de DRX, os formatos dos ciclos de histerese P-E para as composições BNT6-0,7La e BNT6-1La podem indicar a presença de uma fase ferroelétrica tetragonal maioritária, possivelmente com simetria  $P4mm$ , sem descartar a formação das fases R3c e P4bm como minoritárias nestas composições. Já nas composições BNT6-1,4La e BNT6-2La, observando as medidas de DRX e os ciclos de histerese P-E, é improvável a existência da fase R3c, no entanto, o formato dos ciclos P-E sugere um comportamento mais do tipo antiferroelétrico, que pode-se associar com uma fase maioritária com simetria  $P4bm$ , sendo que a fase ferroelétrica  $P4mm$  pode bem existir como fase minoritária. Esta evolução não monótona com o aumento do teor de La no sistema BNT6-100xLa também pode indicar possíveis mudanças na ocupação do La ou na sua coordenação.

### 4.3.2 Conclusões Parciais

Pode-se dizer que há uma boa correspondência entre os resultados das medidas dielétrica e mecânica das amostras do sistema BNT6-100xLa (com e sem dopante), o que permite sugerir que a natureza dos processos observados neste sistema pode-se resumir de maneira similar ao BNT6, como descrito na seção 3.2.2. No entanto, o fato de não termos uma tendência bem definida com a adição de La gera dúvidas quanto a correta interpretação das anomalias observadas.

Em termos gerais, as mudanças tanto na variação relativa do módulo de elasticidade quanto da parte real da permissividade podem indicar a deterioração das propriedades piezoelétricas.

Apesar da não monotonicidade do deslocamento para baixas temperaturas dos processos observados nas medidas dielétrica e mecânica, induzido pela adição do La, tal deslocamento acontece juntamente com a consolidação da estrutura tetragonal, mas, diferentemente do caso da dopagem com Nb, isto não leva à estabilização de um estado relaxor no sistema BNT6-100xLa.

As curvas de histerese P-E juntamente com os padrões de difração de raios-X permitem vislumbrar uma possível sequência na evolução estrutural com a adição de La, a dizer: até BNT6-0,4La, haveria uma mistura entre a fase ferroelétrica R3c com uma relaxora P4bm; Nas composições BNT6-0,7La e BNT6-1La, pode-se sugerir a presença de uma fase ferroelétrica tetragonal maioritária, possivelmente com simetria P4mm, sem descartar a formação das fases R3c e P4bm como minoritárias; Nas composições BNT6-1,4La e BNT6-2La, considera-se improvável a existência da fase R3c, no entanto, pode-se sugerir uma fase maioritária com simetria P4bm, sendo que a fase ferroelétrica P4mm poderia também existir como fase minoritária.

Estudos adicionais que ofereçam informações complementares são necessários para elucidar de maneira completa o efeito da dopagem com La<sup>3+</sup> no BNT6.

## Conclusões gerais

Uma rota adequada de processamento para as amostras estudadas dos sistemas BNT-100 $x$ Sm, BNT6-100 $x$ Sm, BNT6-100 $x$ La e BNT6-100 $x$ Nb foi determinada, conseguindo-se alta densificação e ausência de fases espúrias ou secundárias.

Foi possível vislumbrar um panorama geral para o BNT, sendo apresentada uma explicação física consistente de todos os processos observados no intervalo de temperatura estudado. Particularmente na faixa de temperatura entre 600 K e 800 K, foram observados e descritos mecanismos de mobilidade de carga iônica espacial ainda não reportados na literatura científica.

Confirmou-se novamente que o BNT6 pertence ao CFM do sistema BNT- $x$ BT. Todas as análises realizadas são coerentes com trabalhos prévios, além disso, processos dependentes da frequência desde aproximadamente 550 K foram observados nas medidas dielétrica e mecânica, o que sugere (em clara indicação ao BNT) a presença de mecanismos que podem estar relacionados com mobilidade de vacâncias de oxigênio.

Os efeitos da substituição do Sm<sup>3+</sup>, do La<sup>3+</sup> e do Nb<sup>5+</sup>, no BNT e no BNT6 foram analisados. Os padrões de difração de raios-X em temperatura ambiente revelam a estabilização da fase tetragonal com a adição de cada dopante. Nos casos do Sm e do Nb, as medidas dielétricas e os espectros anelásticos das amostras preparadas apresentam deslocamento monótono para baixas temperaturas dos processos observados com o aumento do teor de Sm ou Nb, já o La induz deslocamentos com tendência não monótona dos processos observados.

De maneira geral, e em vista da boa correspondência entre as medidas das amostras com e sem dopante, podemos sugerir que (do ponto de vista das medidas dielétricas e os espectros anelásticos) a natureza de todos os processos exibidos pelo BNT-2Sm podem-se descrever como no BNT, e os exibidos pelos sistemas BNT6-100 $x$ Sm, BNT6-100 $x$ La e BNT6-100 $x$ Nb, como no BNT6, sendo que as dopagens sob o BNT6 geram também uma anomalia na região cúbica- paraelétrica que é compatível com mobilidade de vacâncias de oxigênio (similar ao caso do BNT).

A desordem composicional induzida pela adição do elemento dopante gera, em todos os casos, mudanças tanto na variação relativa do módulo de elasticidade quanto da parte real da permissividade, o que pode indicar a deterioração das propriedades piezoelétricas.

Como esperado, a dopagem com Sm<sup>3+</sup> gera fotoluminescência. Uma análise conjunta dos espectros anelásticos e os de fotoluminescência permite-nos dizer que os di-

ferentes mecanismos necessários para o balanço de carga na dopagem com  $\text{Sm}^{3+}$  como elemento doador em BNT e BNT6 são a redução de uma pequena quantidade de  $\text{Sm}^{3+}$  juntamente com a substituição preferencial de  $\text{Sm}^{3+}$  na posição do  $\text{Bi}^{3+}$ . Além disso, as medidas de PL revelam um pico de emissão, em torno de 762 nm (1,63 eV), que segundo estudos recentes não tem relação direta com o íon opticamente ativo e sim com a estrutura cristalina do material.

Com relação à dopagem com Nb, nota-se que o deslocamento para baixas temperaturas, dos processos observados nas medidas dielétrica e mecânica, induzido pela adição do Nb acontece juntamente com a consolidação da estrutura tetragonal, podendo permitir a estabilização e correlação entre nanoregiões polares com fase P4bm em mais baixa temperatura, favorecendo assim o comportamento relaxor no sistema BNT6-100xNb. A partir do estudo dos ciclos de histerese P-E em função da temperatura, observou-se que a adição de pequenas quantidades de Nb no BNT6 reduz  $U_{Total}$  abruptamente, no entanto, o aumento do teor de Nb faz com que  $U_{Total}$  aumente monotonamente. Os valores de  $U_{Perda}$  das amostras incluindo Nb são baixíssimos se comparados com o BNT6 sem dopar. A eficiência ( $\eta$ ) cresce monotonamente com a adição de Nb e com o incremento da temperatura. Apesar de que inicialmente a adição de Nb faz com que  $U_{Armazenada}$  diminua, esta também cresce monotonamente com o incremento de Nb. No caso das composições BNT6-2Nb e BNT6-4Nb os valores de  $U_{Armazenada}$  são sempre maiores aos obtidos para BNT6. A estabilização térmica das propriedades de armazenamento de energia com o aumento do teor de Nb foi observada, sendo que a composição BNT6-4Nb exibe pouca variação nos valores de  $U_{Armazenada}$  e de  $\eta$  a partir de 330 K, ao mesmo tempo que apresenta os menores valores de  $U_{Perda}$ .

A dopagem com La gera mudanças com tendência não monótona dos processos observados. Neste caso, as curvas de histerese P-E juntamente com os padrões de difração de raios-X permitem vislumbrar uma possível sequência na evolução estrutural com a adição de La, observando-se inesperadamente a estabilização de uma fase ferroelétrica tetragonal maioritária nas composições BNT6-0,7La e BNT6-1La, o que poderia explicar a não monotonia observada com o aumento do teor de La.

Finalmente, em vista dos resultados apresentados, podemos dizer que os sistemas estudados nessa tese tornam-se promissores candidatos na procura de multifuncionalidade em materiais eletrocerâmicos ecologicamente corretos, já que a escolha da dopagem propiciou a geração de novas propriedades físicas, mas devendo ser o acoplamento entre tais propriedades investigado futuramente.

## Sugestões para Trabalhos Futuros

Com base nos resultados apresentados na presente tese, e com o intuito de dar continuidade a este trabalho, propõem-se como trabalhos complementares as seguintes abordagens:

- Para o sistema BNT6-100 $x$ Nb seria interessante a preparação e caracterização de composições com teores de Nb superiores a 4% mol, isto com a finalidade de obter uma composição na qual as propriedades de armazenamento de energia sejam maximizadas.
- Em vista da possível multifuncionalidade observada nos sistemas estudados, se faz necessária a caracterização das amostras mediante técnicas que permitam o estudo direto do acoplamento esperado (por exemplo, acoplamento electro-óptico no caso de amostras com Sm).
- Ampliar os estudos em BNT, sendo interessante a adição de diferentes teores dos elementos dopantes (Sm, La e Nb) visando o melhor entendimento da ação do elemento dopante sobre as propriedades físicas do BNT.
- A dimensionalidade das amostras é um parâmetro crítico na produção de dispositivos eletrocerâmicos, assim, a preparação e estudo de amostras dos sistemas BNT6-100 $x$ Sm, BNT6-100 $x$ La e BNT6-100 $x$ Nb, como filmes finos ou compósitos pode ser relevante.

# Anexos

# ANEXO A – Técnicas de caracterização

Apresenta-se neste capítulo uma breve descrição das técnicas de caracterização utilizadas no desenvolvimento deste trabalho: Difração de raios-X (DRX), Espectroscopia Raman, Medida de ciclos de histerese P-E, Caracterizações dielétrica, Espectroscopia mecânica, Medidas de corrente TSD e Medidas de fotoluminescência.

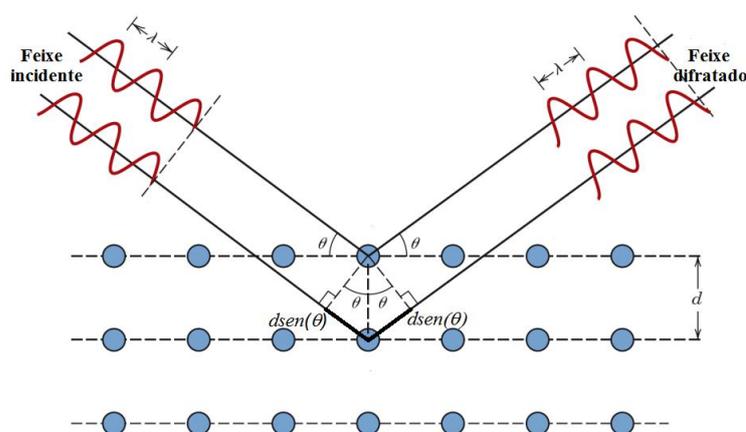
## A.1 Difração de Raios-X (DRX)

Esta técnica foi empregada para a análise de fases e para a determinação da estrutura cristalina. É uma técnica não destrutiva e permite medidas sobre amostras em pó ou volumétricas, o que a torna adequada para o estudo de propriedades estruturais.

A condição de difração é caracterizada pela existência de interferência construtiva entre o feixe raios-X incidente e o feixe refletido por planos cristalográficos com espaçamento interplanar  $d$ . Formalmente, a condição de difração pode ser descrita pela lei de Bragg, onde a diferença de caminhos ópticos ( $2d\sin(\theta)$ ) deve ser igual a um número inteiro de comprimentos de onda ( $\lambda$ )[105], conforme apresentado na Figura A.1.

$$2d\sin(\theta) = n\lambda \quad (\text{A.1})$$

Figura A.1: Reflexão especular de um feixe sobre planos paralelos num cristal.



Fonte: Adaptado de [106].

Para uma amostra policristalina a difração ocorre quando qualquer plano cristalográfico satisfizer a condição de difração, sendo assim, observados vários picos no padrão de difração de raios-X. A intensidade dos raios-X difratados depende da absorção de raios-X e do próprio material.

## A.2 Espectroscopia Raman

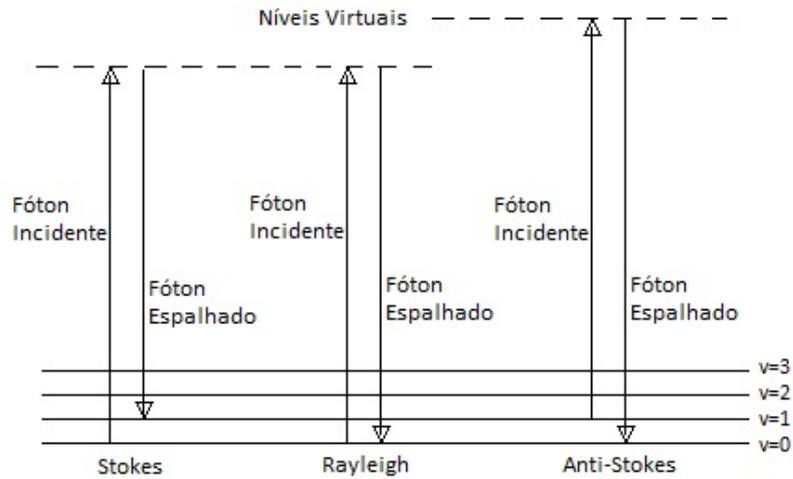
Ao incidir radiação sobre um material ela pode ser absorvida, transmitida, refletida ou espalhada. Na Espectroscopia Raman o que estuda-se é o espalhamento inelástico da radiação.

O espalhamento inelástico da radiação pode ocorrer de duas maneiras: o fóton incidente perde energia para o material, ou seja, quando a radiação espalhada possui uma frequência  $\nu'$  menor que a frequência incidente  $\nu_0$  ( $\nu' = \nu_0 - \nu_v$ ), originando o espalhamento Stokes; ou ganha energia do material, ou seja, a frequência espalhada é maior que a incidente ( $\nu' = \nu_0 + \nu_v$ ), originando o espalhamento anti-Stokes[107].

As diferenças de energia das radiações incidentes e espalhadas nos dois processos descritos acima surgem de transições que ocorrem de um nível fundamental de vibração da rede para um nível superior chamado nível virtual (Figura A.2). No processo Stokes o fóton incidente excita o material que passa de um nível fundamental  $\nu = 0$  para um nível virtual de vibração, em seguida há o decaimento para um nível vibracional  $\nu = 1$  com a energia superior ao nível original. O fóton emitido neste decaimento tem frequência menor que a incidente e diz-se que foi criado um fônon em um nível de energia  $\nu = 1$ . No espalhamento anti-Stokes considera-se que a rede possui um excesso de energia vibracional, o que pode ser representado pela presença de um fônon em um nível vibracional  $\nu = 1$ , novamente o fóton incidente excita o material para um nível virtual e em seguida decai para o nível fundamental  $\nu = 0$ . O fóton emitido possui energia maior que o fóton incidente e esta diferença de energia foi fornecida pela rede e diz-se que neste processo há a aniquilação de um fônon, ou seja, sua energia foi transferida à radiação anti-Stokes[107]. A Espectroscopia Raman é, portanto, a interação com os modos de vibração das moléculas constituintes (dispersão por fônons ópticos). Esta é uma técnica fotônica de alta resolução capaz de fornecer informações químicas e estruturais de quase qualquer material.

Pode-se observar o espalhamento Raman utilizando-se fontes de radiação monocromática de frequência adequada, pois o que se mede com a técnica é a diferença de energia entre o nível fundamental da rede e o primeiro nível excitado, e isto não depende da radiação incidente.

Figura A.2: Esquema das transições presentes no espalhamento Rayleigh e no espalhamento Raman do tipo Stokes e anti-Stokes.

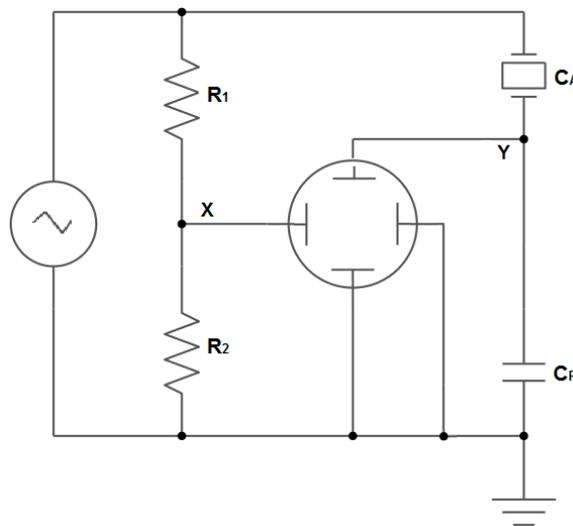


Fonte: Adaptado de [108].

### A.3 Medida de ciclos de histerese P-E

Conforme ao mencionado em 1.2.1, uma das principais assinaturas de um material ferroelétrico é o ciclo descrito quando medidas de polarização elétrica em função do campo elétrico aplicado são feitas no material. O sistema utilizado para estudar esta característica dos materiais ferroelétricos (também antiferroelétricos e relaxores) é baseado na utilização de um circuito Sawyer-Tower, esquematizado na Figura A.3.

Figura A.3: Representação esquemática do circuito Sawyer-Tower para a medida de ciclos de histerese P-E.



Fonte: Adaptado de [31].

O circuito consiste basicamente de componentes capacitivos e resistivos ligados em

paralelo a uma fonte de alta tensão. Neste circuito a amostra faz o papel de um capacitor ligado em série com outro de referência sobre o qual é realizada a medida de tensão. O resistor  $R_1$  deve ter alta resistência e serve como divisor de tensão, de modo que a tensão real aplicada na amostra possa ser determinada sabendo-se o valor de  $R_1$ . Já o resistor  $R_2$  deve possuir uma resistência baixa, pois nela é realizada a leitura de tensão de saída.

Podemos considerar que a polarização de um material ferroelétrico qualquer possui a seguinte forma:

$$\vec{P} = \vec{D} - \varepsilon_0 \vec{E} \quad (\text{A.2})$$

Considerando que para um capacitor de placas paralelas contendo um material dielétrico seja valido que  $|\vec{D}| \gg |\varepsilon_0 \vec{E}|$  e que a polarização pode ser calculada como a carga livre nas placas do capacitor ( $Q$ ) dividida pela área das placas do capacitor ( $A$ ), ou seja

$$P = Q/A \quad (\text{A.3})$$

Neste circuito, o capacitor de referencia ( $C_R$ ) e a amostra ( $C_A$ ) estão em série, portanto, armazenam a mesma carga em suas placas, assim,  $Q = C_A V_A = C_R V_y$ , com  $V_A$  e  $V_y$  a voltagem na amostra e no capacitor de referência, respectivamente. Com isto a equação A.3 aplicada para a amostra que se pretende estudar pode ser escrita como:

$$P = \frac{C_R V_y}{A} \quad (\text{A.4})$$

onde  $A$  é a área da superfície com electrodo na amostra.

Por outro lado, o campo elétrico aplicado na amostra ( $E_A$ ) pode ser expresso como:

$$E_A = \frac{R_1 V_x}{R_2 d} \quad (\text{A.5})$$

sendo  $d$  a espessura da amostra e  $V_x$  a voltagem no resistor  $R_2$ . Com isto os sinais de campo elétrico e polarização podem ser digitalizados com um osciloscópio no modo XY obtendo-se o ciclo de histerese.

## A.4 Caracterização dielétrica

Uma característica importante de materiais ferroelétricos é o comportamento da permissividade dielétrica (parte real e imaginária) em função da temperatura e da frequência. A caracterização dielétrica baseia-se na medida da capacitância de um capacitor de

placas paralelas tendo entre as placas o material que se quer medir, desta forma, as amostras submetidas a análise dielétrica geralmente são preparadas na forma de discos (de área  $A$  e espessura  $h$ ) e sobre suas superfícies são depositados eletrodos, cujos contatos possam ser considerados ôhmicos. Assim, calcula-se a permissividade dielétrica ( $\varepsilon'$ ) e a permissividade dielétrica relativa ( $\varepsilon_r$ ), a partir da capacitância ( $C$ ) medida experimentalmente.

$$C = \varepsilon' \frac{A}{h} \quad (\text{A.6})$$

$$\varepsilon_r = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon_0} \quad (\text{A.7})$$

onde  $\varepsilon'$  é a permissividade dielétrica do material e  $\varepsilon_0$  é a permissividade dielétrica do vácuo.

Assim, a forma mais geral para a permissividade dielétrica complexa ( $\varepsilon^*$ ) é dada por [33],

$$\varepsilon_r^* = \varepsilon_r' - i\varepsilon_r'' \quad (\text{A.8})$$

O fator de perdas  $\tan(\delta)$ , que indica o quanto o material está dissipando energia[29], é definido como a razão  $\frac{\varepsilon_r''}{\varepsilon_r'}$ . Contudo, a parte real,  $\varepsilon_r'$ , e imaginária,  $\varepsilon_r''$ , da permissividade dielétrica relativa podem ser obtidas medindo-se a admitância complexa,  $Y = G + iB$ , sendo  $B = \omega C$  a susceptância,  $\omega$  a frequência angular e  $G$  a condutância. Deste modo, temos que:

$$\varepsilon_r' = \frac{Bh}{\omega A \varepsilon_0} \quad (\text{A.9})$$

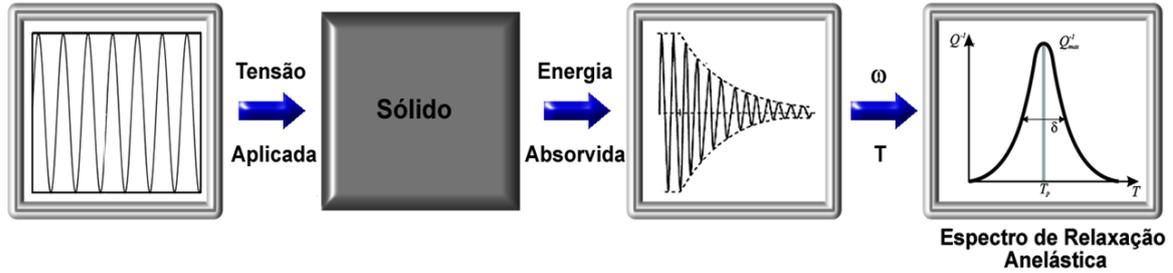
$$\varepsilon_r'' = \frac{Gh}{\omega A \varepsilon_0} \quad (\text{A.10})$$

## A.5 Espectroscopia mecânica

Esta técnica é baseada na interação de ondas de tensão mecânica com sólidos, dentro do regime elástico, que resultam na absorção de energia mecânica (conhecida como atrito interno[43]). A espectroscopia mecânica vem sendo amplamente utilizada por várias áreas de investigação científica para a caracterização das propriedades elásticas e anelásticas de materiais, por ser uma técnica muito sensível a transições de fase ou processos dinâmicos, devido ao fato da obtenção simultânea do espectro anelástico (atrito interno e

módulo elástico) em função da frequência e da temperatura., ao invés de uma única como a maior parte de outras técnicas[109]. Na figura A.4 é apresentada uma representação esquemática da técnica de espectroscopia mecânica.

Figura A.4: Representação esquemática da técnica de espectroscopia mecânica.



Fonte: Adaptado de [43].

Em experimentos dinâmicos, uma tensão (ou deformação) periódica é imposta ao sistema e a diferença de fase entre a tensão e a deformação é medida. No caso dos experimentos por espectroscopia mecânica realizados neste trabalho, os espectros anelásticos foram obtidos de duas diferentes maneiras (vide seção 2.2): Mediante a medição de vibrações flexurais excitadas eletrostaticamente, que permite a obtenção do espectro anelástico mediante a medida na frequência de ressonância da dissipação de energia; e, mediante a imposição de uma tensão dinâmica (oscilação forçada) de tal forma que a amplitude da deformação fosse constante, medindo-se diretamente a diferença de fase entre a tensão aplicada e a deformação exibida.

Analogamente ao descrito para o módulo de flexibilidade complexo na seção 1.3 podemos definir o módulo elástico de rigidez complexo como a razão  $T/S$ , obtendo-se que:

$$C^*(\omega) = \frac{T_0}{S_0} \exp[i\phi(\omega)] = C'(\omega) + iC''(\omega) \quad (\text{A.11})$$

onde  $C'(\omega)$  e  $C''(\omega)$  são as partes real e imaginária de  $C^*(\omega)$ , sendo associados ao armazenamento de energia e a dissipação de energia, respectivamente[44].

Além disso, o atrito interno ( $Q^{-1}$ ) definido anteriormente, pode ser obtido da relação entre as partes imaginária e real do módulo elástico de rigidez complexo, tendo-se que:

$$\frac{C''(\omega)}{C'(\omega)} = \text{tg}(\phi(\omega)) = Q^{-1} \quad (\text{A.12})$$

Neste contexto o atrito interno apresenta uma analogia direta com o fator de perdas ( $\text{tg}(\delta)$ ) que se mede com a impedância elétrica.

A espectroscopia mecânica aplicada ao estudo de cerâmicas piezoelétricas tem se mostrado uma das poucas técnicas capaz de identificar transições de fase entre duas fases ferroelétricas diferentes, sendo que em muito dos casos a espectroscopia de impedância elétrica não se mostra sensível a este tipo de transição[28,29]. Além disso, a espectroscopia mecânica também possibilita a resolução de processos de relaxação que ocorrem em temperaturas muito próximas as de transições de fase em cerâmicas ferroelétricas, que não são possíveis de identificação por meio de outras técnicas comumente empregadas no estudo destes materiais[30].

## A.6 Medidas de corrente de Depolarização Termicamente Estimulada (TSD)

Nesta caracterização uma amostra, a qual tem sido previamente polarizada eletricamente, é depolarizada durante o aquecimento, o que conseqüentemente dá origem a uma corrente de deslocamento que pode ser medida[91].

A medida é realizada sem aplicação de campo elétrico externo, em função da temperatura, mantendo os eletrodos da amostra em curto através de um detetor de corrente de alta sensibilidade.

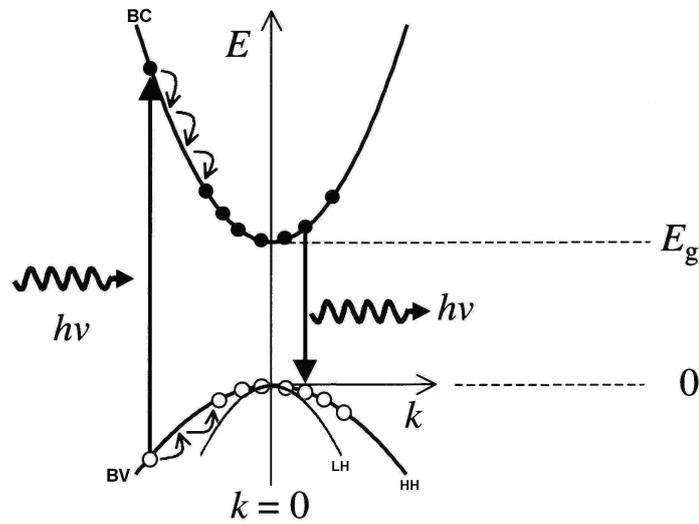
Durante o aquecimento, em alguma temperatura elevada os portadores de carga retidos no processo de polarização tornam-se móveis (depolarização de carga espacial ou depolarização interfacial), ou os dipolos livres para girar (depolarização dipolar), seu movimento em direção ao equilíbrio causa a depolarização da amostra e dá origem a um pico de corrente no circuito externo.

## A.7 A técnica de Fotoluminescência

A Fotoluminescência (PL, do inglês *Photoluminescence*) é uma técnica não-destrutiva de caracterização de materiais, utilizada para a determinação de propriedades ópticas tais como espectro de emissão, estrutura eletrônica, interação de portadores, etc. A PL é caracterizada pela emissão de radiação eletromagnética devido à excitação óptica, e geralmente envolve as bandas de valência (BV) e de condução (BC) das estruturas, como representado na Figura A.5, no espaço recíproco. Em materiais semicondutores, a região energética entre o fundo da banda de condução e o topo da banda de valência é uma região proibida para ocupação de elétrons, chamada de *gap* de energia.

Nos cristais, quando um elétron é excitado com radiação eletromagnética de energia acima do *gap* ele é promovido para a banda de condução e deixa uma lacuna, ou buraco,

Figura A.5: Representação esquemática de uma estrutura de bandas de energia no espaço dos momentos.



Fonte: Adaptado de [110].

na banda de valência. Os portadores de carga, elétron e buraco, decaem até o fundo da BC e o topo da BV, respectivamente, através da emissão de fônons, e então recombinam-se entre si e emitem um fóton com energia igual ao *gap* do material. Estas transições, formam o espectro de emissão fotoluminescente[110].

Através de análises do espectro de emissão é possível obter os parâmetros posição do pico, largura de linha, e intensidade integrada, onde cada um possui um significado físico associado, fundamental para a compreensão dos fenômenos envolvidos nos processos de emissão fotoluminescente. A posição do pico, ou seja, a energia referente ao centro do pico, representa a energia média de recombinação do par elétron-buraco; a largura de linha pode estar associada a imperfeições da estrutura, ou outras características dependentes da amostra estudada; e, finalmente, a intensidade integrada, ou seja, a área abaixo da curva Gaussiana, está associada à densidade de recombinações excitônicas que resultaram em emissão de fótons.

# ANEXO B – Artigos Publicados e participação em eventos

Até a data de depósito desta tese, além da publicação abaixo indicada, estão sendo produzidos dois manuscritos adicionais que focam nas análises realizadas para o BNT e para o sistema BNT6-100xNb.

## B.1 Artigos Publicados em revistas indexadas

- **Diaz, J. C. C.**; Venet, M.; Cordero, F.; da Silva, P. S. Anelastic and optical properties of  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$  and  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$  lead-free ceramic systems doped with donor  $\text{Sm}^{3+}$ . *J. Alloy. Compd.*, v. 746, p. 648-652, 2018.

## B.2 Resumos publicados em anais de congressos internacionais

- **Diaz, J. C. C. A.**; Venet Zambrano, M. ; da Silva Junior, P. S.. Effect of  $\text{Nb}^{5+}$  donor doping on the structural properties and phase transitions of the BNBT6 lead free electroceramics. In: XXIII Latin American Symposium on Solid State Physics, 2018, San Carlos de Bariloche. v. 1. p. 132-132.
- **Diaz, J. C. C. A.**; da Silva Junior, P. S. ; Venet Zambrano, M. ; Cordero, F.. Phase transitions and structural properties of the  $[(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}]_{(1-x)}\text{La}_x\text{TiO}_3$  lead free electroceramics. In: 18th International Conference on Internal Friction and Mechanical Spectroscopy, 2017, Foz do Iguaçu. v. 1. p. 20.
- **Diaz, J. C. C. A.**; Silva Jr, Paulo Sergio ; Venet, M.. Synthesis and electrical characterizations of the BNT-6BT+xLa,  $0 \leq x \leq 0.02$ , lead free electroceramics. In: XXXIX National Meeting on Condensed Matter Physics, 2016, Natal-RN. v. 1.
- **Diaz, J. C. C. A.**; da Silva Junior, P. S. ; Venet, M. . Influence of Lanthanum addition on the structural and anelastic properties of the  $[(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}]_{(1-x)}\text{La}_x\text{TiO}_3$  lead free electroceramics. In: XV Brazil MRS Meeting, 2016, Campinas. XV Brazil MRS Meeting, 2016. v. 1. p. 627.
- **Diaz, J. C. C. A.**; Silva Jr, Paulo Sergio ; Venet, M. ; Rodrigues, Ariano De Giovanni ; Florencio, Odila ; M'Peko, J. C.. Synthesis and characterization of the (1-x)BNT-xBT,

$0.02 \leq x \leq 0.05$ , lead free piezoelectric ceramics. In: XIV Brazil MRS Meeting, 2015, Rio de Janeiro.

- **Diaz, J. C. C. A.**; Silva Jr, Paulo Sergio ; Florencio, Odila ; Venet, M. ; Rodrigues, Ariano De Giovanni ; M'Peko, J. C.. Structural and Mechanical Analyses In BNT-BT Lead - Free Ceramics Around Morphotropic Phase Boundary. In: XIII Encontro SBPMat - XIII Brazilian MRS Meeting, 2014, João Pessoa-PB. v. 1. p. 2091-2091.

## Referências

- 1 EU-DIRECTIVE-2002/95/EC. Official journal of the european union. v. 46, n. L37, p. 19–23, 2003. Citado na página 17.
- 2 EU-DIRECTIVE-2002/96/EC. Official journal of the european union. v. 46, n. L37, p. 24–38, 2003. Citado na página 17.
- 3 TAKENAKA, T.; MARUYAMA, K. ichi; SAKATA, K.  $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$  system for lead-free piezoelectric ceramics. *Japanese Journal of Applied Physics*, The Japan Society of Applied Physics, v. 30, n. Part 1, No. 9B, p. 2236–2239, 1991. Citado 3 vezes nas páginas 17, 30 e 32.
- 4 CHU, B.-J. et al. Electrical properties of  $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$  ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 22, n. 13, p. 2115 – 2121, 2002. ISSN 0955-2219. Citado na página 17.
- 5 SUNG, Y. S. et al. Roles of lattice distortion in  $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-}x\text{BaTiO}_3$  ceramics. *Applied Physics Letters*, v. 96, n. 20, 2010. Citado na página 17.
- 6 TRELCAIT, J.-F. et al. Morphotropic phase boundary in the BNT–BT–BKT system. *Ceramics International*, v. 38, n. 4, p. 2823 – 2827, 2012. ISSN 0272-8842. Citado na página 17.
- 7 AHN, C.-W. et al. Sintering behavior of lead-free  $(\text{K,Na})\text{NbO}_3$ -based piezoelectric ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 92, n. 9, p. 2033–2038, 2009. ISSN 00027820. Citado na página 17.
- 8 LIU, S.-Y. et al. Structure, phase transition, and electronic properties of  $\text{K}_{(1-x)}\text{Na}_x\text{NbO}_3$  solid solutions. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 97, n. 12, p. 4019–4023, 2014. ISSN 00027820. Citado na página 17.
- 9 BEVEREN, W. V.; BEVEREN, W. V. Lead-free piezoceramics. *Physica Status Solidi B*, v. 432, n. November, p. 1–4, 2004. Citado na página 17.
- 10 RÖDEL, J. et al. Transferring lead-free piezoelectric ceramics into application. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 35, n. 6, p. 1659 – 1681, 2015. ISSN 0955-2219. Citado na página 17.
- 11 SAITO, Y. et al. Lead-free piezoceramics. v. 432, p. 84–87. ISSN 0028-0836. Citado na página 17.
- 12 PARIJA, B. et al. Diffuse phase transition, piezoelectric and optical study of  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$  ceramic. *Bulletin of Materials Science*, Springer-Verlag, v. 35, n. 2, p. 197–202, 2012. ISSN 0250-4707. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 30.
- 13 DIAZ, J. C. C. A. *Influência da adição de  $\text{BaTiO}_3$  nas propriedades estruturais, elétricas e anelásticas de cerâmicas piezoelétricas de  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$* . [S.l.]: Universidade Federal de São Carlos, 2014. Citado 7 vezes nas páginas 17, 18, 32, 39, 46, 60 e 67.

- 14 QUIROGA, D. A. B. *Processamento e propriedades do sistema ferroelétrico livre de chumbo (Bi, Na)TiO<sub>3</sub> (Bi, K)TiO<sub>3</sub> BaTiO<sub>3</sub>*. [S.l.]: Universidade Federal de São Carlos, 2015. Citado na página 17.
- 15 GAVELÂN, R. N. B. *Estudo das propriedades estruturais, elétricas e ópticas de filmes finos de Niobato de Sódio e Potássio (KNN), fabricados por deposição a laser pulsado (PLD)*. [S.l.]: Universidade Federal de São Carlos, 2017. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 81.
- 16 CHEN, L. et al. Enhancement of photovoltaic properties with Nb modified (Bi, Na)TiO<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub> ferroelectric ceramics. *J. Alloy Compd.*, v. 587, p. 339 – 343, 2014. ISSN 0925-8388. Citado 3 vezes nas páginas 18, 33 e 34.
- 17 BOUSQUET, M. et al. Structural and electrical properties of Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> based superlattices grown by pulsed laser deposition. *J. Appl. Phys.*, 116, n. 19, NOV 21 2014. ISSN 0021-8979. Citado 2 vezes nas páginas 18 e 33.
- 18 LAU, C. M.; XU, X. W.; KWOK, K. W. Photoluminescence, ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of Er-doped BNT-BT multifunctional ceramics. *Appl. Surf. Sci.*, v. 336, p. 314–320, MAY 1 2015. ISSN 0169-4332. Citado 2 vezes nas páginas 18 e 33.
- 19 ZANNEN, M. et al. Ferroelectric (Na<sub>1/2</sub>Bi<sub>1/2</sub>)TiO<sub>3</sub> thin films showing photoluminescence properties. *Appl. Phys. A-Mater.*, Springer Berlin Heidelberg, v. 117, n. 3, p. 1485–1490, 2014. ISSN 0947-8396. Citado 2 vezes nas páginas 18 e 33.
- 20 ZANNEN, M. et al. Electrocaloric effect and luminescence properties of lanthanide doped (Na<sub>1/2</sub>Bi<sub>1/2</sub>)TiO<sub>3</sub> lead free materials. *Appl. Phys. Lett.*, v. 107, n. 3, 2015. Citado 2 vezes nas páginas 18 e 33.
- 21 GALLEGOS-MELGAR, A. et al. Ferroelectric properties of manganese doped (Bi<sub>1/2</sub>Na<sub>1/2</sub>)TiO<sub>3</sub> and (Bi<sub>1/2</sub>Na<sub>1/2</sub>)TiO<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub> epitaxial thin films. *Appl. Surf. Sci.*, v. 359, p. 923 – 930, 2015. ISSN 0169-4332. Citado 2 vezes nas páginas 18 e 33.
- 22 MANHAS, M. et al. Effect of alkali metal ions (Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> and K<sup>+</sup>) on the luminescence properties of CaMgB<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: Sm<sup>3+</sup> nanophosphor. *Nano-Structures & Nano-Objects*, Elsevier, v. 3, p. 9–16, 2015. Citado 2 vezes nas páginas 18 e 33.
- 23 HAERTLING, G. H.; LAND, C. E. Hot-pressed (Pb,La)(Zr,Ti)O<sub>3</sub> ferroelectric ceramics for electrooptic applications. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 54, n. 1, p. 1–11, 1971. Citado 2 vezes nas páginas 18 e 34.
- 24 BOKOV, A. A.; YE, Z.-G. Recent progress in relaxor ferroelectrics with perovskite structure. *J. Mater. Sci.*, v. 41, n. 1, p. 31–52, Jan 2006. Citado 2 vezes nas páginas 18 e 34.
- 25 DAI, X. et al. Effects of lanthanum modification on rhombohedral Pb(Zr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>)O<sub>3</sub> ceramics: Part i. transformation from normal to relaxor ferroelectric behaviors. *J. Mater. Res.*, Cambridge University Press, v. 11, n. 3, p. 618–625, 1996. Citado 2 vezes nas páginas 18 e 34.
- 26 LI, J.-F. et al. Polarization switching mechanisms and electromechanical properties of La-modified lead zirconate titanate ceramics. *J. Mater. Res.*, Cambridge University Press, v. 10, n. 4, p. 926–938, 1995. Citado 2 vezes nas páginas 18 e 34.

- 27 XU, Q. et al. Enhanced energy storage properties of  $\text{NaNbO}_3$  modified  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$  based ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, v. 35, n. 2, p. 545–553, 2015. Citado 2 vezes nas páginas 18 e 34.
- 28 CORDERO, F. et al. Phase transitions and phase diagram of the ferroelectric perovskite  $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$  by anelastic and dielectric measurements. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 81, p. 144124, Apr 2010. Citado 9 vezes nas páginas 18, 30, 31, 54, 56, 67, 68, 70 e 111.
- 29 JUNIOR, P. S. da S. *Estudo das transições de fase em cerâmicas ferroelétricas de PZT e PLZT através de espectroscopia mecânica*. [S.l.]: Universidade Federal de São Carlos- UFSCar, 2008. Citado 4 vezes nas páginas 18, 26, 109 e 111.
- 30 MORENO-GOBBI, A. et al. Study by Ultrasonic Techniques of the Phase Diagram of BST Ceramic Family Mainly for High Sr Concentrations. *Ferroelectrics*, v. 337, n. 1, p. 197–206, 2006. Citado 2 vezes nas páginas 18 e 111.
- 31 JAFFE, B. *Piezoelectric Ceramics*. [S.l.]: London Academic press, 1971. Citado 6 vezes nas páginas 20, 22, 23, 28, 32 e 107.
- 32 RÖDEL, J. et al. Perspective on the development of lead-free piezoceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 92, n. 6, p. 1153–1177, 2009. Citado 2 vezes nas páginas 20 e 33.
- 33 HIPPEL, A. V. *Dielectric materials and applications*. [S.l.]: Artech House, 1954. (Artech House microwave library). ISBN 9780890068052. Citado 2 vezes nas páginas 20 e 109.
- 34 NAVROTSKY, A. Thermochemistry of perovskites. In: \_\_\_\_\_. *Perovskite: A Structure of Great Interest to Geophysics and Materials Science*. American Geophysical Union. p. 67–80. ISBN 9781118664186. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1029/GM045p0067>>. Citado na página 20.
- 35 FU, D.; ITOH, M. *Ferroelectricity in Silver Perovskite Oxides*. [S.l.: s.n.], 2011. ISBN 978-953-307-332-3. Citado na página 21.
- 36 BARTOLOMÉ, J.; LINARES, R. N. Transiciones de fase en las perovskitas. *Investigación y ciencia*, n. 163, p. 76, 1988. ISSN 0210-136X. Citado na página 21.
- 37 HAZEN, R. M. Perovskites. *Scientific American*, v. 258, n. 6, p. 74, 1988. ISSN 00368733. Citado na página 21.
- 38 GRIFFITHS, D. J. *Eletrodinâmica*. [S.l.]: ABDR. Citado na página 23.
- 39 LINES, M.; GLASS, A. *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*. [S.l.]: Clarendon Press, 1977. (International series of monographs on physics). ISBN 9780198520030. Citado 2 vezes nas páginas 24 e 25.
- 40 SAMARA, G. A. The relaxational properties of compositionally disordered  $\text{ABO}_3$  perovskites. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 15, n. 9, p. R367, 2003. Citado 2 vezes nas páginas 24 e 25.
- 41 DHANASEKARAN, R. *Growth of single crystals synthesis Of ceramics influence of shi Irradiation and magnetic additives On ceramics of relaxor Ferroelectrics  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$* . [S.l.]: Chennai, 2014. Citado na página 24.

- 42 HAERTLING, G. H. Ferroelectric ceramics: History and technology. *Journal of the American Ceramic Society*, American Ceramic Society, v. 82, n. 4, p. 797–818, 1999. ISSN 1551-2916. Citado na página 25.
- 43 SCHALLER, R.; FANTOZZI, G.; GREMAUD, G. M. *Mechanical spectroscopy  $Q^{-1}$  2001: with applications to materials science*. Uetikon-Zuerich, CH; Enfield, NH: Trans Tech Publications Ltd., 2001. (Materials science forum;). Citado 4 vezes nas páginas 25, 26, 109 e 110.
- 44 NOWICK, A. S.; BERRY, B. S. *Anelastic relaxation in crystalline solids*. New York and London: Academic Press, 1972. (Materials Science and Technology). Citado 5 vezes nas páginas 25, 26, 27, 60 e 110.
- 45 ZAMBRANO, M. V. *Obtenção, Propriedades e Fenomenologia de Materiais Ferroelétricos com Estrutura Tungstênio Bronze*. [S.l.]: Universidade Federal de São Carlos- UFSCar, 2007. Citado 2 vezes nas páginas 28 e 29.
- 46 REHWALD, W. The study of structural phase transitions by means of ultrasonic experiments. *Advances in Physics*, Taylor and Francis, v. 22, n. 6, p. 721–755, 1973. Citado na página 30.
- 47 JONES, G. O.; THOMAS, P. A. Investigation of the structure and phase transitions in the novel A-site substituted distorted perovskite compound  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ . *Acta Crystallographica Section B*, v. 58, n. 2, p. 168–178, 2002. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1107/S0108768101020845>>. Citado 4 vezes nas páginas 30, 50, 56 e 63.
- 48 DORCET, V.; TROLLIARD, G.; BOULLAY, P. Reinvestigation of phase transitions in  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  by TEM. Part I: First order rhombohedral to orthorhombic phase transition. *Chem. Mater.*, v. 20, n. 15, p. 5061–5073, 2008. Citado 3 vezes nas páginas 30, 31 e 56.
- 49 TROLLIARD, G.; DORCET, V. Reinvestigation of phase transitions in  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  by TEM. Part II: Second order orthorhombic to tetragonal phase transition. *Chem. Mater.*, v. 20, n. 15, p. 5074–5082, 2008. Citado 4 vezes nas páginas 30, 31, 56 e 63.
- 50 CHO, J. H. et al. Dielectric properties and phase transitions in hetero-valent-ion-substituted  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$  ceramics. *Journal of the Korean Physical Society*, v. 56, n. 1, p. 457–461, 2010. ISSN 457-461. Citado 2 vezes nas páginas 30 e 31.
- 51 PETZELT, J. et al. Infrared, raman and high-frequency dielectric spectroscopy and the phase transitions in  $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ . *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 16, n. 15, p. 2719, 2004. Citado 2 vezes nas páginas 30 e 45.
- 52 YAO, Y. et al. Evolution of the tetragonal to rhombohedral transition in  $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$  ( $x \leq 7\%$ ). *Science and Technology of Advanced Materials*, v. 14, n. 3, p. 035008, 2013. Citado 3 vezes nas páginas 30, 31 e 54.
- 53 ZHENG, X.-C. et al. Electro-caloric behaviors of lead-free  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$  ceramics. *Journal of Electroceramics*, Springer US, v. 28, n. 1, p. 20–26, 2012. ISSN 1385-3449. Citado 3 vezes nas páginas 30, 31 e 54.

- 54 DORCET, V.; TROLLIARD, G. A transmission electron microscopy study of the A-site disordered perovskite  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ . *Acta Mater.*, v. 56, n. 8, p. 1753–1761, 2008. ISSN 13596454. Citado 3 vezes nas páginas 31, 47 e 55.
- 55 PARIJA, B. et al. Ferroelectric and piezoelectric properties of  $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$  ceramics. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Springer, v. 24, n. 1, p. 402–410, 2013. Citado 2 vezes nas páginas 31 e 45.
- 56 HIRUMA, Y.; NAGATA, H.; TAKENAKA, T. Phase diagrams and electrical properties of  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ -based solid solutions. *Journal of Applied Physics*, v. 104, n. 12, 2008. Disponível em: <<http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/104/12/10.1063/1.3043588>>. Citado na página 31.
- 57 GUO, R. et al. Origin of the high piezoelectric response in  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ . *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 84, p. 5423–5426, 2000. Citado na página 32.
- 58 SCHÖNAU, K. A. et al. Nanodomain structure of  $\text{Pb}[\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x]\text{O}_3$  at its morphotropic phase boundary: Investigations from local to average structure. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 75, p. 184117, 2007. Citado na página 32.
- 59 CHU, B.-J. et al. Electrical properties of  $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ - $\text{BaTiO}_3$  ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 22, n. 13, p. 2115 – 2121, 2002. ISSN 0955-2219. Citado na página 32.
- 60 CHEN, M. et al. Structure and electrical properties of  $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$  piezoelectric ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 28, n. 4, p. 843 – 849, 2008. Citado na página 32.
- 61 MA, C.; TAN, X. Phase diagram of unpoled lead-free  $(1-x)(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$  ceramics. *Solid State Commun.*, v. 150, n. 33, p. 1497 – 1500, 2010. ISSN 0038-1098. Citado 3 vezes nas páginas 33, 67 e 68.
- 62 MA, C. et al. Creation and Destruction of Morphotropic Phase Boundaries through Electrical Poling: A Case Study of Lead-Free  $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ - $\text{BaTiO}_3$  Piezoelectrics. *Phys. Rev. Lett.*, v. 109, p. 107602, 2012. Citado 2 vezes nas páginas 33 e 67.
- 63 WU, X.; LAU, C. M.; KWOK, K. Effect of phase transition on photoluminescence of Er-doped KNN ceramics. *J Lumin.*, v. 155, p. 343 – 350, 2014. ISSN 0022-2313. Citado na página 33.
- 64 WU, X.; KWOK, K. W. Mid-IR to Visible Photoluminescence, Dielectric, and Ferroelectric Properties of Er-Doped KNLN Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 97, n. 5, p. 1504–1510, MAY 2014. ISSN 0002-7820. Citado na página 33.
- 65 GRINBERG, I. et al. Perovskite oxides for visible-light-absorbing ferroelectric and photovoltaic materials. *NATURE*, 503, n. 7477, p. 509+, NOV 28 2013. ISSN 0028-0836. Citado na página 33.
- 66 XIA, X. et al. Enhanced piezoelectric performance and orange-red emission of  $\text{Sm}^{3+}$  doped  $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$  based lead-free ceramics. *Ceram. Int.*, Elsevier, v. 43, n. 1, p. 376–384, 2017. Citado na página 33.

- 67 DIAZ, J. C. C. A. et al. Anelastic and optical properties of  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$  and  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$  lead-free ceramic systems doped with donor  $\text{Sm}^{3+}$ . *J. Alloy Compd.*, v. 746, p. 648 – 652, 2018. Citado na página 33.
- 68 SHVARTSMAN, V. V.; LUPASCU, D. C. Lead-free relaxor ferroelectrics. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 95, n. 1, p. 1–26, 2012. Citado na página 33.
- 69 PRIYA, S.; NAHM, S. *Lead-Free Piezoelectrics*. [S.l.]: Springer, 2012. Citado na página 33.
- 70 MARTÍN-ARIAS, L.; CASTRO, A.; ALGUERÓ, M. Ferroelectric phases and relaxor states in the novel lead-free  $(1-x)(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3-x\text{BiScO}_3$  system ( $0 \leq x \leq 0.3$ ). *Journal of Materials Science*, Springer US, v. 47, n. 8, p. 3729–3740, 2012. ISSN 0022-2461. Citado na página 33.
- 71 WENPING, C. et al. High-energy storage density and efficiency of  $(1-x)[0.94\text{NBT}-0.06\text{BT}]-x\text{ST}$  lead-free ceramics. *Energy Technol-Ger.*, v. 3, n. 12, p. 1198–1204, 2015. Citado na página 33.
- 72 HONGLING, Z. et al. Charge–discharge properties of an antiferroelectric ceramics capacitor under different electric fields. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 93, n. 12, p. 4015–4017, 2010. Citado na página 33.
- 73 VIOLA, G. et al. Reversibility in electric field-induced transitions and energy storage properties of bismuth-based perovskite ceramics. *J. Phys. D. Appl. Phys.*, v. 45, n. 35, p. 355302, 2012. Citado na página 33.
- 74 MALIK, R. A. et al. Giant strain, thermally-stable high energy storage properties and structural evolution of Bi-based lead-free piezoceramics. *J. Alloy Compd.*, v. 682, p. 302 – 310, 2016. Citado na página 33.
- 75 WANG, B. et al. Energy-storage properties of  $(1-x)\text{Bi}_{0.47}\text{Na}_{0.47}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3-x\text{KNbO}_3$  lead-free ceramics. *J. Alloy Compd.*, Elsevier BV, v. 585, p. 14–18, 2014. Citado na página 34.
- 76 HAO, J. et al. Enhanced energy-storage properties of  $(1-x)[(1-y)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3-y(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3]-x(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$  lead-free ceramics. *Solid State Communications*, Elsevier BV, v. 204, p. 19–22, 2015. Citado na página 34.
- 77 ZHAO, Y. et al. High energy storage properties and dielectric behavior of  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{Ti}_{1-x}(\text{Al}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_x\text{O}_3$  lead-free ferroelectric ceramics. *Ceramics International*, Elsevier BV, v. 42, n. 2, p. 2221–2226, 2016. Citado na página 34.
- 78 YAN, F. et al. Dielectric and ferroelectric properties of  $\text{SrTiO}_3-\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-\text{BaAl}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$  lead-free ceramics for high-energy-storage applications. *Inorganic Chemistry*, v. 56, n. 21, p. 13510–13516, 2017. Citado na página 34.
- 79 LI, Q. et al. Enhanced energy-storage properties of  $(1-x)(0.7\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-0.3\text{Bi}_{0.2}\text{Sr}_{0.7}\text{TiO}_3)-x\text{NaNbO}_3$  lead-free ceramics. *Ceramics International*, Elsevier BV, v. 44, n. 3, p. 2782–2788, 2018. Citado na página 34.

- 80 CHANDRASEKHAR, M.; KUMAR, P. Synthesis and characterizations of BNT–BT and BNT–BT–KNN ceramics for actuator and energy storage applications. *Ceramics International*, Elsevier BV, v. 41, n. 4, p. 5574–5580, 2015. Citado na página 34.
- 81 LI, H. et al. Effect of the Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> content on electrical properties of lead-free BaTiO<sub>3</sub>–Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> ceramics. *Ceramics International*, Elsevier BV, v. 39, n. 7, p. 7589–7593, 2013. Citado na página 34.
- 82 DUL’KIN, E. et al. Peculiar properties of phase transitions in Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>–0.06BaTiO<sub>3</sub> lead-free relaxor ferroelectrics seen via acoustic emission. *Funct. Mater. Lett.*, v. 10, n. 04, p. 1750048, 2017. Citado 8 vezes nas páginas 34, 67, 68, 69, 70, 87, 93 e 97.
- 83 LI, H.-D.; FENG, C.-D.; XIANG, P.-H. Electrical properties of La<sup>3+</sup>-doped (Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>)<sub>0.94</sub>Ba<sub>0.06</sub>TiO<sub>3</sub> ceramics. *Jpn. J. Appl. Phys.*, v. 42, n. 12R, p. 7387, 2003. Citado na página 34.
- 84 LIN, D.; KWOK, K. W. Structure, ferroelectric and piezoelectric properties of (Bi<sub>0.98-x</sub>La<sub>0.02</sub>Na<sub>1-x</sub>)<sub>0.5</sub>Ba<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> lead-free ceramics. *Appl. Phys. A*, v. 97, n. 1, p. 229–235, 2009. Citado na página 34.
- 85 LIU, X.; GUO, H.; TAN, X. Evolution of structure and electrical properties with lanthanum content in [(Bi<sub>1/2</sub>Na<sub>1/2</sub>)<sub>0.95</sub>Ba<sub>0.05</sub>]<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, v. 34, n. 12, p. 2997 – 3006, 2014. ISSN 0955-2219. Citado 2 vezes nas páginas 33 e 34.
- 86 LARSON, A.; DREELE, R. V. General structure analysis system (GSAS). *Los Alamos National Laboratory*. Citado na página 45.
- 87 SUNDARI, S. S.; KUMAR, B.; DHANASEKARAN, R. Synthesis, dielectric and relaxation behavior of lead free NBT–BT ceramics. *Ceramics International*, v. 39, n. 1, p. 555 – 561, 2013. ISSN 0272-8842. Citado na página 45.
- 88 EERD, B. Wylie-van et al. Structural complexity of Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>–BaTiO<sub>3</sub> as revealed by raman spectroscopy. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 82, p. 104112, 2010. Citado na página 45.
- 89 KREISEL, J. et al. An x-ray diffraction and raman spectroscopy investigation of a-site substituted perovskite compounds: the (Na<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>)<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> (0 ≤ x ≤ 1) solid solution. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 12, n. 14, p. 3267, 2000. Citado na página 45.
- 90 AKSEL, E. et al. Structure and properties of Fe-modified Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> at ambient and elevated temperature. *Physical Review B*, APS, v. 85, n. 2, p. 024121, 2012. Citado na página 46.
- 91 CHEN, R.; KIRSH, Y. *Analysis of thermally stimulated processes*. Oxford: Pergamon Press, 1981. (International Series on the Science of the Solid State, Volume 15). Citado 4 vezes nas páginas 47, 55, 58 e 111.
- 92 SIMONS, H. et al. Electric-field-induced strain mechanisms in lead-free 94%(Bi<sub>1/2</sub>Na<sub>1/2</sub>)TiO<sub>3</sub>–6%BaTiO<sub>3</sub>. *Applied Physics Letters*, v. 98, n. 8, p. 082901, 2011. Citado na página 55.

- 93 LIU, W.; RANDALL, C. A. Thermally Stimulated Relaxation in Fe-Doped SrTiO<sub>3</sub> Systems:I. Single Crystals. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 91, n. 10, p. 3245–3250, 2008. Citado 2 vezes nas páginas 58 e 59.
- 94 TREQUATTRINI, F.; CORDERO, F.; KOLODIAZHNYI, T. Anelastic relaxation from hydrogen and other defects in La-doped BaTiO<sub>3</sub>. v. 521-522, p. 80–83, 2009. Citado na página 60.
- 95 LIU, J. et al. Large dielectric constant and Maxwell-Wagner relaxation in Bi<sub>2/3</sub>Cu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 70, p. 144106, 2004. Citado 2 vezes nas páginas 61 e 62.
- 96 SINCLAIR, D. C.; WEST, A. R. Impedance and modulus spectroscopy of semiconducting BaTiO<sub>3</sub> showing positive temperature coefficient of resistance. *Journal of Applied Physics*, v. 66, n. 8, p. 3850–3856, 1989. Citado na página 61.
- 97 MA, C. et al. Domain structure-dielectric property relationship in lead-free (1-x)(Bi<sub>1/2</sub>Na<sub>1/2</sub>)TiO<sub>3</sub>-xBaTiO<sub>3</sub> ceramics. *J. Appl. Phys.*, v. 108, n. 10, p. 104105, 2010. Citado na página 67.
- 98 XU, C.; LIN, D.; KWOK, K. Structure, electrical properties and depolarization temperature of (Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub> lead-free piezoelectric ceramics. *Solid State Sci.*, v. 10, n. 7, p. 934 – 940, 2008. Citado 2 vezes nas páginas 68 e 70.
- 99 GOLDSCHMIDT, V. M. Die gesetze der krystallochemie. *Naturwissenschaften*, Springer, v. 14, n. 21, p. 477–485, 1926. Citado na página 75.
- 100 WALSH, B. M. Judd-ofelt theory: principles and practices. In: BARTOLO, B. D.; FORTE, O. (Ed.). *Advances in Spectroscopy for Lasers and Sensing*. Dordrecht: Springer Netherlands, 2006. p. 403–433. Citado na página 81.
- 101 STEFANI, R. et al. Photoluminescent behavior of SrB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>: RE<sup>2+</sup> (RE= Sm and Eu) prepared by pechini, combustion and ceramic methods. *J. Solid State Chem.*, Elsevier, v. 179, n. 4, p. 1086–1092, 2006. Citado 2 vezes nas páginas 81 e 82.
- 102 COSTA, V. C. et al. Luminescence measurements on Sm<sup>2+</sup>-doped sol-gel glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, Elsevier, v. 304, n. 1, p. 238–243, 2002. Citado na página 81.
- 103 SHEN, Z. et al. BaTiO<sub>3</sub>-BiYbO<sub>3</sub> perovskite materials for energy storage applications. *J. Mater. Chem. A*, The Royal Society of Chemistry, v. 3, p. 18146–18153, 2015. Citado na página 91.
- 104 KEMET ELECTRONICS CORPORATION. Ceramic capacitors. Disponível em: <<http://www.kemet.com/Ceramic%20Capacitors#section7>>. Citado na página 93.
- 105 ASHCROFT, N. D. M. N. W. *Solid State Physics*. [S.l.: s.n.], 1976. Citado na página 105.
- 106 CALLISTER WILLIAM D., R. D. G. *Fundamentals of materials science and engineering : an integrated approach*. [S.l.]: Wiley, 2012. Citado na página 105.
- 107 SILVA, W. F. *Espalhamento Raman em ligas semicondutoras dopadas (Al<sub>x</sub>GA<sub>1-x</sub>As:Si)*. Tese (Doutorado) — PPGFIS - UFSCar, 2000. Citado na página 106.

- 
- 108 GARDINER, P. R. G. D. J. *Practical Raman Spectroscopy*. [S.l.]: Springer-Verlag Berlin Heidelberg. Citado na página 107.
- 109 CASTELLANO, C. et al. Anelastic spectroscopy as a selective probe to reveal and characterize spurious phases in solid compounds. *J. Appl. Phys.*, AIP, v. 92, n. 12, p. 7206–7209, 2002. Citado na página 110.
- 110 FOX, M. *Optical Properties of Solids*. [S.l.]: Oxford University Press, 2001. Citado na página 112.