

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

David Antonio Barbosa Quiroga

Eletrocerâmicas de BNBK dopadas com tântalo:
*Processamento, Fenomenologia e Propriedades de
Armazenamento de Energia*

São Carlos - SP
Março 2019

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

David Antonio Barbosa Quiroga

**Eletrocerâmicas de BNBK dopadas com tântalo:
*Processamento, Fenomenologia e Propriedades de
Armazenamento de Energia***

Tese submetida 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
Março 2019



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Física

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado do candidato David Antonio Barbosa Quiroga, realizada em 29/03/2019:

Prof. Dr. Paulo Sérgio da Silva Junior
UFSCar

Prof. Dr. Eriton Rodrigo Botero
UFGD

Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro
IFSC/USP

Profa. Dra. Ducinei Garcia
UFSCar

Prof. Dr. Ariano de Giovanni Rodrigues
UFSCar

Certifico que a defesa realizou-se com a participação à distância do(s) membro(s) Eriton Rodrigo Botero e, depois das arguições e deliberações realizadas, o(s) participante(s) à distância está(ao) de acordo com o conteúdo do parecer da banca examinadora redigido neste relatório de defesa.

Prof. Dr. Paulo Sérgio da Silva Junior

A minha mãe
Maria Edith
a minha esposa, amiga e colega
Angélica Maria
e a meus dois filhos
Juan Antonio e Sarahí

Agradecimentos

Agradeço principalmente a Deus pela vida que me deu e pela vida da minha família, a qual é minha grande motivação. Também agradeço a Deus pela saúde e a força para poder conquistar esta meta e por ter colocado no meu caminho a cada uma das pessoas que contribuíram direta ou indiretamente na realização deste trabalho de doutorado.

Agradeço também:

A minha mãe Maria Edith, por seu amor e seu apoio durante minha vida e por nunca deixar de acreditar.

A minha amada esposa, amiga e colega Angélica Maria, porque com seu amor, dedicação, tempo, ajuda e constância, conseguimos tornar realidade esta grande meta em nossas vidas, além de que sem ela não teria conseguido realizar o doutorado no Brasil.

Ao Prof. Dr. Paulo Sergio da Silva Jr por ter me aceitado novamente como seu estudante, pela ajuda na interpretação dos resultados, pela correção deste trabalho, pela orientação e confiança durante os projetos de mestrado e doutorado.

Ao Prof. Dr. Michel Venet Zambrano, pela confiança na manipulação de seus equipamentos e discussões na interpretação dos resultados.

Aos colegas do Grupo, o Dr. Ricky, o Dr. Paulo Wilmar, a minha esposa e estudante de doutorado Angélica e o Dr. Julio Cesar Camilo. A todos muito obrigado pela ajuda oferecida, as conversas, correções, momentos de descontração e discussões dos resultados.

Ao Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos (DF-UFSCar) pelo uso dos equipamentos multiusuários e da sua infraestrutura para a realização deste trabalho.

Aos técnicos do DF-UFSCar, Natália, Roberto, Marcos e Luis pelo apoio nas caracterizações por MEV e DRX, e com a manutenção dos equipamentos.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão da bolsa de doutorado e pelo apoio financeiro a esta pesquisa por meio do Programa Pesquisador Visitante Especial (PPVE) processos No. 88881.062225/2014-01 e No. 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 No. 2012/08457-7 e No. 2013/00134-7.

*“E se algum de vós tem falta de sabedoria,
peça-a a Deus, que a todos dá liberalmente,
sem repreensão, e ser-lhe-á dada”.*
(São Tiago 1:5)

Resumo

A demanda energética mundial por materiais com alta capacidade de armazenamento de energia, associada à busca por materiais ecologicamente corretos com propriedades adequadas para as variadas aplicações tecnológicas, tem se tornado um tópico fundamental em pesquisas de materiais funcionais. Neste contexto, as cerâmicas baseadas em titanato de sódio e bismuto ($Bi_{0,5}Na_{0,5}TiO_3$ ou BNT) têm atraído grande atenção por mimetizar algumas características apresentadas pelo material dominante nessas aplicações, o titanato zirconato de chumbo ($PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ ou PZT). Partindo de duas composições localizadas no contorno de fase morfotrópico (CFM) do sistema ternário $xBi_{0,5}Na_{0,5}TiO_3 - 0,72(1-x)Bi_{0,5}K_{0,5}TiO_3 - 0,28(1-x)BaTiO_3$ (BNBK100x, $x = 0,86$ e $0,88$), foram otimizadas as condições de processamento para a dopagem com diversos teores de tântalo (0,01; 0,015 e 0,020 mol de Ta), sendo avaliada a influência da adição do íon Ta^{5+} sobre as propriedades estruturais, morfológicas, elétricas, mecânicas e de armazenamento energia. Do ponto de vista estrutural, a dopagem com Ta levou a uma coexistência e estabilização desde temperatura ambiente, de fases tetragonais com diferentes simetrias. A morfologia das cerâmicas de $BNBK86Ta100\alpha$ e $BNBK88Ta100\alpha$, também foi afetada pela adição de Ta, sendo o tamanho médio dos grãos reduzidos com o aumento da quantidade de tântalo. Através da análise comparativa da resposta dielétrica e mecânica foram identificadas e descritas fenomenologicamente as temperaturas de três anomalias: T_d , associada à perda de ordenamento ferroelétrico de longo alcance e com o início de transição de fase estrutural para uma fase de baixo grau de distorção; T_{RE} relacionada à perda total do carácter polar; e T_m relacionada com o valor máximo da parte real da permissividade dielétrica, sendo que $T_d < T_{RE} < T_m$. A anomalia em T_m mostrou-se fortemente dependente do teor de Ta, observando-se uma redução do valor da permissividade real nesta temperatura com o aumento de Ta. Analisando os mecanismos de compensação de carga no sistema BNBK dopado, é possível concluir que a dopagem com Ta levou à redução significativa da concentração de vacâncias de oxigênio no material, justificando que a anomalia T_m é devido à polarização interfacial gerada pela mobilidade de vacâncias de oxigênio. As propriedades ferroelétricas das cerâmicas dopadas evidenciaram que a adição de tântalo reduz a ordem ferroelétrica de longo alcance, resultando na estabilização do estado relaxor em temperaturas inferiores quando comparado com sistema BNBK não dopado. Por outro lado, os resultados das densidades de armazenamento de energia apresentaram um significativo aprimoramento da eficiência com o incremento do teor de Ta, chegando-se à valores excepcionais da ordem de 90% com uma boa estabilização em altas temperaturas.

Palavras-chaves: BNBK100x, Ta, vacâncias de oxigênio e complexas, transição de fase, ferroeletricidade, comportamento relaxor, armazenamento de energia.

Abstract

Global energy demand for high energy storage capability materials associated with the search for lead-free electroceramic materials with suitable properties for applications, has become the major topic in functional materials research. In this context, bismuth sodium titanate ($Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$, *BNT*) ceramics have attracted great attention by mimicking some characteristics of dominant material in applications, lead zirconate titanate ($PbZr_{1-x}Ti_xO_3$, *PZT*). Starting from two compositions belonging to morphotropic phase boundary (MPB) of the ternary system $xBi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3 - 0.72(1-x)Bi_{0.5}K_{0.5}TiO_3 - 0.28(1-x)BaTiO_3$ (*BNBK100x*, $x = 0.86$ e 0.88), the Ta-doped (0.01, 0.015 and 0.02 mol) ceramics processing conditions have been optimized and the influence of this cation on the structural, morphological, electric, mechanical and energy storage properties of Ta-doped ceramics was evaluated. From the structural viewpoint, the stabilization and coexistence of the tetragonal phases with different symmetries was obtained with Ta doping. The *BNBK86Ta100 α* and *BNBK88Ta100 α* ceramics morphology were affected by the Ta doping, being the average grain size decreased with increasing of the Ta content. In the comparative analysis of the dielectric and mechanical responses were identified the temperatures of three anomalies and phenomenologically described as: T_d , related with the ferroelectric long-range ordering loss and the tetragonal to pseudocubic phase transition beginning; T_{RE} associated with the paraelectric transition and T_m related to the maximum value of the real part of dielectric permittivity, where $T_d < T_{RE} < T_m$. A strong dependence of the height of T_m anomaly with Ta content was observed, being the T_m peak height reduced with the Ta increasing. From charge compensation mechanisms which occur with the Ta^{5+} ion substitution in BNBK ceramics, we conclude that the Ta doping reduces the oxygen vacancies concentration, give rise to experimental evidence which that T_m anomaly should be related with the interfacial polarization created by oxygen vacancies mobility. The ferroelectric properties of the Ta-doped ceramics showed that the Ta doping reduces the long-range ferroelectric ordering, resulting in the relaxor state stabilization at lower temperatures when compared with the pure BNBK system. On the other hand, the results of the energy storage densities showed an efficiency enhancement as a function of Ta content, resulting in exceptional values of the order of 90% with good thermal stability at high temperatures.

Keywords: BNBK100x, Ta, Oxygen and complex vacancies, phase transitions, ferroelectricity, relaxor behavior, energy storage.

Lista de Figuras

Figura 0.1 – Diagrama de fase ternário em temperatura ambiente para as soluções sólidas de BNT, BKT e BT, destacando-se as possíveis composições no CFM deste sistema.	16
Figura 1.1 – Representação esquemática da estrutura tipo perovskita: <i>a.</i> Perovskita ideal centrada no sítio <i>A</i> , <i>b.</i> Perovskita ideal centrada no sítio <i>B</i> e <i>c.</i> Perovskita complexa centrada no sítio <i>B</i> para o BNT com simetria <i>R3c</i> (ICSD 280983).	20
Figura 1.2 – Representação esquemática da estrutura tipo perovskita cúbica centrada no sítio <i>A</i> , utilizada para o cálculo do fator de Goldsmichdt.	21
Figura 1.3 – Representação esquemática da estrutura tipo Aurivillius BLSF tetragonal (<i>I4/mmm</i>), do material $Bi_{4,5}Na_{0,5}Ti_4O_{15}$ com $m = 4$	23
Figura 1.4 – Perfis de difração de raios X em temperatura ambiente, para a diversos materiais com estrutura tipo Aurivillius.	24
Figura 1.5 – Representação esquemática de uma curva de histerese ferroelétrica (PvsE) de um material ferroelétrico típico.	26
Figura 1.6 – Diagrama esquemático da evolução da polarização elétrica e da permissividade real com a temperatura, apresentando os três tipos de transição de fase observados em materiais ferroelétricos e suas temperaturas características: (T_c) temperatura de Curie, (T_d) temperatura de depolarização, (T_{max}) temperatura de máxima permissividade dielétrica, (T_f) temperatura de <i>freezing</i> e (T_B) temperatura de Burns.	27
Figura 1.7 – Gráfico ilustrativo da dependência com a frequência e temperatura da parte real da permissividade dielétrica e o fator da perda dielétrica ($Tg(\delta)$) para: <i>a.</i> Ferroelétrico convencional e <i>b.</i> Ferroelétrico relaxor.	29
Figura 1.8 – Diagramas característicos do estado relaxor: <i>a.</i> Representação do modelo das nanoregiões polares (PNR) com simetria <i>P4bm</i> e <i>b.</i> Diferença entre o estado ferroelétrico e relaxor em uma curva de histerese ferroelétrica.	29
Figura 1.9 – Modelo estrutural bidimensional do estado antiferroelétrico para um cristal de $PbZrO_3$, com a respectiva cela unitária ortorrômbica indicada pela caixa vermelha.	30
Figura 1.10 – Curvas típicas de materiais AFE: <i>a.</i> Histerese antiferroelétrica e <i>b.</i> Corrente em função do campo elétrico aplicado.	31
Figura 1.11 – Representação esquemática de uma curva de histerese ferroelétrica (PvsE) para as diferentes cerâmicas dielétricas: <i>a.</i> $SrTiO_3$ paraelétrico, <i>b.</i> PLZST Antiferroelétrico, <i>c.</i> BNBK86 Relaxor e <i>d.</i> BNBK93 Ferroelétrico.	33

Figura 1.12–Diagrama composicional do sistema ternário BNBK com algumas composições estudadas que foram estudadas na literatura.	35
Figura 2.1 – Diagrama esquemático do modelo empregado para as medidas de impedância elétrica e seu circuito equivalente.	41
Figura 2.2 – Configuração do circuito Sawyer-Tower para medidas de histerese ferroelétrica: <i>a.</i> Diagrama esquemático, <i>b.</i> Circuito equivalente para o cálculo da polarização e o campo elétrico aplicado na amostra.	42
Figura 2.3 – Representação gráfica da configuração de flexão de três pontos empregadas nas medidas mecânicas.	44
Figura 3.1 – Perfis de difração de raios X na temperatura ambiente das cerâmicas <i>BNBK100x</i> . <i>a.</i> Os perfis foram indexados com base na simetria tetragonal <i>P4mm</i> entre 10° até 90°, <i>b.</i> Amplificação da região entre 39° até 48° para o estudo dos principais planos da fase tetragonal <i>P4mm</i> (002)/(200) e romboedral <i>R3c</i> (006)/(202), respectivamente.	47
Figura 3.2 – Micrografias MEV das superfícies obtidas no modo SEI, com os histogramas das distribuições do tamanho de grão das amostras: <i>a.</i> <i>BNBK82</i> , <i>b.</i> <i>BNBK86</i> e <i>c.</i> <i>BNBK88</i>	49
Figura 3.3 – Caracterizações mecânicas [1] e dielétricas como função da temperatura e em diferentes frequências, das cerâmicas <i>BNBK100x</i> : <i>a.</i> <i>BNBK82</i> , <i>b.</i> <i>BNBK86</i> e <i>c.</i> <i>BNBK88</i>	50
Figura 3.4 – Caracterização ferroelétrica das cerâmicas de <i>BNBK100x</i> em temperatura ambiente: <i>a.</i> Medida com o capo elétrico mantido, <i>b.</i> Medida com o campo elétrico pulsado e <i>c.</i> Resposta da polarização máxima em função do campo máximo aplicado.	54
Figura 3.5 – Resultados das medidas ferroelétricas como função da temperatura (25°C-150°C) para as composições em estudo do sistema <i>BNBK100x</i> a 100Hz: <i>a.</i> Curvas de histerese ferroelétrica, <i>b.</i> Curvas da densidade de corrente e <i>c.</i> Campos críticos E_a e E_f	57
Figura 3.6 – Resultados dos cálculos da densidade de energia para as cerâmicas <i>BNBK100x</i> como função da temperatura: <i>a.</i> Densidade de energia armazenada, <i>b.</i> Eficiência, <i>c.</i> Densidade de energia recuperável e <i>d.</i> Densidade de energia perdida.	59
Figura 3.7 – Perfis de difração de raios X na temperatura ambiente das cerâmicas calcinadas: <i>a.</i> <i>BNBK86Ta100α</i> <i>b.</i> <i>BNBK88Ta100α</i> . Os perfis foram indexados em relação a fase majoritária da composição pura, <i>P4mm</i> para o <i>BNBK86Ta100α</i> e <i>R3c</i> para o <i>BNBK88Ta100α</i> . O asterisco * indica a posição da reflexão da fase secundária obtida.	62

Figura 3.8 – Micrografias MEV no modo SEI (gráficos à esquerda) e BEI (gráficos à direita), junto com os histogramas das distribuições do tamanho do particulado das amostras calcinadas do sistema <i>BNBK86Ta100α</i> : <i>a.</i> $\alpha = 0$ <i>b.</i> $\alpha = 0,01$; <i>c.</i> $\alpha = 0,015$ e <i>d.</i> $\alpha = 0,02$	65
Figura 3.9 – Micrografias MEV no modo SEI (gráficos à esquerda) e BEI (gráficos à direita), junto com os histogramas das distribuições do tamanho do particulado das amostras calcinadas do sistema <i>BNBK88Ta100α</i> : <i>a.</i> $\alpha = 0$ <i>b.</i> $\alpha = 0,01$; <i>c.</i> $\alpha = 0,015$ e <i>d.</i> $\alpha = 0,02$	66
Figura 3.10 – Perfis de difração de raios X em temperatura ambiente, das cerâmicas <i>BNBK86Ta100α</i> sinterizadas a diferentes temperaturas: <i>a.</i> $\alpha = 0,01$ <i>b.</i> $\alpha = 0,015$; <i>c.</i> $\alpha = 0,02$	69
Figura 3.11 – Perfis de difração de raios X em temperatura ambiente, das cerâmicas <i>BNBK88Ta100α</i> sinterizadas em diferentes temperaturas: <i>a.</i> $\alpha = 0,01$ <i>b.</i> $\alpha = 0,015$; <i>c.</i> $\alpha = 0,02$	70
Figura 3.12 – Perfis de difração de raios X em temperatura ambiente, das cerâmicas sinterizadas a 1150°C: <i>a.</i> <i>BNBK86Ta100α</i> e <i>b.</i> <i>BNBK88Ta100α</i>	71
Figura 3.13 – Valores das densidades experimentais obtidas pelo método de Arquimedes nas cerâmicas de <i>BNBK86Ta100α</i> e <i>BNBK88Ta100α</i> : <i>a.</i> sinterizadas entre 1000°C até 1150°C e <i>b.</i> sinterizadas a 1150°C.	74
Figura 3.14 – Micrografias MEV nas superfícies das composições sinterizadas a 1150°C do sistema <i>BNBK86Ta100α</i> , no modo SEI (esquerda) e BEI (direita), com os histogramas das distribuições do tamanho do grão: <i>a.</i> $\alpha = 0$; <i>b.</i> $\alpha = 0,01$; <i>c.</i> $\alpha = 0,015$ e <i>d.</i> $\alpha = 0,02$	75
Figura 3.15 – Micrografias MEV nas superfícies das composições sinterizadas a 1150°C do sistema <i>BNBK88Ta100α</i> , no modo SEI (esquerda) e BEI (direita), com os histogramas das distribuições do tamanho do grão: <i>a.</i> $\alpha = 0$; <i>b.</i> $\alpha = 0,01$; <i>c.</i> $\alpha = 0,015$ e <i>d.</i> $\alpha = 0,02$	76
Figura 3.16 – Parte real da permissividade elétrica (ϵ') como função da temperatura, para a frequência de 1kHz, das composições <i>BNBK86Ta100α</i> e <i>BNBK88Ta100α</i> sinterizadas em diferentes temperaturas: <i>a.</i> $\alpha = 0,01$; <i>b.</i> $\alpha = 0,015$ e <i>c.</i> $\alpha = 0,02$	78
Figura 3.17 – Caracterizações mecânicas e dielétricas como função da temperatura e em diferentes frequências, das cerâmicas <i>BNBK86Ta100α</i> : <i>a.</i> $\alpha = 0$; <i>b.</i> $\alpha = 0,01$; <i>c.</i> $\alpha = 0,015$ e <i>d.</i> $\alpha = 0,02$	81
Figura 3.18 – Caracterizações mecânicas e dielétricas como função da temperatura e em diferentes frequências, das cerâmicas <i>BNBK88Ta100α</i> : <i>a.</i> $\alpha = 0$; <i>b.</i> $\alpha = 0,01$; <i>c.</i> $\alpha = 0,015$ e <i>d.</i> $\alpha = 0,02$	82

Figura 3.19–Resultados da parte real da permissividade dielétrica (ϵ') e perdas dielétricas ($Tg\delta$) como função da temperatura a 1kHz, para as diversas composições dos sistemas: <i>a. BNBK86Ta100α</i> e <i>b. BNBK88Ta100α</i> .	84
Figura 3.20–Caracterizações ferroelétricas em função da temperatura (25°C-150°C) para as diversas composições do sistema <i>BNBK86Ta100α</i> a 100Hz: <i>a. Curvas de histerese ferroelétrica (PvsE)</i> , <i>b. Curvas da densidade de corrente (JvsE)</i> e <i>c. Campos críticos E_a e E_f</i>	87
Figura 3.21–Caracterizações ferroelétricas em função da temperatura (25°C-150°C) para as diversas composições do sistema <i>BNBK88Ta100α</i> a 100Hz: <i>a. Curvas de histerese ferroelétrica (PvsE)</i> , <i>b. Curvas da densidade de corrente (JvsE)</i> e <i>c. Campos críticos E_a e E_f</i>	88
Figura 3.22–Resultados dos cálculos da densidade de energia para as cerâmicas <i>BNBK86Ta100α</i> e <i>BNBK88Ta100α</i> como função da temperatura: <i>a. Densidade de energia armazenada (W_{total})</i> , <i>b. Densidade de energia recuperável (W_{rec})</i> <i>c. Densidade de energia de perda (W_{perda})</i> e <i>e. Eficiência (η)</i>	92
Figura A.1 –Refinamento pelo método de Rietveld das medidas de DRX da composição BNBK82 em temperatura ambiente, usando a fase tetragonal P4mm (ICSD 98057). Na parte superior direita é apresentado os planos característicos da fase P4mm entre 39° até 47,5°	102
Figura A.2 –Refinamento pelo método de Rietveld das medidas de DRX da composição BNBK86 em temperatura ambiente, usando as fases tetragonal P4mm (ICSD 98057), P4bm (ICSD 189275), e a fase romboedral R3c (ICSD 280983). Na parte superior direita são apresentado os planos característicos das fases P4mm, P4bm e R3c entre 39° até 47,5°	103
Figura A.3 –Refinamento pelo método de Rietveld das medidas de DRX da composição BNBK88 em temperatura ambiente, usando as fases tetragonal P4mm (ICSD 98057), P4bm (ICSD 189275), e a fase romboedral R3c (ICSD 280983). Na parte superior direita são apresentado os planos característicos das fases P4mm, P4bm e R3c entre 39° até 47,5°	103
Figura B.1 –Resultados das medidas dielétricas em função da temperatura e em diferentes frequências e temperaturas de sinterização, em amostras não polarizadas dos sistemas: <i>a. BNBK86Ta1</i> e <i>b. BNBK88Ta1</i>	106
Figura B.2 –Resultados das medidas dielétricas em função da temperatura e em diferentes frequências e temperaturas de sinterização, em amostras não polarizadas dos sistemas: <i>a. BNBK86Ta1,5</i> e <i>b. BNBK88Ta1,5</i>	107
Figura B.3 –Resultados das medidas dielétricas em função da temperatura e em diferentes frequências e temperaturas de sinterização, em amostras não polarizadas dos sistemas: <i>a. BNBK86Ta2</i> e <i>b. BNBK88Ta2</i>	108

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 – Parâmetros composicionais (x , y e z) das amostras em estudo, do sistema $BNBK100x$ ($\alpha = 0$).	38
Tabela 2.2 – Nomenclatura utilizada para as amostras dopadas e suas respectivas quantidades de tântalo em mol.	38
Tabela 3.1 – Porcentagens das fases obtidas pelo método de Rietveld nas amostras $BNBK86$ e $BNBK88$ em temperatura ambiente	48
Tabela 3.2 – Densidades experimental e relativa das cerâmicas em estudo do sistema $BNBK100x$	48
Tabela 3.3 – Valores obtidos para o tamanho médio do grão em função do teor de tântalo, para as composições $BNBK86Ta100\alpha$ e $BNBK86Ta100\alpha$ sinterizadas em 1150°C	74
Tabela A.1 – Parâmetros obtidos do refinamento pelo método de Rietveld dos perfis de difração de raios X das composições $BNBK82$ e $BNBK86$	101
Tabela A.2 – Parâmetros obtidos pelo método de Rietveld do perfil de difração de raios X da composição $BNBK88$	102
Tabela A.3 – Resultados obtidos pelo método de Rietveld das posições atômicas (x , y , z), parâmetros térmicos (Uiso) e as ocupações na rede dos íons (Occ) para as composições $BNBK82$ e $BNBK86$ em temperatura ambiente, usando as fases tetragonal $P4mm$ (ICSD 98057), $P4bm$ (ICSD 189275), e a fase romboedral $R3c$ (ICSD 280983).	104
Tabela A.4 – Resultados obtidos pelo método de Rietveld das posições atômicas (x , y , z), parâmetros térmicos (Uiso) e as ocupações na rede dos íons (Occ) para a composição $BNBK88$ em temperatura ambiente, usando as fases tetragonal $P4mm$ (ICSD 98057), $P4bm$ (ICSD 189275), e a fase romboedral $R3c$ (ICSD 280983).	105

Lista de abreviaturas e siglas

AFE	Antiferroelétrico.
BEI	Interação de elétrons retro-espalhados.
BLSF	Bismuth layer-structured ferroelectric.
BNT	$Bi_{0,5}Na_{0,5}TiO_3$.
BKT	$Bi_{0,5}K_{0,5}TiO_3$.
BT	$BaTiO_3$.
BNBT	$Bi_{0,5}Na_{0,5}TiO_3 - BaTiO_3$.
BNT-BT	$Bi_{0,5}Na_{0,5}TiO_3 - BaTiO_3$.
BNBK	$Bi_{0,5}Na_{0,5}TiO_3 - Bi_{0,5}K_{0,5}TiO_3 - BaTiO_3$.
CFM	Contorno de fase morfotrópico.
DMA	Analisador dinâmico mecânico (<i>Dynamic Mechanical Analyzer</i>)
DF-UFSCar	Departamento de Física - Universidade Federal de São Carlos.
DRX	Difração de raios X.
FE	Ferroelétrico.
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database.
MPB	Morphotropic phase boundary.
MEV	Microscopia eletrônica de varredura.
PvsE	Polarização elétrica em função do campo elétrico externo aplicado.
PE	Paraelétrico.
PZT	$Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$, titanato zirconato de chumbo.
RE	Relaxor.
SEI	Interação de elétrons secundários.
SvsE	Deformação uniaxial em função do campo elétrico externo aplicado.

Lista de símbolos

E	Campo elétrico aplicado.
E_a	Campo elétrico crítico necessário para a transição da fase ferroelétrica para a fase antiferroelétrica.
E_c	Campo elétrico coercitivo.
E_f	Campo elétrico crítico necessário para a transição da fase antiferroelétrica para a fase ferroelétrica.
P	Polarização elétrica do sistema após aplicação de um campo E .
P_{Max}	Polarização elétrica máxima.
P_r	Polarização remanente.
P_{Sat}	Polarização elétrica de saturação.
T_c	Temperatura de Curie.
T_d	Temperatura de depolarização.
T_m	Temperatura de máxima permissividade.
T_{RE}	Temperatura que marca o final da dispersão dielétrica na região relaxora.
α	Quantidade em mol de tântalo

Conteúdo

	Página
INTRODUÇÃO	14
1 FUNDAMENTOS TEÓRICOS	19
1.1 A estrutura tipo perovskita	19
1.1.1 O fator de tolerância	21
1.1.2 Estrutura tipo Aurivillius	23
1.2 Ferroeletricidade	25
1.2.1 Transições de fase em materiais ferroelétricos	27
1.2.2 Comportamento Relaxor	28
1.2.3 Antiferroeletricidade	30
1.3 Densidade de energia e Eficiência	32
1.4 O sistema ternário baseado em $Bi_{0,5}Na_{0,5}TiO_3$	34
2 MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS	37
2.1 Preparação das amostras	37
2.2 Técnicas de caracterização	40
2.2.1 Difração de raios X (DRX)	40
2.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	40
2.2.3 Caracterização dielétrica por espectroscopia de impedância elétrica	40
2.2.4 Caracterização ferroelétrica	42
2.2.5 Espectroscopia Mecânica	43
3 RESULTADOS E DISCUSSÕES	46
3.1 O SISTEMA TERNÁRIO BNBK100x: a escolha das composições base	46
3.2 Otimização das condições do processamento das eletrocerâmicas de BNBK dopadas com tântalo	61
3.3 Influência da dopagem com tântalo nas propriedades elétricas, mecânicas e de armazenamento de energia em cerâmicas de BNBK	80
CONCLUSÕES	95
Sugestões para Trabalhos Futuros	99

	APÊNDICES	100
	APÊNDICE A – RESULTADOS DOS REFINAMENTOS PELO MÉ- TODO DE RIETVELD	101
	APÊNDICE B – MEDIDAS DIELÉTRICAS	106
	APÊNDICE C – ARTIGOS PUBLICADOS E PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS	109
C.1	Artigos Publicados em revistas indexadas	109
C.2	Resumos publicados em anais de congressos internacionais	109
	REFERÊNCIAS	110

Introdução

A demanda por materiais com alta capacidade de armazenamento de energia e alta eficiência, tem fomentado o crescimento nos estudos de materiais eletrocerâmicos, visando seu uso em diversas aplicações eletroeletrônicas como em veículos elétricos, tecnologia de potência pulsada, dispositivos microeletrônicos, entre outros [2–10]. Estes materiais estão divididos em quatro grupos principais, em relação à resposta da polarização elétrica em função do campo elétrico aplicado: *ferroelétricos* (**FE**), *antiferroelétricos* (**AFE**), *relaxores* (**RE**) e *paraelétricos* (**PE**) [11–17]. Entre estes, destacam-se os AFE, por apresentarem como principal característica, a presença de histerese ferroelétrica dupla na curva de polarização em função do campo elétrico aplicado [4]. Tal característica dos AFE tem sido muito procurada por propiciar uma maior capacidade de armazenamento de energia elétrica, alta eficiência, baixa perda dielétrica e idealmente ausência de polarização remanente e campo elétrico coercitivo, menores tempos de carga e descarga em aplicação como capacitores, e maior velocidade de carga, sendo que em algumas composições específicas, podendo operar em altas temperaturas sem perda da sua funcionalidade [3, 6, 13, 14, 18]. Todas estas características fazem com que os materiais AFE sejam de grande interesse científico e tecnológico, visando aplicações como capacitores de alta densidade de energia armazenada [13].

Neste contexto, entre os materiais com comportamento AFE mais pesquisados e empregados, destacam-se os eletrocerâmicos baseados em chumbo, como por exemplo o $PbZrO_3$ (PZ), $(Pb, La)(Zr, Sn, Ti)O_3$ (PLZST), $Pb(Nb, Zr, Sn, Ti)O_3$ (PNZST), $Pb(Zr, Sn, Ti)O_3$ (PZST) e $(Pb, La)ZrO_3$ (PLZ), que possuem altas densidades de energia armazenada a temperatura ambiente [11, 19–23]. Tais materiais apresentam melhorias em suas propriedades quando são modificados quimicamente pela adição de outros elementos, como o Sn , Y , Nb , Ba , La , Zr entre outros [7–9, 11, 15, 22, 24–27]. Estas modificações têm propiciado uma diminuição da temperatura de depolarização T_d , na qual segundo a literatura nos sistemas baseados em $Bi_{0,5}Na_{0,5}TiO_3$ (BNT) [3, 15, 19, 20], ocorre a transição entre os estados FE e AFE, permitindo a estabilização da fase AFE em temperaturas próximas do ambiente, e produzir uma redução considerável do campo elétrico coercitivo E_c e do campo elétrico crítico E_f , que promove a transição de fase induzida por campo entre os estados AFE e FE .

Entretanto, apesar das ótimas propriedades dos materiais eletrocerâmicos baseados em chumbo, a presença deste elemento tóxico em diversos produtos eletroeletrônicos, e sua incorreta eliminação e descarte, fez com que vários países, incluindo o Brasil, adotassem diretrizes e normas que visam restrições para o uso e descarte de diversas substâncias perigosas presentes em equipamentos eletroeletrônicos [28–32]. A aplicação destas diretivas

pelo mercado de produção de equipamentos eletroeletrônicos, tem impulsionado significativamente as pesquisas científicas, visando o desenvolvimento de materiais eletrocerâmicos livres de chumbo, que possuam propriedades compatíveis com aquelas necessárias para seu uso em aplicações tecnológicas. Neste contexto, no estudo das propriedades de armazenamento de energia, as eletrocerâmicas livres de chumbo baseadas em niobato de sódio ($NaNbO_3$) [33], niobato de prata ($AgNbO_3$) [34, 35] e o titanato de bismuto e sódio ($Bi_{0,5}Na_{0,5}TiO_3$, BNT) [3, 31, 36, 37], têm se destacado como materiais promissores para tais aplicações.

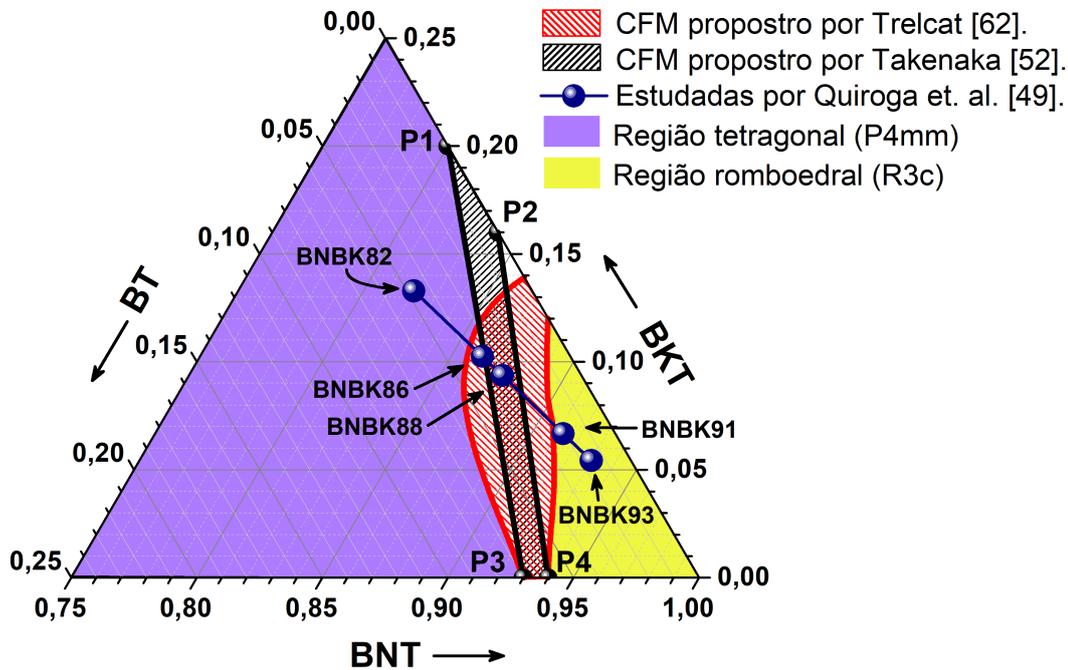
Na última década, as soluções sólidas binárias e ternárias baseadas no BNT tem atraído grande atenção da comunidade científica por mimetizar algumas características apresentadas pelo $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ (PZT), com destaque para a existência de um contorno de fase morfotrópico (CFM) em algumas composições [4, 5, 7, 8, 11, 22, 38–41]. O sistema binário baseado em BNT de maior relevância é aquele formado pela adição de titanato de bário $BaTiO_3$ (BT), $(1-x)BNT - xBT$, com um CFM reportado para composições entre 5% e 7% em mol de BT [42–44]. Em relação ao sistema ternário, a maior potencialidade para aplicações tecnológicas é a obtida pela adição de titanato de bismuto e potássio $Bi_{0,5}K_{0,5}TiO_3$ (BKT) ao sistema $BNT - BT$ [45–49], gerando o sistema $xBNT - yBKT - zBT$ (BNBK100x) [1, 10, 32, 50–65], o qual foi alvo deste trabalho.

O sistema ternário $xBNT - yBKT - zBT$ ou $BNBK100x$ é constituído por três materiais ferroelétricos, dois com simetria tetragonal $P4mm$ (BKT e BT) [12, 46, 48, 49, 66] e um com simetria romboedral $R3c$ (BNT) [36, 67–69]. Para certas composições deste sistema, tem sido reportada a existência de uma ampla região de CFM [54, 64], como ilustrado no diagrama de fase da figura 0.1. A presença do CFM em eletrocerâmicas de BNBK, tem sido de grande interesse científico nas pesquisas de materiais livres de chumbo, pois assim como ocorre para o PZT em composições no CFM, observa-se um grande incremento das propriedades dielétricas, piezoelétricas e eletromecânicas, pela coexistência entre as duas simetrias $P4mm$ e $R3c$, viabilizando sua utilização em diversas aplicações tecnológicas [4, 5, 32, 38, 39, 43, 70].

Recentemente, reportamos para as composições BNBK86 e BNBK88 (vide figura 0.1), a existência de uma terceira fase ferroelétrica tetragonal fracamente polar (P4bm) [52], caracterizada pela rotação dos octaedros de oxigênio ao longo do eixo c da estrutura tipo perovskita [3, 13, 68, 71–73]. Esta fase tem sido indicada na literatura como responsável pelo surgimento do comportamento antiferroelétrico (AFE) [42, 71, 73, 74], sendo que para um maior grau de desordem estrutural no material, tal fase também tem sido associada com o comportamento relaxor AFE [3, 42].

Nas eletrocerâmicas baseadas em bismuto que apresentam a fase P4bm, tem sido reportado uma significativa redução da polarização espontânea [71], curvas de histerese ferroelétricas com estreitamento da região central [3, 33] e a ocorrência de transições de

Figura 0.1 – Diagrama de fase ternário em temperatura ambiente para as soluções sólidas de BNT, BKT e BT, destacando-se as possíveis composições no CFM deste sistema.



Fonte: Adaptado de [1, 54, 64].

fase induzidas por campo elétrico entre a fase fracamente polar P4bm e fases ferroelétricas ($R3c/P4mm$) [3, 36, 43, 71].

Diferente do observado para os materiais relaxores típicos, como o $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PMN) e o $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ (SBN) [42], a resposta da permissividade dielétrica dos materiais baseados em BNT apresentam um comportamento peculiar, onde pode ser observado um pico de máxima permissividade dielétrica (T_m) que é difuso e fracamente dependente da frequência, ocorrendo em temperaturas superiores à região do comportamento relaxor exibido e sem estrita compatibilidade com as temperaturas de transições de fase estruturais [50, 51, 57–60, 75–77].

De acordo com a literatura [50, 51, 59, 60, 63, 78, 79], este comportamento peculiar tem sido relacionado com a presença de uma distribuição difusa de distorções estruturais locais em temperaturas ao redor de T_m . No entanto, como as temperaturas de depolarização nestes materiais são significativamente menores que aquelas onde se observa o máximo da permissividade dielétrica, não se deveria esperar que a contribuição de distorções estruturais locais fossem tão relevantes à resposta dielétrica (maiores que a resposta polar espontânea), sendo este comportamento ainda controverso. Diaz [80] propôs recentemente, que este comportamento anômalo na resposta dielétrica de materiais baseados em BNT está também relacionado à presença de polarização interfacial gerada pela mobilidade de vacâncias de oxigênio.

Atualmente têm sido estudadas diversas modificações químicas em eletrocerâmicas baseada em BNT visando o aprimoramento das propriedades de armazenamento de energia mediante a obtenção e estabilização da fase P4bm em temperaturas próximas à ambiente [68, 81–85]. Estudos realizados nos sistemas binários e ternários (BNBT, BNKT e BNBK) têm mostrado que a dopagem com elementos doadores e aceitadores, como *La*, *Li*, *Ta*, *Nb*, *Ca*, *Sr*, *Ce*, *Mg*, entre outros, propiciam a estabilização da fase AFE em temperaturas mais baixas, gerando um incremento das densidades de energia armazenada com valores na faixa de 0,70 - 1,5 J/cm^3 para materiais volumétricos [2, 3, 18, 20, 23, 68, 69, 74, 77, 81–93].

Entre os elementos dopantes, foi observada a influência da dopagem com tântalo (Ta^{5+}) nas propriedades das eletrocerâmicas baseadas em BNT. Esta dopagem tem sido pouco explorada, diferente do que ocorre para os sistemas livres de chumbo como o niobato de sódio e potássio (KNN) [94]. Alguns poucos estudos da influência da dopagem com Ta^{5+} em BNT se restringem aos sistemas binários BNT-BT [3, 83, 88] e BNT-BKT [74, 84, 95]. Estes estudos demonstraram que a dopagem com 2% em mol de Ta, induz melhorias significativas nas propriedades dielétricas e piezoelétricas do material apresentando um incremento na constante piezoelétrica, uma curva de histerese ferroelétrica típica do comportamento AFE, uma redução da temperatura de depolarização (T_d) e do pico de permissividade máxima, propiciando uma menor dependência da densidade de energia armazenada com a temperatura e uma maior deformação uniaxial em função do campo elétrico aplicado [3, 74, 83, 84, 88, 95]. Segundo estes resultados, o cátion de Ta^{5+} ocupa preferencialmente o sítio *B* da estrutura perovskita como íon doador, promovendo uma maior estabilização da fase AFE (*P4bm*) e da densidade de energia elétrica armazenada com o incremento de sua concentração [3, 74, 83, 85, 95].

Todas estas propriedades indicam que os materiais baseados em BNT dopados com Ta são muito promissores para aplicações como atuadores, transdutores, capacitores de alta potência e alta densidade de armazenamento de energia [3, 74, 87, 88]. Do ponto de vista científico, a influência da dopagem com o elemento Ta nas propriedades físicas das eletrocerâmicas de BNBK em composições na região do CFM é pouco estudada, sendo que a compreensão da fenomenologia envolvida, de seus mecanismos e do comportamento das propriedades intrínsecas exibidas em função da composição e para diferentes variáveis externas (temperatura, campo elétrico, resposta mecânica, etc) necessita ser melhor entendida.

Deste modo, visando a obtenção de um material eletrocerâmico livre de chumbo, com potencial para a substituição do PZT em algumas aplicações tecnológicas, nesta tese, serão apresentados os estudos de otimização das condições de processamento das eletrocerâmicas $BNBK86Ta100\alpha$ e $BNBK88Ta100\alpha$.

Através da análise conjunta das propriedades estruturais, morfológicas, dielétricas, mecânicas e ferroelétricas, foi realizada uma interpretação fenomenológica das propriedades

exibidas pelas diversas composições em estudo.

Adicionalmente, o efeito da dopagem com Ta sobre as propriedades de armazenamento de energia em função da temperatura foi estudado, com o intuito de avaliar o potencial destes materiais em aplicações como dispositivos de armazenamento de energia.

1 Fundamentos Teóricos

1.1 A estrutura tipo perovskita

O nome perovskita foi inicialmente empregado para descrever a estrutura cristalina do mineral titanato de cálcio, $CaTiO_3$ [96]. No entanto, essa designação foi estendida para o grupo de materiais que apresentam fórmula química ABX_3 [96–99].

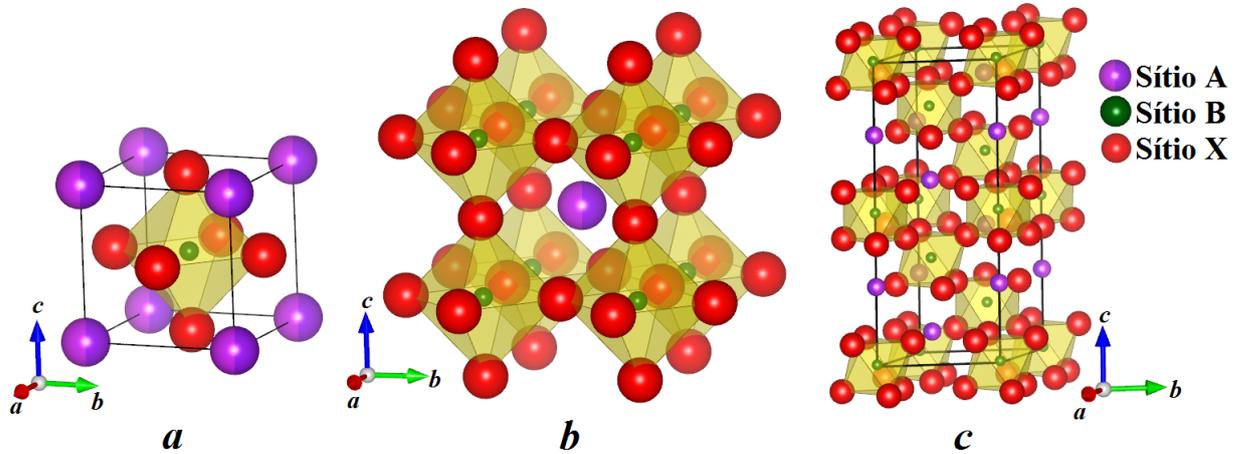
Na natureza, o mineral mais abundante com estrutura perovskita é a Brigmanita, ou silicato de ferro e magnésio, $(Fe, Mg)SiO_3$, do qual é feito o 93% da parte inferior do manto terrestre. Este material é estável em altas pressões e temperaturas, e só pode ser encontrado em profundidades entre 660km a 2700km [100].

Atualmente, materiais com estrutura do tipo perovskita são comumente sintetizadas em diversos laboratórios, sendo tal estrutura encontrada em uma grande variedade de cerâmicas funcionais que desempenham um importante papel na indústria eletroeletrônica por apresentarem diversas propriedades como ferroeletricidade, piezoeletricidade, piroeletricidade, magneto-resistência colossal, comportamento óptico não linear, entre outras [101–103].

A estrutura perovskita ideal possui simetria cristalina cúbica sendo os sítios A e B ocupados por cátions e o sítio X ocupado por ânions de oxigênio, flúor, cloro ou enxofre [94, 102–104]. Geralmente, os cátions dos sítios A possuem um raio iônico similar aos ânions do sítios X e juntos, apresentam uma estrutura cúbica de face centrada, onde os cátions dos sítios B, estão localizados no centro do octaedro formado pelos ânions do sítio X como é apresentado na figura 1.1a [38, 101, 103, 105]. Outra forma de representar esta estrutura é centrando a cela unitária no sítio B, deixando assim, os octaedros de oxigênio (ou de outro ânion) nos vértices e o sítio A no centro da cela unitária como é apresentado na figura 1.1b.

Os óxidos com estrutura tipo perovskita (ABO_3), no estado natural, apresentam uma estrutura iônica eletricamente neutra. Esta condição faz que a soma da carga catiônica dos sítios A e B seja +6, o que gera um grande número de possíveis combinações dos cátions destes sítios, que possam obter a condição de carga necessária para a neutralidade da estrutura perovskita. Por exemplo, para uma combinação 3-3, onde os íons dos sítios A e B apresentam valência +3, podem ser encontradas estruturas com cátions nos sítios A como o Bi^{3+} ou lantânidos (La^{3+} , Nd^{3+} , Pr^{3+}) e no sítio B poderiam estar o Al^{3+} , Sc^{3+} , Ti^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Fe^{3+} e Co^{3+} , gerando diversos sistemas como o $BiFeO_3$, $LaAlO_3$ e $LaCoO_3$ [99, 103, 107].

Figura 1.1 – Representação esquemática da estrutura tipo perovskita: *a*. Perovskita ideal centrada no sítio A, *b*. Perovskita ideal centrada no sítio B e *c*. Perovskita complexa centrada no sítio B para o BNT com simetria $R3c$ (ICSD 280983).



Fonte: Adaptado de [96–98, 105, 106].

Para uma combinação 2-4, a perovskita $CaTiO_3$ é um exemplo típico. Nesta combinação, o cátion do sítio A pode também ser o Sr^{2+} , Ba^{2+} ou Pb^{2+} , e no sítio B encontra-se o grupo de íons tetravalentes tais como Ti^{4+} , Zr^{4+} , Hf^{4+} e o Sn^{4+} , sendo o $BaTiO_3$ e o $PbTiO_3$ os materiais ferroelétricos mais prominentes deste grupo [99, 103, 107]. Para as combinações 1-5 pode-se encontrar o $NaNbO_3$, $AgNbO_3$ e o $KTaO_3$. Finalmente, na combinação 0-6 conhecida por apresentar vacâncias no sítio A, está o ReO_3 , o qual é um excelente condutor eletrônico [103, 107].

Outras possíveis combinações são geradas quando é feita uma substituição dos íons originais da estrutura perovskita simples, ABX_3 , por mais de um tipo de espécies atômicas com o mesmo ou com diferentes estados de valência, formando as denominadas perovskitas complexas. Um exemplo deste tipo de materiais é o titanato de bismuto e sódio, $(Bi, Na)_{0,5}TiO_3$ (BNT), onde no sítio A da estrutura apresenta dois íons de diferente valência, o Bi^{3+} e o Na^+ [105].

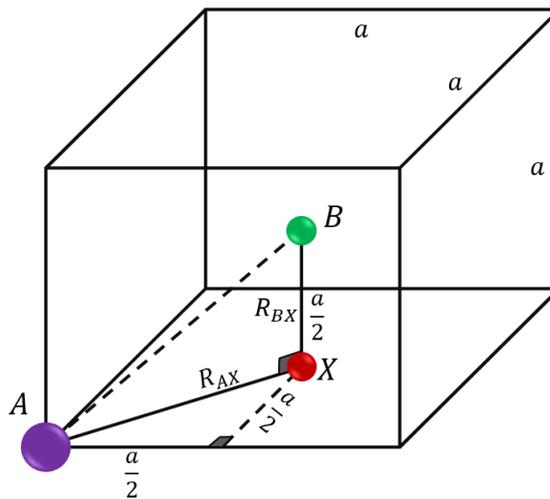
A cela unitária do BNT de simetria romboedral $R3c$ em temperatura ambiente, é representada esquematicamente pela figura 1.1c, onde os sítios A da estrutura são ocupados pelos cátions de Bi^{3+} e Na^+ , e os sítios B por Ti^{4+} , sendo possível observar um incremento dos parâmetros da cela unitária e do número de octaedros. Este tipo de substituição no sítio A é representado pela fórmula geral $(A'_x A''_{1-x})BX_3$ e quando tais substituições são feitas no sítio B é representado como $A(B'_x B''_{1-x})X_3$ [99, 102, 105, 107].

1.1.1 O fator de tolerância

O grande interesse pela compreensão dos parâmetros de estabilidade da estrutura tipo perovskita, levaram em 1926 ao mineralogista Victor Moritz Goldschmidt (1888-1947) a estabelecer seu fator de tolerância (t), sugerindo que este fator poderia ser usado para prever a probabilidade que um par de íons possam formar uma fase de estrutura perovskita estável [97, 99, 102, 103, 105, 107].

O cálculo do fator de Goldsmichdt foi baseado na consideração de que os íons são esferas cujo tamanho é caracterizado por seu raio iônico, e estes estão apenas em contato uns com os outros. Na figura 1.2 é apresentado a configuração geométrica dos sítios A, B e X da estrutura perovskita cúbica, centrada no sítio A, para o cálculo do fator de Goldsmichdt.

Figura 1.2 – Representação esquemática da estrutura tipo perovskita cúbica centrada no sítio A, utilizada para o cálculo do fator de Goldsmichdt.



Fonte: Autoria própria.

Desta figura pode-se observar que os comprimentos R_{AX} e R_{BX} são:

$$R_{AX} = r_A + r_X = \frac{\sqrt{2}}{2}a \quad (1.1)$$

$$R_{BX} = r_B + r_X = \frac{a}{2} \quad (1.2)$$

sendo a o comprimento da aresta da cela unitária cúbica e r_A , r_B e r_X os raios iônicos dos íons dos sítios A, B e X respectivamente. Fazendo a razão entre os comprimentos R_{AX} e R_{BX} obtemos que

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \quad (1.3)$$

onde t é definido como o fator de tolerância de Goldschmidt. De acordo com a expressão anterior, para que um material com estrutura tipo perovskita cúbica possa-se formar, o valor do fator de tolerância deve ser igual a 1 [12, 94, 99, 101–103, 107]. Para valores de $t > 1$, a distância de ligação entre os sítios X-B-X não consegue ser otimizada, devido ao fato que os raios dos íons no sítio A possuem tamanho comparáveis com os íons de oxigênio, deformando a estrutura e gerando estruturas hexagonais com os octaedros de oxigênio compartilhando as faces, como no caso do $BaNiO_3$ [99, 103, 107]. Para materiais que apresentam $t \approx 1$, a consideração geométrica favorece uma distorção tetragonal, onde os íons do sítio B ficam com suficiente espaço para se deslocar do centro de simetria, originando o caráter piezoelétrico em alguns materiais como no caso do titanato de bário $BaTiO_3$ [103]. Para valores de $t < 1$, são favorecidas as configurações de baixa simetria como as estruturas romboédricas e ortorrômbricas [99]. Esta configuração deforma a estrutura perovskita e reduz o número de coordenação do sítio A. Quando $0,9 < t < 1$, a distorção da rede resulta em uma simetria preferencialmente romboedral, no qual as simetrias $R3c$, $R\bar{3}c$ ou $R3m$ podem ser geradas [99, 103, 107].

Para valores do fator de tolerância entre 0,75 até 0,9 uma estrutura cristalina ortorrômbrica é esperada no material. Se os cátions do sítios A e B tivessem raios iônicos semelhantes ($t < 0,75$), estruturas com fatores de empacotamento maiores serão favorecidas, como por exemplo a estrutura tipo ilmenita como o $FeTiO_3$ utilizado na produção do TiO_2 [99, 103, 107]. Porém, apesar que o fator de tolerância possa ser usado para estimar a simetria cristalina de um material, ele não é suficientemente preciso para tal finalidade, sendo necessário empregar técnicas experimentais de caracterizações estrutural para a correta identificação da estrutura cristalina do material de interesse [103].

O conceito do fator de tolerância pode ser estendido para as perovskitas complexas, usando o valor médio do raio iônico ou os comprimentos das ligações [99]. Como, por exemplo:

$$t = \frac{xr_{A'} + (1-x)r_{A''} + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \quad (1.4)$$

no caso da perovskita complexa $(A'_x A''_{1-x})BX_3$ e

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(xr_{B'} + (1-x)r_{B''} + r_X)} \quad (1.5)$$

para a perovskita tipo $A(B'_x B''_{1-x})X_3$

No caso particular de composições do sistema BNBK, os valores obtidos para o fator de tolerância são: 0,981 para BNBK82; 0,971 para BNBK86 e 0,973 para BNBK88, sendo esperadas estruturas perovskitas com simetrias romboedrais e/ou tetragonais.

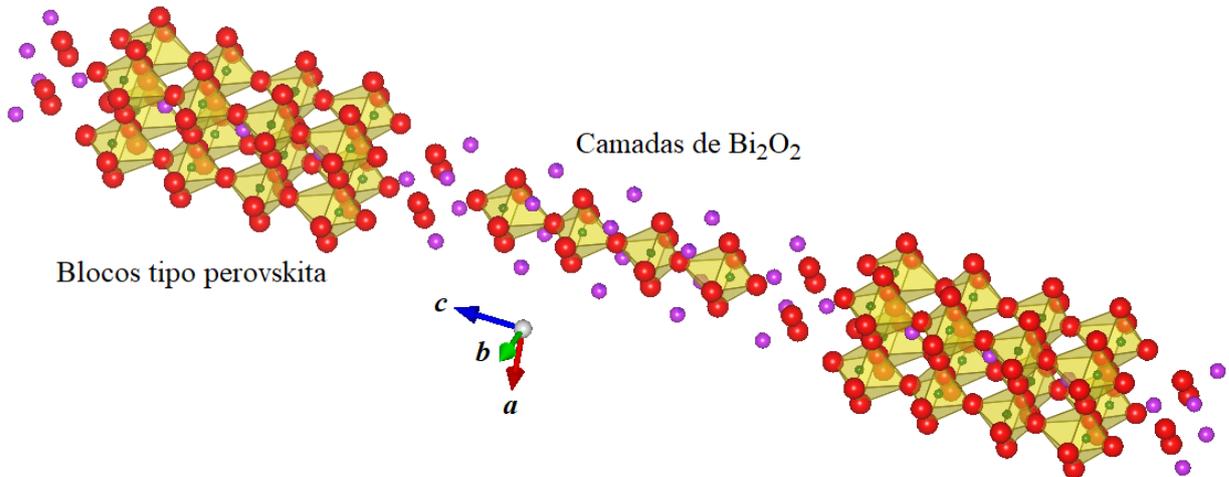
1.1.2 Estrutura tipo Aurivillius

As eletrocerâmicas ferroelétricas com estrutura tipo Aurivillius foram inicialmente reportadas por Aurivillius em 1949 [108, 109]. Estas estruturas estão configuradas de forma alternada ao longo do eixo c , entre camadas de blocos com estrutura perovskita seguido por camadas de óxido de bismuto, como é apresentado na figura 1.3 [42, 94, 99]. A fórmula geral deste tipo de materiais é expressa como

$$(Bi_2O_2)^{2+}[A_{m-1}B_mO_{3m+1}]^{2-} \quad (1.6)$$

onde A são íons monovalentes, divalentes ou trivalentes ou uma combinação deles, como por exemplo os íons de Na^+ , K^+ , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Pb^{2+} e o Bi^{3+} , que apresentam um número de coordenação 12, enquanto que B são os elementos de transição com número de coordenação 6 e m é uma constante que representa o número de octaedros (BO_6) organizados ao longo da direção perpendicular às camadas de bismuto e usualmente está na faixa de 1 a 5 [94, 108–114].

Figura 1.3 – Representação esquemática da estrutura tipo Aurivillius BLSF tetragonal ($I4/mmm$), do material $Bi_{4,5}Na_{0,5}Ti_4O_{15}$ com $m = 4$.



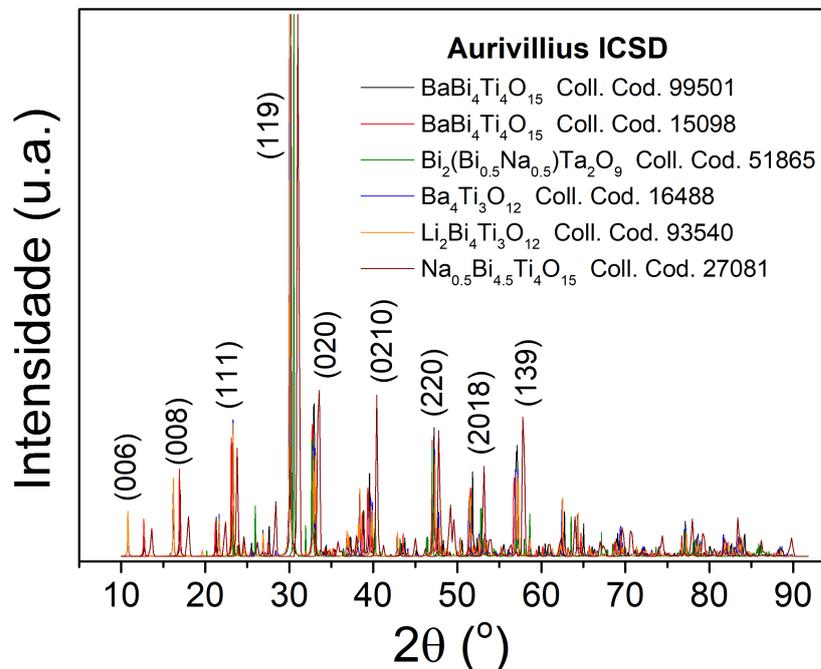
Fonte: Adaptado de (ICSD 27081).

Uma variação da estrutura Aurivillius é denominada como BLSF (*Bismuth layer-structured ferroelectric*), a qual é usualmente encontrada em diversos materiais piezoelétricos [42, 110]. Esta estrutura é apresentada no diagrama esquemático da figura 1.3, para o sistema $Bi_{4,5}Na_{0,5}Ti_4O_{15}$ com $m = 4$ em temperatura ambiente. Entre os integrantes da família dos BLSF, encontram-se o $Bi_4Ti_{2,5}Fe_{0,25}Ta_{0,25}O_{12}$ (BFTT), $SrBi_2Nb_2O_9$ (SBN), $SrBi_2Ta_2O_9$ (SBT), $K_{0,5}Bi_{4,5}Ti_4O_{15}$ (KBT), $Bi_4Ti_3O_{12}$ (BiT), $Na_{0,5}Bi_{4,5}Ti_4O_{15}$ (NBT) e o $BaBi_4Ti_4O_{15}$ (BBT), os quais são muito usados em dispositivos piezoelétricos de alta

frequência e alta temperatura, assim como em memórias ferroelétricas não voláteis tipo FRAM [94, 109, 110, 112, 113].

De acordo com a literatura, materiais como o óxido $K_{0,5}Bi_{4,5}Ti_4O_{15}$ com estrutura Aurivillius BLSF tendem a apresentar baixos valores de densidade relativa, sendo que em alguns casos podem ser menores que 90% [110]. Já do ponto de vista da resposta ferroelétrica, também tem sido reportado elevados valores de campos elétricos coercitivo e máximo, associados à baixas polarizações remanente e de saturação [108], além de baixos valores de d_{33} e de permissividade dielétrica quando comparados com os sistemas cerâmicos de estrutura perovskita baseados em BNT [42, 108, 110, 113, 114]. Resultados representativos dos perfis de difração de raios X (DRX), em temperatura ambiente, para distintos óxidos com estrutura tipo Aurivillius são apresentados na figura 1.4. Neste gráfico pode-se observar, de acordo com as informações obtidas da base de dados *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD), estes óxidos com estrutura tipo Aurivillius (BLSF), formados por alguns dos elementos que compõem as eletrocerâmicas de BNBK, apresentam um pico de difração característico de maior intensidade referente à reflexão do plano (119) para ângulos da ordem de 30° , sendo as demais reflexões com intensidades menores que a metade do valor do pico principal.

Figura 1.4 – Perfis de difração de raios X em temperatura ambiente, para a diversos materiais com estrutura tipo Aurivillius.



Fonte: Adaptado do ICSD.

1.2 Ferroeletricidade

Os materiais dielétricos possuem a característica de armazenar carga elétrica devido à polarização dielétrica, que é definida como o dipolo elétrico induzido por unidade de volume [12, 97–99, 106]. Entre as 32 classes cristalinas que os materiais dielétricos podem se estabelecer estruturalmente, somente as 20 classes não centrossimétricas apresentam a característica da piezoeletricidade [12, 99]. Uma subclasse dos cristais piezoelétricos, que possuem polarização espontânea dependente da temperatura, é denominada de cristais piroelétricos, sendo que das 20 classes cristalinas piezoelétricas somente 10 são piroelétricos [12, 99].

Os materiais ferroelétricos são um subgrupo dos cristais piroelétricos que possuem como característica a presença de polarização espontânea em um certo intervalo de temperatura, que pode ser orientada entre duas ou mais distintas direções cristalográficas através da aplicação de um campo elétrico externo [4, 11, 12, 38, 115, 116]. Esta orientação da polarização espontânea também pode ser gerada em alguns materiais dielétricos quando são submetidos a uma tensão mecânica, sendo este tipo de materiais denominados de *piezoelétricos* [12].

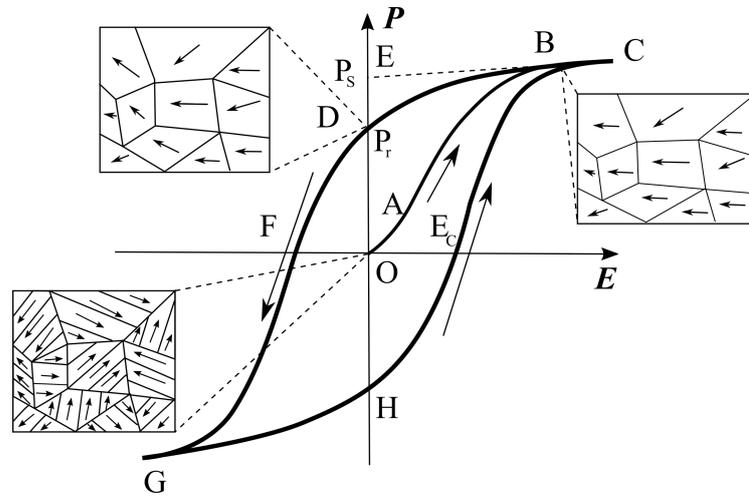
De modo geral, os ferroelétricos são basicamente constituídos por regiões denominadas de *domínios ferroelétricos*, onde os dipolos elétricos estão orientados em direções comuns, de tal forma que sob ação de um campo elétrico externo, estas regiões podem se alinhar incrementando a polarização total do sistema [12, 72, 73, 115, 116].

Um exemplo típico é o que ocorre com a cerâmica de $BaTiO_3$ em temperaturas inferiores à temperatura de Curie (T_c), que delimita a transição do estado polar para o não polar (paraelétrico). Nesta região o material apresenta uma estrutura cristalina distorcida, onde a posição de equilíbrio dos íons no sítio B da cela unitária é *não centrossimétrica*, propiciando que os centros de carga negativa e positiva no cristal não coincidam e sejam produzidos momentos de dipolos permanentes e reversíveis [12, 115].

Um comportamento típico exibido pelos materiais ferroelétricos é a dependência de sua polarização elétrica em função do campo elétrico externo aplicado, conhecido como ciclo de histerese ferroelétrica, similar ao apresentado no diagrama da Figura 1.5 [4, 71, 115, 116].

Para um material que inicialmente apresenta uma distribuição aleatória de seus domínios ferroelétricos (ponto O na figura 1.5), a aplicação de um campo elétrico externo (\mathbf{E}) faz com que seus dipolos elétricos comecem a alinhar-se (ponto A) até chegar à configuração onde todos os dipolos ficam orientados na mesma direção do campo elétrico externo (ponto B). No entanto, se o campo elétrico aplicado continua sendo incrementado e não se observa alteração significativa da polarização (\mathbf{P}), dizemos que o material alcançou sua polarização máxima (P_m) (ponto C). O prolongamento da linha EBC até o eixo da

Figura 1.5 – Representação esquemática de uma curva de histerese ferroelétrica (P vs E) de um material ferroelétrico típico.



Fonte: Adaptado de [4, 97, 106].

polarização, como ilustrado na figura 1.5, determina o valor da polarização de saturação P_S do material [12].

Após a saturação (ponto C), se o campo elétrico aplicado for invertido e variado, a polarização do material apresentará um valor não nulo quando o campo elétrico for novamente zero, o que indica que o material mantém um certo grau de ordenamento de seus dipolos na ausência do campo elétrico. Esta polarização é denominada de polarização remanente P_r do material (ponto D). Ao continuar com a aplicação do campo elétrico, deve-se obter um valor do campo elétrico onde o material apresente novamente uma polarização total nula (ponto F), sendo este valor do campo elétrico denominado como campo coercitivo E_c . Ao continuar incrementando o campo na direção oposta, os dipolos elétricos serão novamente deslocados e alinhados na direção do campo, atingindo a polarização máxima de saturação, mas agora com sinal oposto ($-P_m$) (ponto G). Quando o campo elétrico é novamente invertido e variado, a curva da histerese ferroelétrica é fechada, sendo este o comportamento típico de um material ferroelétrico. A área interna à curva de histerese ferroelétrica fornece informação relativa à energia dissipada e necessária para variar os momentos de dipolo do material de uma direção para outra [12].

No contexto deste trabalho, os óxidos ferroelétricos podem apresentar as seguintes estruturas cristalinas: perovskita, como o $BaTiO_3$ [12, 66, 117, 118], pirocloro, como o $Bi_2Ti_2O_7$ [119], tungstênio bronze, como $Pb_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ [115] e Aurivillius, como o $Na_{0,5}Bi_{4,5}Ti_4O_{15}$ e o $Bi_4Ti_3O_{12}$ [113, 120, 121]. Uma característica comum entre estas estruturas é a presença de íons de pequeno tamanho (raio iônico) com valência grande, como por exemplo o Ti^{4+} , Nb^{5+} e Ta^{5+} , os quais estão localizados em meio de octaedros de oxigênio e são ligados através de cadeias contínuas de oxigênio-metal-oxigênio, favorecendo

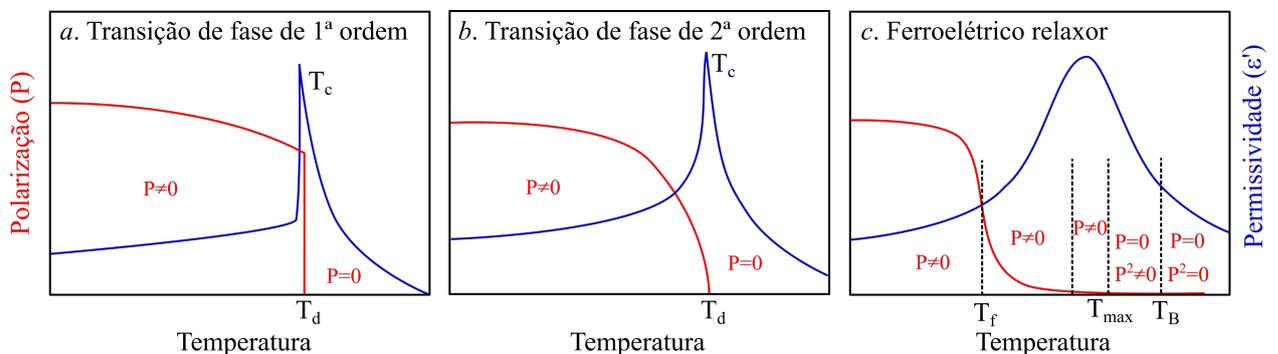
assim a ferroeletricidade destes materiais [108].

1.2.1 Transições de fase em materiais ferroelétricos

Com o incremento da temperatura, os materiais ferroelétricos apresentam uma mudança estrutural entre uma simetria polar de longo alcance (FE) para uma simetria centrossimétrica não polar (PE), ao atingir uma temperatura denominada de Curie (T_c). Esta mudança de simetria ou transição de fase estrutural pode ser classificada de primeira ordem, segunda ordem ou difusa, dependendo como o material se depolariza em função da temperatura [80, 115, 116].

Em alguns materiais, como o $BaTiO_3$, na temperatura T_c , a polarização espontânea (que é parâmetro de ordem da transição) decai a zero abruptamente e a curva da parte real da permissividade apresenta um incremento abrupto gerando um pico estreito, que é independente da frequência do campo elétrico aplicado nas caracterizações dielétricas, sendo este comportamento denominado como *transição de fase de primeira ordem* como é apresentado no diagrama esquemático da figura 1.6a. Por outro lado, quando a queda da polarização espontânea com o incremento da temperatura é contínua, e a parte real da permissividade apresenta um pico máximo alargado, seguido por uma mudança na simetria com o desaparecimento da polarização espontânea, esta transição de fase é considerada de segunda ordem ou contínua (vide fig 1.6b) [16, 42, 97, 106, 124].

Figura 1.6 – Diagrama esquemático da evolução da polarização elétrica e da permissividade real com a temperatura, apresentando os três tipos de transição de fase observados em materiais ferroelétricos e suas temperaturas características: (T_c) temperatura de Curie, (T_d) temperatura de depolarização, (T_{max}) temperatura de máxima permissividade dielétrica, (T_f) temperatura de *freezing* e (T_B) temperatura de Burns.



Fonte: Adaptado de [17, 42, 80, 115, 116].

Em materiais que apresentam transições de fase de primeira ou segunda ordem, as curvas do inverso da parte real da permissividade dielétrica em função da temperatura

seguem um comportamento linear desde altas temperaturas até T_c estabelecida pela lei de Curie-Weiss [97, 106]. Porém, para alguns materiais a lei de Curie-Weiss só se cumpre para temperaturas maiores que a temperatura de máxima permissividade (T_{max}), denominada de temperatura de Burns (T_B), sendo $T_{max} < T_B$ [16, 17, 42, 124].

Tais materiais nomeados como ferroelétricos relaxores, apresentam uma transição de fase difusa (vide fig 1.6c), caracterizada pela presença de um pico de máxima permissividade amplo que se estende em uma grande faixa de temperatura nas curvas da parte real da permissividade dielétrica sem a presença de quebra de simetria, e uma queda contínua da polarização espontânea que desaparece em temperaturas maiores a T_{max} . Este comportamento dos ferroelétricos relaxores está relacionado com flutuações composicionais em uma ampla faixa de temperaturas, devido à existência de regiões ferroelétricas (polares) e paraelétricas (não polares) as quais se tornam macrorregiões polares com a redução da temperatura [42, 124].

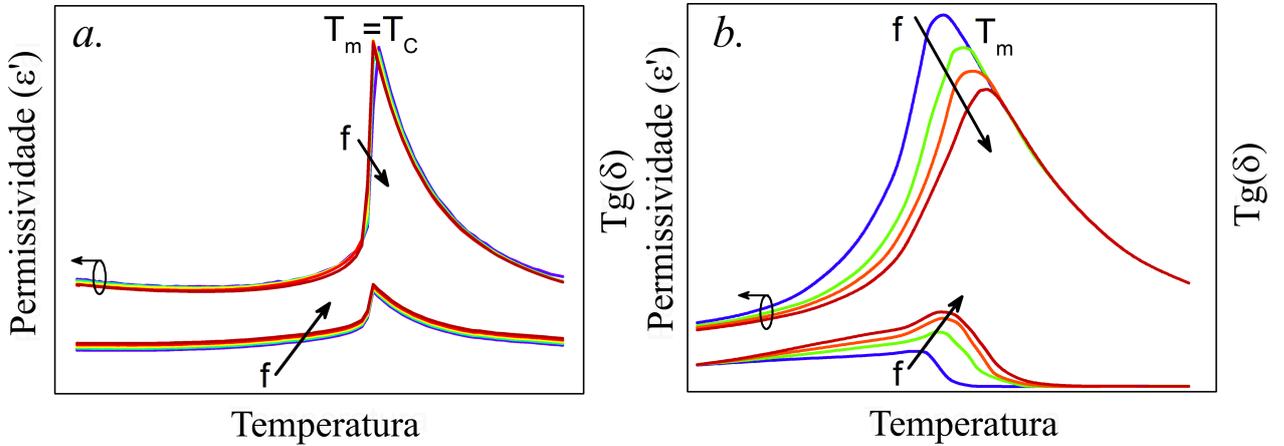
1.2.2 Comportamento Relaxor

O comportamento relaxor exibido por materiais ferroelétricos foi inicialmente estudado por Smolenski e Isupov em 1954, e desde então tem atraído o interesse da comunidade científica, devido à suas propriedades não usuais, como elevados valores da constante dielétrica e baixa ou desprezível histerese nas curvas de polarização e deformação em função do campo elétrico aplicado (P-SvsE) [4, 24, 97, 106].

As características físicas que mais acentuam as muitas peculiaridades dos materiais ferroelétricos relaxores em comparação a outros ferroelétricos convencionais, estão relacionadas com as propriedades dielétricas [16, 115, 116, 124]. De fato, pode ser observada uma anomalia na resposta da permissividade dielétrica em função da temperatura, a qual é caracterizada pela presença de um pico máximo relacionado a uma transição de fase difusa e que possui dependência com a frequência do campo elétrico aplicado, como é observado na figura 1.7. Este pico pode-se estender em uma grande faixa de temperatura em comparação com um ferroelétrico convencional (vide figura 1.7a.) e apresenta um deslocamento para altas temperaturas, seguido pela variação no valor da permissividade máxima (real o imaginária) ou na $Tg(\delta)$, com o incremento da frequência do campo elétrico aplicado (vide figura 1.7b.), caracterizando o efeito relaxante que dá o nome ao comportamento relaxor [4, 16, 24, 42, 71, 124].

A diferença dos ferroelétricos convencionais (vide figuras 1.6a e 1.7a), onde a temperatura de máxima permissividade dielétrica é denominada de temperatura de Curie ($T_c = T_m$) e é apresentada uma transição do estado polar (FE) para não polar (paraelétrico); Nos materiais ferroelétricos relaxores, esta temperatura de máxima permissividade não está relacionada com a presença de uma transição de fase estrutural, sendo associada à existência

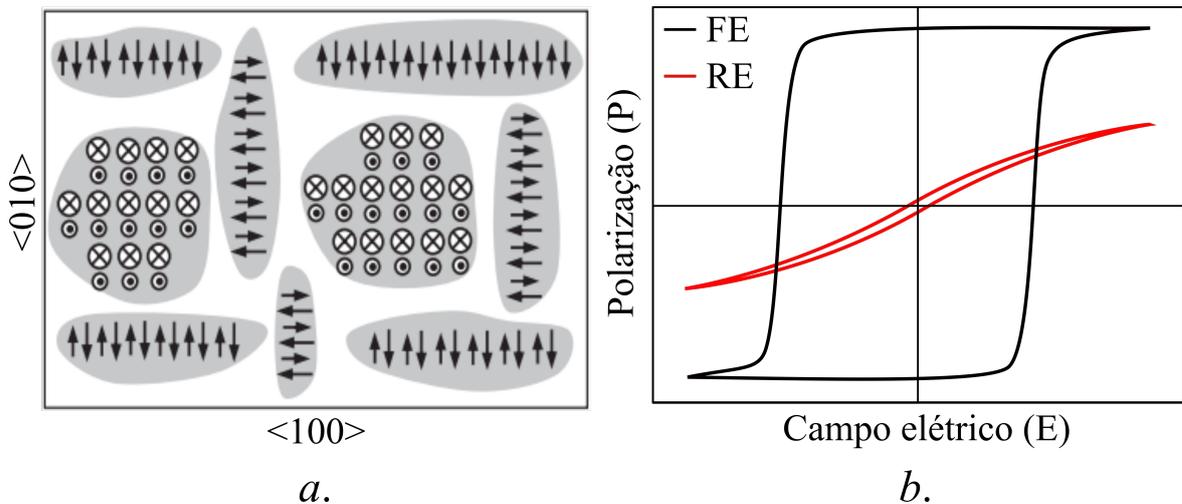
Figura 1.7 – Gráfico ilustrativo da dependência com a frequência e temperatura da parte real da permissividade dielétrica e o fator da perda dielétrica ($Tg(\delta)$) para: *a.* Ferroelétrico convencional e *b.* Ferroelétrico relaxor.



Fonte: *a.* Autoria própria e *b* Adaptado de [4, 16, 97, 106].

de uma estrutura parcialmente desordenada, com pequenos domínios ferroelétricos (menores a 20-50nm) de curto alcance que causam o fenômeno de dispersão elétrica perto da temperatura de transição de fase [17, 124]. Esta configuração considerada por diversos autores como a presença em escala local de nanoregiões polares (PNR, *polar nano-regions*) imersas em uma matriz com simetria macroscopicamente paraelétrica.

Figura 1.8 – Diagramas característicos do estado relaxor: *a.* Representação do modelo das nanoregiões polares (PNR) com simetria P4bm e *b.* Diferença entre o estado ferroelétrico e relaxor em uma curva de histerese ferroelétrica.



Fonte: Adaptado de *a.* [4, 16, 106, 124] e *b.* [71].

Para os sistemas baseados em BNT tem sido reportado na literatura (vide figura

1.8a), a coexistência de um ordenamento polar de curto alcance confinado em nanodomínios individuais dentro de uma rede com simetria cúbica não distorcida [42, 71].

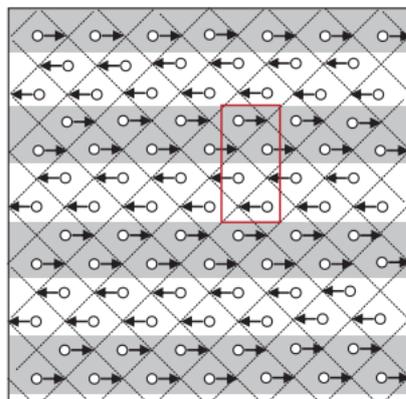
A existência destas nanoregiões polares nos materiais ferroelétricos relaxores foi confirmada por experimentos de difração de nêutrons em cristais de $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PMN), sendo observado na ausência de um campo elétrico externo, que os momentos de dipolos dos PNR estão aleatoriamente distribuídos [24, 42].

Outra característica importante dos materiais relaxores é a presença de uma curva de histerese ferroelétrica estreita denominada de *slim loop*, como apresentado na figura 1.8b [4]. Este comportamento é resultado do tamanho dos domínios ferroelétricos do material, permite obter uma rápida resposta ao campo elétrico externo aplicado, produzindo um comportamento não linear com baixa ou desprezível histerese na curva de PvsE [4]. No caso oposto, para os materiais com comportamento ferroelétrico convencional, os macrodomínios do material respondem mais lentamente ao campo elétrico externo aplicado, produzindo curvas de histerese ferroelétrica alargadas [4].

1.2.3 Antiferroeletricidade

O estado antiferroelétrico (AFE) de um material pode ser considerado como um estado, onde as cadeias de íons no cristal são espontaneamente polarizadas, mas com alinhamento das cadeias dos íons vizinhos polarizados em direções antiparalelas, deixando o material com polarização macroscópica nula [4, 13, 97, 122]. Um exemplo de um modelo estrutural do estado antiferroelétrico é apresentado na figura 1.9 para um cristal de zirconato de chumbo ($PbZrO_3$).

Figura 1.9 – Modelo estrutural bidimensional do estado antiferroelétrico para um cristal de $PbZrO_3$, com a respectiva cela unitária ortorrômbica indicada pela caixa vermelha.

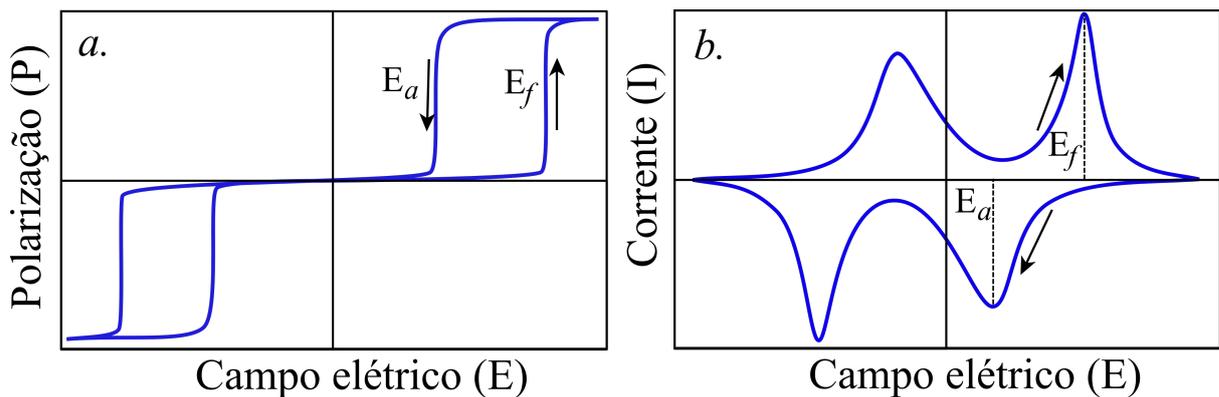


Fonte: Adaptado de [71].

A forma de caracterizar o comportamento antiferroelétrico de um material é através

da medida de polarização elétrica em função do campo elétrico externo aplicado (PvsE), que também é o método padrão para identificar a resposta ferroelétrica [3, 4, 13, 33, 34, 71]. Quando um campo elétrico é aplicado a um material antiferroelétrico, os dipolos antiparalelos são comutados na direção do campo, forçando-os a ficarem paralelos. Esta configuração corresponde a uma transição de fase induzida por campo elétrico entre as fases AFE para uma fase ferroelétrica metaestável [71]. O campo elétrico necessário para este tipo de transição é denominado de campo crítico E_f [3, 4, 13, 33, 34, 68, 123]. No entanto, se após a saturação do material, o campo elétrico externo aplicado for reduzido até um valor limite (E_a), será induzida uma transição de fase reversível entre os estados FE metaestável e AFE [4, 13, 68, 71, 97]. Como consequência deste comportamento, as curvas de polarização em função do campo elétrico externo aplicado para um material no estado AFE não apresentarão polarização remanente e campo coercitivo, sendo caracterizadas pela presença de uma histerese dupla como apresentada na Figura 1.10a.

Figura 1.10 – Curvas típicas de materiais AFE: *a.* Histerese antiferroelétrica e *b.* Corrente em função do campo elétrico aplicado.



Fonte: Adaptado de [4, 97].

Geralmente, os campos elétricos críticos E_a e E_f , são obtidos diretamente das curvas de histerese ferroelétrica PvsE. Entretanto, para a obtenção destes campos com maior exatidão, são empregadas as curvas de corrente elétrica (I) ou densidade de corrente (J) em função do campo elétrico aplicado (E), como é apresentada na Figura 1.10b. O cálculo para a obtenção dos dados da curva IvsE, é realizado por meio da equação [68, 123]

$$I = \frac{1}{A} \frac{dP}{dt} \quad (1.7)$$

onde t é a razão entre o número de ciclos e a frequência utilizada no experimento. Deste modo, os campos críticos do material podem ser obtidos diretamente dos valores máximos ou mínimos dos picos observados na curva de corrente [4]. Outro método para a obtenção

dos campos críticos é por meio da curva de permissividade dielétrica em função do campo elétrico, calculada da curva P vs E mediante a equação [33]

$$\varepsilon = \frac{dP}{dE} \quad (1.8)$$

sendo P a polarização do material e E o campo elétrico aplicado.

Outras características importantes reportadas para materiais com comportamento AFE são a presença de mudanças significativas nas dimensões da cela unitária e as variações nas propriedades óticas, geradas mediante a aplicação de um campo elétrico externo. Estas variações são muito importantes para diversas aplicações tecnológicas como transdutores de deslocamento digital, capacitores de alta densidade de armazenamento de energia, dispositivos de resfriamento eletrocalórico e monitores de tela plana [71].

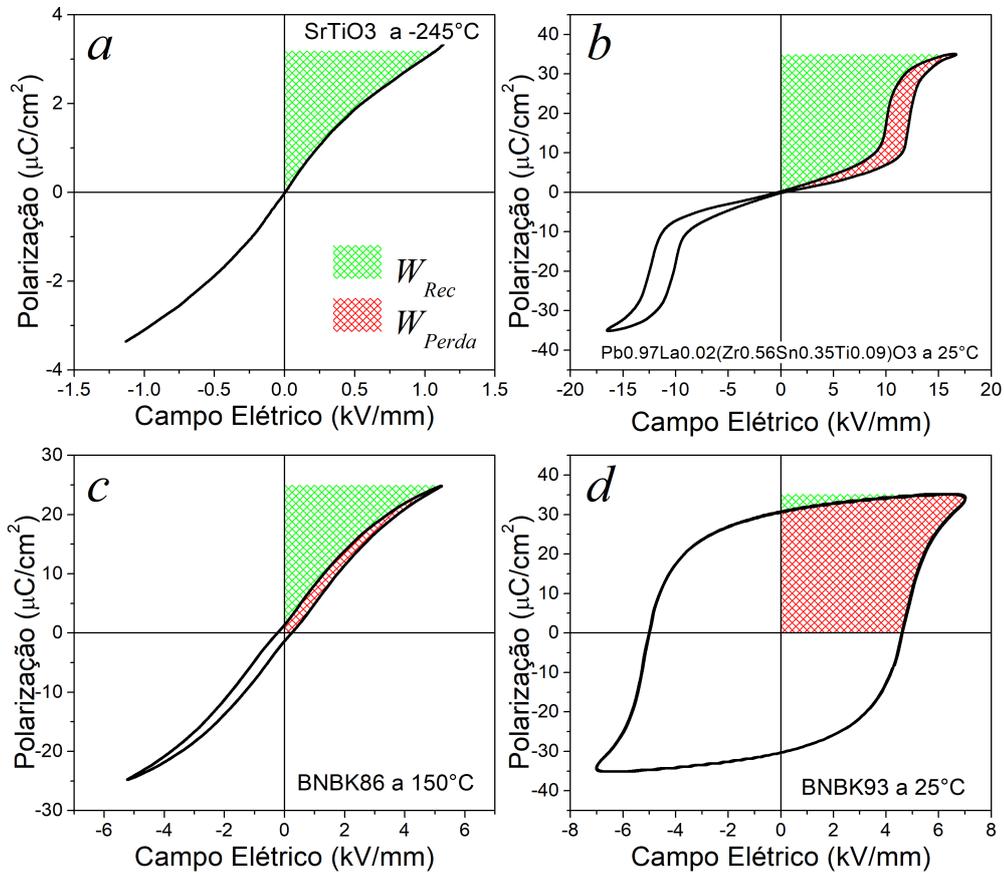
1.3 Densidade de energia e Eficiência

Atualmente tem sido observado um crescente interesse em materiais ferroelétricos, com resposta AFE e/ou comportamento relaxor, em razão da possibilidade de serem empregados em dispositivos que visam armazenamento de energia elétrica na forma de capacitores. Nestas aplicações, três quantidades físicas são figuras de mérito: a *constante dielétrica relativa*, a *eficiência de armazenamento de energia* e a *densidade de energia recuperável* [4].

Quando um material dielétrico é colocado entre as placas de um capacitor, o efeito desta inserção é aumentar a carga acumulada entre as placas, incrementando a capacitância do dispositivo e conseqüentemente sua capacidade de armazenamento de energia elétrica. Este incremento é proporcional ao valor da constante dielétrica relativa do material. No entanto, somente o valor da constante dielétrica relativa não é suficiente para que um dado material possa ser empregado em um capacitor, pois também se torna necessária a análise da densidade de energia que este material propicia ao dispositivo, além da eficiência no armazenamento e liberação cargas [11].

A análise da densidade de energia de um material dielétrico, depende da determinação das quantidades de energia recuperável e armazenada por unidade de volume. Tais valores podem ser calculados mediante a obtenção das áreas externa e total da curva de histerese ferroelétrica, por meio de integração numérica. Neste método, as densidades de energia armazenada (W), de perda (W_{Per}) e recuperável (W_{Rec}) são obtidas, conforme apresentado na Figura 1.11. Neste gráfico, as áreas coloridas representam a densidade de energia elétrica armazenada (verde+vermelho), a densidade de energia recuperável (verde) e a densidade de energia de perda (vermelho).

Figura 1.11 – Representação esquemática de uma curva de histerese ferroelétrica (PvsE) para as diferentes cerâmicas dielétricas: *a.* $SrTiO_3$ paraelétrico, *b.* PLZST Antiferroelétrico, *c.* BNBK86 Relaxor e *d.* BNBK93 Ferroelétrico.



Fonte: (a,b) Adaptados de [71, 125] e (c,d) Autoria própria.

Analicamente, a densidade de energia armazenada (W) e recuperável (W_{Rec}) de um material dielétrico, são dadas pelas seguintes expressões [11, 76, 126]:

$$W = \int_0^{P_{max}} E dP = W_{Rec} + W_{Per} \quad (1.9)$$

$$W_{Rec} = \int_{P_r}^{P_{max}} E dP \quad (1.10)$$

onde E é o campo elétrico aplicado, P a polarização, P_r e P_{max} as polarizações remanente e máxima observadas para a aplicação de um campo elétrico externo máximo E_{max} . Quando um campo elétrico externo é aplicado desde zero até um máximo valor (E_{max}) em um material dielétrico, a polarização no material é incrementada até um valor máximo (P_{max}), e a energia elétrica proporcionada ao sistema neste processo é armazenada mediante a acumulação de cargas elétricas no material (W). Esta energia é representada na Figura 1.11

pela região colorida. Durante o processo de descarga, parte da energia armazenada é então liberada (W_{Rec}). Isto significa que uma parte da energia armazenada é dissipada (W_{Per}) durante o processo de depolarização do material, devido à perda pela presença da histerese na curva PvsE. Tais características desejadas, associadas a uma estabilidade térmica deste processo, nos levaram a um estudo sistemático das potencialidades do armazenamento de energia do sistema ternário baseado em BNT , o $BNBK100x$.

Deste modo, a eficiência de armazenamento de energia (η) pode ser definida como:

$$\eta = \left(\frac{W_{rec}}{W} \right) \times 100\% \quad (1.11)$$

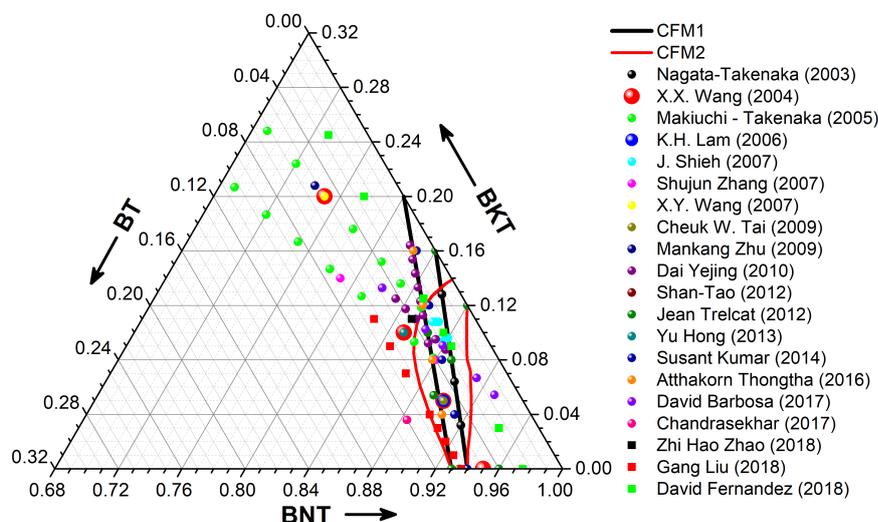
Com base nesta análise, pode-se observar que para incrementar a densidade de energia armazenada e a eficiência em um material, é necessário que exista uma grande diferença entre as polarizações remanente e máxima ($P_{max} - P_r \gg 0$), um campo elétrico de ruptura dielétrica elevado e baixos valores da densidade de energia de perda W_{per} .

1.4 O sistema ternário baseado em $Bi_{0,5}Na_{0,5}TiO_3$

O sistema ternário baseado em BNT , $xBi_{0,5}Na_{0,5}TiO_3 - yBi_{0,5}K_{0,5}TiO_3 - zBaTiO_3$, é conhecido na literatura por diversos nomes como $BNKB$ [59], $BNBK100x$ [51–54, 62, 127], $BNKBT$ [51, 128], $BNBK100a/100b/100c$ [60, 65], $xBNT - yBKT - zBT$ [64], e $BNT - BKT - BTx$ [1, 59, 61, 129]. Este sistema está constituído por três materiais ferroelétricos, dois com simetria tetragonal $P4mm$ (BKT e BT) e um material com simetria romboédrica $R3c$ (BNT), em temperatura ambiente. Para certas composições deste material, tem sido reportado na literatura [52, 53, 59, 60, 62, 64, 65, 76, 127–129] a presença de uma ampla região de contorno de fase morfotrópico (CFM, Morphotropic phase boundary-MPB), conforme apresentado nas Figuras 0.1 e 1.12, onde é obtida a coexistência das duas simetrias $P4mm$ e $R3c$ com um incremento das propriedades dielétricas e piezoelétricas nos materiais estudados.

A região do CFM para o sistema ternário $BNBK$ ainda é alvo de controvérsia na literatura, devido a que existem duas propostas em discussão, sobre os limites composicionais onde deve estar o CFM deste sistema. Uma primeira proposta mais aceita pela comunidade científica, foi feita por Takenaka e colaboradores em 2003 [62]. Eles indicaram que o CFM deve estar dentro da área gerada pelos quatro pontos P1(BNKT20), P2(BNKT16), P3(BNBT6) e P4(BNBT7), como foi apresentado na figura 0.1. Estes pontos, são composições que estão na região do CFM dos sistemas binários $BNT-BT$ e $BNT-BKT$, respectivamente. A segunda proposta do CFM para o sistema ternário $BNBK$,

Figura 1.12 – Diagrama composicional do sistema ternário BNBK com algumas composições estudadas que foram estudadas na literatura.



Fonte: Adaptado de [32, 50, 52, 54–56, 58–60, 62, 64, 65, 77, 91, 127, 130–134]

foi realizada em 2012 por Trelcat e colaboradores [64] mediante a aplicação do método de refinamento estrutural de Rietveld em perfis de difração de raios X em amostras cerâmicas de BNT-BT, BNT-BKT e BNBK, onde foi observado que o CFM deste sistema deve ser composicionalmente mais amplo e deslocado para menores valores de BNT, do que o CFM proposto por Takenaka. As duas regiões do CFM anteriormente citadas, são apresentadas na figura 0.1 da introdução, onde o CFM proposto por Takenaka é indicado pela região preta e o CFM proposto por Trelcat é indicado pela região vermelha.

Apesar das anteriores considerações para os limites dos CFM propostos na literatura, as diferentes variações estequiométricas geradas na produção das amostras e a falta de reprodutibilidade dos resultados entre os diversos autores, ainda é uma tarefa difícil a determinação dos limites do CFM deste sistema ternário.

A grande maioria dos estudos reportados na literatura para eletrocerâmicas de BNBK tem sido focados na região tetragonal como é observado na figura 1.12. Takenaka e colaboradores sugerem que este comportamento, está relacionado ao fato destes materiais exibirem um elevado valor para a constante piezoelétrica d_{33} e uma alta temperatura de depolarização T_d , fazendo que as composições nesta região, apresentem um potencial uso como dispositivos atuadores. Em contraste, a região de fase romboédrica do diagrama, tem sido pouco pesquisada por apresentar baixos d_{33} e T_d , sem levar em conta que nesta região o material apresenta um elevado fator de qualidade Q_m empregado para processos de alta potência [53].

Estudos realizados no sistema BNBK indicam que este material eletrocerâmico possui altas densidades (5,5 até 5,9 g/cm³) dependentes do tipo de simetria da composição

[52, 56, 59, 60, 130]. Silva e colaboradores [1, 52] reportaram a existência de uma fase de simetria tetragonal $P4bm$ em composições do BNBK na região do CFM, que tem sido associada com a estabilização do estado AFE neste material para temperaturas acima da ambiente. Outras características relevantes reportadas do sistema BNBK, são as elevadas propriedades piezoelétricas e eletromecânicas nas composições localizadas no CFM, com altos valores do coeficiente piezoelétrico d_{33} (200-573pm) [135], altas deformações unipolares e altas permissividades dielétricas relativas (500-1900) [1].

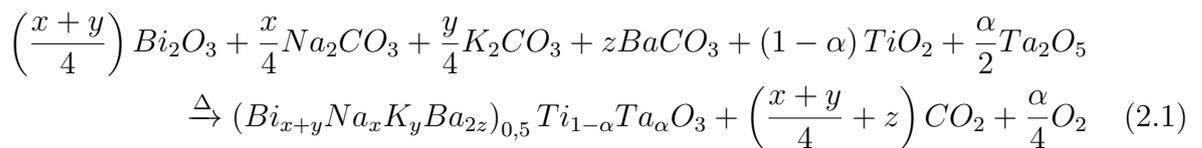
A existência do CFM neste sistema tem atraído a atenção da comunidade científica para o estudo em diversas aplicações como acelerômetros [57], atuadores [32, 130], capacitores [76] e sistemas microeletromecânicos [132]. Ruamporn e colaboradores [136, 137] reportaram um possível uso do sistema BNBK como um compósito tipo cimento portland-cerâmica BNBK com conectividade 1-3 e 0-3, devido à boa compatibilidade com a estrutura do concreto, facilidade de fabricação para formatos simples e complicados, baixo custo e livre de elementos tóxicos. Estas características permitem a aplicação em dispositivos para estruturas inteligentes, como sensores em campos de engenharia civil, avaliação não destrutiva das estruturas de concreto e monitoramento de saúde em tempo real. No entanto, a otimização das propriedades de armazenamento de energia através da adição de elementos dopantes em eletrocerâmicas de BNBK tem sido raramente realizada.

2 Materiais e Métodos Experimentais

2.1 Preparação das amostras

Para a obtenção dos materiais de interesse deste trabalho, foi empregado o método cerâmico convencional adotado por diversos autores na produção dos sistemas baseados em BNT [22,54,75,77,91,138]. Neste método, a síntese do material em pó ocorre no estado sólido durante a calcinação, sendo empregados óxidos e carbonatos como materiais de partida nas devidas proporções estequiométricas. Para a obtenção das amostras volumétricas, os pós sintetizados são compactados na geometria necessária para as caracterizações e os corpos verdes são então densificados por meio de sinterização convencional [3, 11, 87, 88, 95].

A rota de síntese por reação em estado sólido, foi realizada através da mistura dos seguintes óxidos e carbonatos: Bi_2O_3 (99,9%, AcrosOrganics), TiO_2 (99,8%, SigmaAldrich, rutilo), Ta_2O_5 (99,99%, AcrosOrganics), Na_2CO_3 (99,8%, AcrosOrganics), K_2CO_3 (99+%, AcrosOrganics) e $BaCO_3$ (99,8%, Alfa Aesar). As composições obtidas foram preparadas seguindo a relação estequiométrica estabelecida para cada composição em estudo, apresentada na equação 2.1. Para $\alpha = 0$, são obtidas as relações estequiométricas das amostras do sistema ternário BNBK sem adição de tântalo.



Nesta expressão foi considerado, segundo os resultados reportados na literatura [3, 74, 83, 84, 87–89, 95, 139–141], que a incorporação dos íons de Ta^{5+} afeta diretamente os sítios B da estrutura perovskita, assim como ocorre para outros dopantes, como Nb , Mo e W , em materiais baseados em *BNT* [142].

Com base nas análises das propriedades apresentadas pelas amostras puras ($\alpha = 0$), foram selecionadas as composições mais promissoras visando a otimização das propriedades de armazenamento de energia, e realizada a dopagem com diversos teores do elemento tântalo. Os valores para x , y e z das amostras do sistema ternário *BNBK*100x sem adição de dopantes, analisadas neste estudo para serem escolhidas como base para a dopagem, são apresentadas na tabela 2.1, enquanto que a nomenclatura adotada para as amostras escolhidas para serem dopadas com tântalo, em relação aos resultados apresentados no capítulo 3 (seção 3.1), são descritas na tabela 2.2.

Neste trabalho, a rota de obtenção de materiais eletrocerâmicos por reação de

Tabela 2.1 – Parâmetros composicionais (x , y e z) das amostras em estudo, do sistema $BNBK100x$ ($\alpha = 0$).

Amostra	x	y	z
BNBK82	0,8200	0,1329	0,0471
BNBK86	0,8625	0,1025	0,0350
BNBK88	0,8750	0,0936	0,0314

Fonte: Autoria própria.

Tabela 2.2 – Nomenclatura utilizada para as amostras dopadas e suas respectivas quantidades de tântalo em mol.

α (mol)	BNBK86Ta100 α	BNBK88Ta100 α
0,000	BNBK86Ta0,0	BNBK88Ta0,0
0,010	BNBK86Ta1,0	BNBK88Ta1,0
0,015	BNBK86Ta1,5	BNBK88Ta1,5
0,020	BNBK86Ta2,0	BNBK88Ta2,0

Fonte: Autoria própria.

estado sólido e densificação por sinterização convencional, consistiram na realização das seguintes etapas:

Etapa 1. Secagem–pesagem e mistura: Para minimizar a presença de umidade nos reagentes, os pós precursores foram colocados em uma estufa durante 24 horas a 150°C. Em seguida, os materiais ainda mornos foram pesados em relação aos cálculos estequiométricos estabelecidos na equação 2.1, referente a cada composição desejada. Neste ponto, foi adicionado um 2% em mol em excesso dos materiais voláteis (Bi_2O_3 , Na_2CO_3 e K_2CO_3), visando a compensação dos desvios composicionais oriundos da volatilização resultante do processamento [53, 59, 60, 120, 143]. Após a pesagem, para homogeneizar o tamanho dos reagentes, os pós foram misturados em um moinho de bolas durante 24h, empregando-se potes de polipropileno com cilindros de zirconia reforçada com ítria (YTZ) como peças de moagem e álcool isopropílico como meio líquido e inerte aos materiais precursores.

Etapa 2. Calcinação: Os pós misturados e secos foram calcinados a 850°C durante 3 horas, com taxas de aquecimento e resfriamento de 5°C/min. Nesta etapa, ocorreu a reação em estado sólido dos pós precursores, sendo o produto obtido o pó cerâmico desejado. Com o intuito de verificar a efetividade das condições de calcinação na formação do produto, foram realizadas caracterizações estruturais por difração de raios X ao final desta etapa.

Etapa 3. Moagem e Prensagem: Os pós obtidos na calcinação com a fase desejada já estabelecida, foram então moídos em um moinho de bolas, para uniformizar o

tamanho das partículas e obter pós altamente reativos ao incrementar o número de coordenação do particulado [11, 144–148]. A estes pós moídos e secos adicionou-se 3% em peso de polivinil butiral (PVB), previamente diluído em acetona como agente aglutinante. A conformação dos pós deu-se por meio da combinação de prensagem uniaxial (150MPa) e isostática (250MPa) nas diferentes geometrias de interesse (barras e discos).

Etapa 4. Sinterização: Os corpos cerâmicos verdes (conformados) foram colocados em cadinhos de alumina fechados com uma atmosfera rica na composição em sinterização, visando a minimização da volatilização dos elementos Bi, K e Na e a formação de um sólido denso e coerente. Durante o procedimento de sinterização convencional foi adotado um patamar inicial de 500°C por 1h com a finalidade de eliminar os residuais orgânicos relativos à utilização do agente aglutinante durante a conformação. Para as amostras dopadas, a sinterização foi realizada em quatro temperaturas diferentes (1150°C, 1100°C, 1050°C e 1000°C) durante duas horas. Estas temperaturas foram consideradas pelo fato que a dopagem com o tântalo poderia reduzir a temperatura ideal de sinterização, como ocorre em alguns materiais já previamente processados e reportados na literatura [3, 82, 84, 87, 95, 149]. Já para as composições sem dopante, *BNBK82*, *BNBK86* e *BNBK88* a sinterização foi realizada a 1150°C por 2 horas, seguindo o protocolo estudado pelo autor em sua dissertação de mestrado [1].

Para a realização das diferentes caracterizações desta tese, as amostras cerâmicas sinterizadas foram cortadas em uma cortadeira de precisão (Pace Technologies, PICO155) com disco diamantado, e suas superfícies foram desbastadas com lixamento/polimento mecânico de modo a obter-se as geometrias de disco (6,5mm×0,5mm) e barras (25mm×6,7mm×0,8mm) requeridas nos aparatos de medida. Com a finalidade de minimizar os efeitos de tensões internas residuais resultantes dos procedimentos de corte e polimentos superficiais, as amostras estudadas foram previamente tratadas termicamente em 650°C por 2h com uma taxa de aquecimento e resfriamento de 1°C/min.

Nas amostras cerâmicas foram realizadas medidas de densidade pelo método de Arquimedes, caracterização estrutural por difração de raios X (DRX) e caracterização morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV), todas em temperatura ambiente, visando analisar a influência da dopagem realizada no caráter morfológico, micro e macro estruturais das amostras de BNBK.

Para que a realização das caracterizações elétricas nas amostras de BNBK deste trabalho fosse possível, nas faces das amostras com formato de disco foram depositados por *sputtering* eletrodos de platina, utilizando-se de um equipamento desenvolvido pelos pesquisadores do grupo de Materiais Funcionais Avançados (MAFA) do DF-UFSCar.

Com o intuito de estudar o efeito da dopagem com tântalo em cerâmicas de

BNBK sobre as propriedades elétricas e mecânicas, foram realizadas medidas de histerese ferroelétrica, permissividade elétrica e de resposta mecânica (por análise dinâmico mecânico-DMA) em função da temperatura.

Todas as etapas de processamento e de caracterização deste trabalho, foram realizadas utilizando-se da infraestrutura disponível nas instalações dos laboratórios do grupo de Materiais Funcionais Avançados (MAFA) e de facilidades multiusuários pertencentes ao Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos (DF-UFSCar).

2.2 Técnicas de caracterização

2.2.1 Difração de raios X (DRX)

A difração de raios X foi empregada neste trabalho visando a análise e identificação (qualitativa) das fases cristalinas dos pós cerâmicos sintetizados (pós calcinados) e das amostras cerâmicas sinterizadas. Os perfis de difração de raios X foram obtidos utilizando-se do método de pó em um difratômetro universal LabX-XRD-6100 da Shimadzu, pertencente ao DF-UFSCar, com alvo de cobre ($\lambda = 1,54178nm$), tensão de 40kV e uma corrente de 30mA.

2.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi empregada neste trabalho com o intuito de fornecer os aspectos morfológicos (modo *secondary electron interaction* – SEI) e qualitativos composicionais (modo *back scattering electron interaction*- BEI) dos materiais por meio de imagens [1,150]. Para esta finalidade foi utilizado o equipamento JSM 5800 LV da JEOL, pertencente ao DF-UFSCar. Para a realização desta caracterização em amostras cerâmicas sinterizadas, houve a necessidade de preparação da superfície da amostra por meio de polimentos mecânicos de grau ótico seguido por ataque térmico em temperaturas próximas à de sinterização, por um curto intervalo de tempo, para que os grãos fossem revelados.

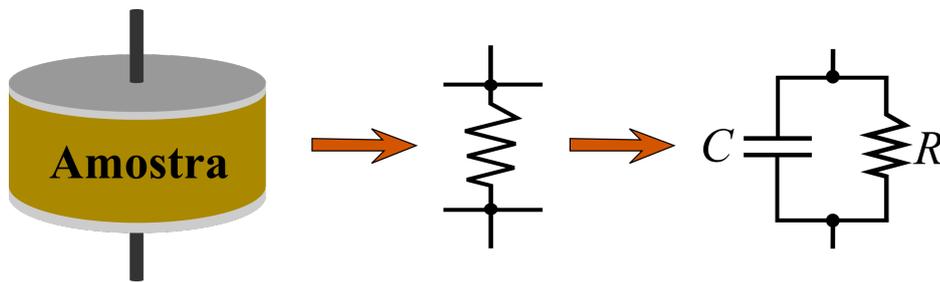
2.2.3 Caracterização dielétrica por espectroscopia de impedância elétrica

Nesta caracterização, a resposta da parte real e imaginária da permissividade dielétrica das amostras, foram estudadas em função da temperatura (30°C até 600°C) para diferentes frequências (100Hz até 1MHz). Estas medidas tem como objetivo a identificação das transições de fase e os mecanismos de relaxação exibidos pelos materiais em estudo.

O equipamento empregado nesta caracterização foi uma ponte LCR (modelo 7600 *Plus Precision LCR Meter* da IET) pertencente ao Grupo MAFA do DF-UFSCar.

O princípio físico desta técnica leva em consideração que a amostra e seus eletrodos metálicos formam um circuito elétrico RC em paralelo [41, 151], como o apresentado na figura 2.1, onde R é a **resistência da amostra** e C sua **capacitância geométrica**. Esta capacitância é dada pela expressão $C = \varepsilon_0 \frac{A}{l}$, sendo ε_0 a permissividade dielétrica do vácuo, l a espessura da amostra e A a área de contato entre os eletrodos e amostra.

Figura 2.1 – Diagrama esquemático do modelo empregado para as medidas de impedância elétrica e seu circuito equivalente.



Fonte: Adaptado de [1].

Utilizando a definição de admitância, $\mathbf{Y} = \mathbf{Z}^{-1}$, e os dados de impedância obtidos do equipamento, a susceptância ($B(\omega)$) e a condutância ($G(\omega)$) podem ser obtidas através das seguintes expressões:

$$G(\omega) = \frac{Z'(\omega)}{Z'(\omega)^2 + Z''(\omega)^2} \quad (2.2)$$

$$B(\omega) = -\frac{Z''(\omega)}{Z'(\omega)^2 + Z''(\omega)^2} \quad (2.3)$$

onde $Z'(\omega)$ é a resistência real, $Z''(\omega)$ neste caso será a reatância capacitiva e ω a frequência angular. Com estas duas expressões, 2.2 e 2.3, podem ser calculadas as partes real (ε'_r) e imaginária (ε''_r) da permissividade dielétrica complexa relativa em função de $B(\omega)$ e $G(\omega)$, de tal forma que

$$\varepsilon'_r(\omega) = \frac{B(\omega)}{\omega \varepsilon_0} \left(\frac{l}{A} \right) \quad (2.4)$$

$$\varepsilon''_r(\omega) = \frac{G(\omega)}{\omega \varepsilon_0} \left(\frac{l}{A} \right) \quad (2.5)$$

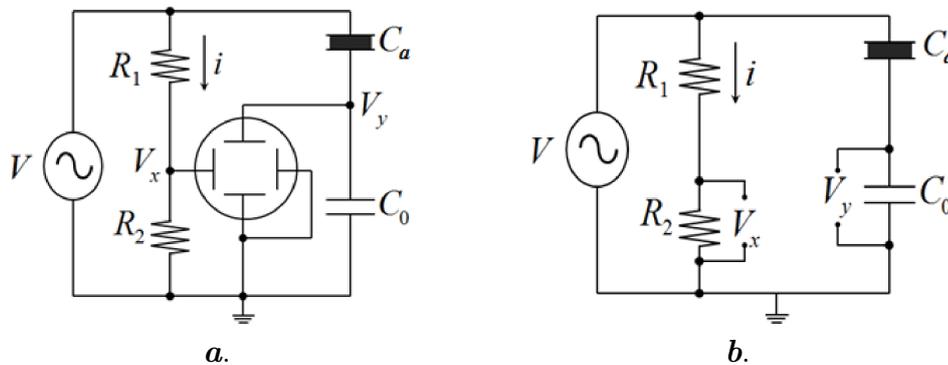
$$\text{Tan} \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (2.6)$$

podendo determinar assim, a resposta dielétrica do material em função da temperatura e frequência.

2.2.4 Caracterização ferroelétrica

A caracterização ferroelétrica consiste na medição da curva de polarização elétrica em função do campo elétrico aplicado, denominado como curva de histerese ferroelétrica para materiais que apresentam um estado polar, conforme descrito na seção 1.2 dos fundamentos teóricos. Este método de caracterização é realizado mediante a aplicação de uma tensão elétrica periódica (geralmente triangular ou senoidal) ao material, permitindo relacionar a carga elétrica armazenada com a tensão aplicada. Na Figura 2.2 é apresentada a configuração do circuito empregado para as medidas das curvas de histerese ferroelétrica, denominado de circuito Sawyer-Tower [12, 99, 151]. Nesta configuração, um capacitor de referência (C_0) é colocado em série com a amostra de capacitância (C_a), e a partir da medida de tensão (V_y) sobre o capacitor de referência, pode-se obter o valor da carga armazenada ou da polarização (P_a) da amostra relacionada pela equação 2.7.

Figura 2.2 – Configuração do circuito Sawyer-Tower para medidas de histerese ferroelétrica: *a.* Diagrama esquemático, *b.* Circuito equivalente para o cálculo da polarização e o campo elétrico aplicado na amostra.



Fonte: Adaptado de [12, 151]

$$P_a = \frac{C_0}{A} V_y \quad (2.7)$$

Por outro lado, o campo elétrico aplicado ao material pode ser determinado diretamente da tensão elétrica aplicada ao resistor R_2 do circuito descrito na Figura 2.2*b*, cujo valor é proporcional ao campo aplicado na amostra [12, 151] como é indicado pela expressão 2.8.

$$E_a = \frac{R_1}{R_2} \frac{V_x}{d} \quad (2.8)$$

A partir das curvas de histerese ferroelétrica pode ser analisada a resposta elétrica dos materiais em interesse e estudar a possível aplicabilidade destes como capacitores de alta densidade de armazenamento de energia. Nesta caracterização, para evitar a quebra dielétrica do ar devido aos altos campos elétricos aplicados nas amostras, é utilizado óleo de silicone como meio isolante de alta rigidez dielétrica. As medidas da histerese ferroelétrica são realizadas desde temperatura ambiente até 150°C, sendo o circuito Sawyer-Tower [12, 151] apresentado na figura 2.2a alimentado por um gerador de alta tensão (615-10-H-CE da TREK), acoplado a um gerador de sinais (33210A da Agilent) e a um osciloscópio (DPO2012B da Tektronix), pertencentes ao grupo MAFA do DF-UFSCar.

2.2.5 Espectroscopia Mecânica

As propriedades elásticas e anelásticas de materiais, podem ser estudadas através da técnica de espectroscopia mecânica [1, 116, 152–157], que pode ser definida como uma técnica de espectroscopia de absorção, onde ondas de tensão mecânica interagem com um sólido, resultando na absorção de energia mecânica conhecida como atrito interno (Q^{-1}), decorrente das interações da rede com os seus defeitos ou entre os defeitos no interior do sólido [116, 152, 155]. Tais informações são determinadas em função da temperatura e da frequência, sendo obtido o espectro de absorção de energia mecânica ou também denominado espectro anelástico. Nesta técnica espectroscópica, além da absorção de energia mecânica, também é simultaneamente obtido o módulo elástico de rigidez complexo (*stiffness*), ou seu recíproco, o módulo elástico de flexibilidade complexo (*compliance*), geralmente em função da temperatura e da frequência. Esta técnica é o análogo mecânico das técnicas de relaxação dielétrica e de suscetibilidade magnética AC [116, 152, 153, 153, 154, 156, 157].

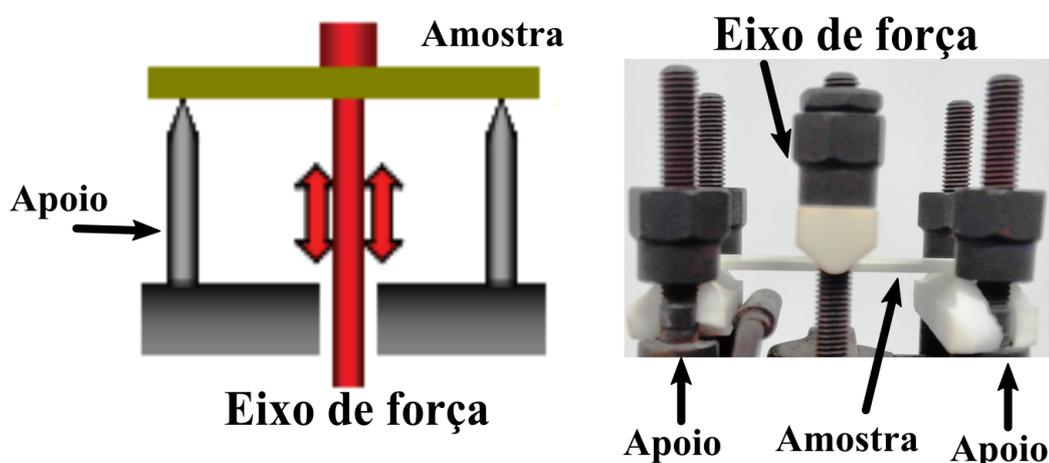
A espectroscopia mecânica aplicada ao estudo de eletrocerâmicas, tem se mostrado uma das poucas técnicas capaz de identificar transições de fase entre duas fases ferroelétricas diferentes, sendo que em muito dos casos a caracterização dielétrica não se mostra sensível a este tipo de transição [116]. 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 passíveis de identificação por meio de outras técnicas comumente empregadas ao estudo destes materiais [1, 116, 156, 157].

O atrito interno exibido pelo material, proporciona informação macroscópica sobre a energia perdida por ciclo devido ao comportamento anelástico [1, 116, 152, 155], e apresenta uma analogia direta entre o fator de perda ($tg\delta$) que pode ser obtido por meio da técnica de espectroscopia de impedância elétrica. Portanto, ao medir o atrito interno e o módulo de elasticidade do material em função da temperatura e frequência, pode-se obter informações sobre diversos processos dinâmicos, como transições de fases, processos de relaxação devido a defeitos, entre outros mecanismos [1, 116, 152, 153, 153–155, 157].

As caracterizações mecânicas deste trabalho foram obtidas através de um analisador dinâmico mecânico (DMA), o qual permite obter informação mecânica do material em função da temperatura, tempo, frequência, amplitude de tensão mecânica ou uma combinação de todos estes os parâmetros [116,155–157]. Este equipamento (DMA 8000 da PerkinElmer) pertencente a grupo de Materiais Funcionais Avançados do DF-UFSCar, opera em frequências entre 1mHz até 300Hz, numa faixa de temperatura desde -190°C até 600°C.

A configuração do equipamento DMA empregada nestas caracterizações foi o modo de flexão de três pontos (*three-point bending*), onde os extremos da amostra são apoiados, e na sua região central é aplicada uma tensão mecânica oscilante de baixa amplitude (dentro do regime elástico) por meio de um excitador electrodinâmico, como é apresentado na figura 2.3. Esta configuração é muito empregada em controle de qualidade e para medidas em amostras rígidas, como por exemplo em compostos cerâmicos e termoplásticos, em temperaturas abaixo da transição vítrea (T_g) e em processos de cura em termopares [116,155–157].

Figura 2.3 – Representação gráfica da configuração de flexão de três pontos empregadas nas medidas mecânicas.



Fonte: Adaptado de [155]

O princípio de funcionamento no modo dinâmico desta técnica, baseia-se na aplicação de uma tensão oscilatória, $\sigma(\omega)$, no regime elástico do material e na medição da resposta da deformação do material, $S(\omega)$, que são matematicamente descritas pela lei de Hooke [116,155–157]:

$$\sigma = MS \quad (2.9)$$

$$S = J\sigma \quad (2.10)$$

$$M = 1/J \quad (2.11)$$

sendo M o módulo elástico de rigidez e J o módulo elástico de flexibilidade. A resposta elástica dos sólidos reais já foi bem reportada por diversas referências na literatura [1, 116, 153–157], onde seu comportamento pode ser descrito pela lei de Hooke dependente do tempo. Deste modo, se uma tensão mecânica oscilante dentro o regime elástico é aplicada a um sólido, a resposta a este estímulo será também uma deformação oscilante, de mesma frequência da tensão mecânica e amplitude proporcional a esta, mas temporalmente defasada devido à transformação da energia mecânica em calor por processos internos. Matematicamente, para o caso da aplicação de uma tensão mecânica unidimensional, temos:

$$\sigma(\omega) = \sigma_0 e^{i\omega t} \quad (2.12)$$

$$S(\omega) = S_0 e^{i(\omega t - \phi)} = (S_1 - iS_2) e^{i\omega t} \quad (2.13)$$

onde σ_0 e S_0 são as amplitudes da tensão e da deformação, ϕ o ângulo de defasagem entre σ e S , S_1 é a amplitude da componente em fase com σ e S_2 é a amplitude da componente defasada 90° com σ . Dividindo a eq. 2.13 pela eq. 2.12 pode ser calculado o módulo elástico de flexibilidade complexo (*compliance*)

$$J(\omega) = \frac{S}{\sigma} = \frac{S_1}{\sigma_0} - i \frac{S_2}{\sigma_0} = J_1(\omega) - iJ_2(\omega) \quad (2.14)$$

onde $J_1(\omega)$ é denominado de módulo elástico de armazenamento, relacionado com o módulo de Young por um fator geométrico, e $J_2(\omega)$ é denominado de módulo elástico de perda. A razão entre estas duas componentes, permite calcular o atrito interno Q^{-1} que proporciona o valor da energia perdida devido ao comportamento anelástico do material, como é apresentado pela equação

$$Q^{-1} = \text{tg}(\phi) = \frac{J_2(\omega)}{J_1(\omega)} = \frac{S_2}{S_1} = \frac{M_2(\omega)}{M_1(\omega)} \quad (2.15)$$

sendo $M_1(\omega)$ e $M_2(\omega)$ as componentes do módulo elástico de rigidez complexo (*stiffness*) calculado na equação 2.11. Deste modo, por meio da caracterização do espectro anelástico das eletrocerâmicas em função da temperatura e para diferentes frequências, torna-se possível analisar diversas transições de fase estruturais exibidas pelo material, tendo em vista que as constantes elásticas são derivativos da energia livre de Gibbs do sistema [153, 157], além de mecanismos de relaxação que nem sempre são observáveis nas técnicas dielétricas [116, 156].

3 Resultados e Discussões

Neste capítulo serão apresentados e analisados os resultados obtidos nas diferentes caracterizações realizadas nas eletrocerâmicas de *BNBK100x* dopadas com tântalo. Para um melhor entendimento destes resultados, o capítulo será dividido em três seções: 1. O sistema ternário *BNBK100x*: a escolha de composições base, 2. Otimização das condições de processamento de eletrocerâmicas de *BNBK* dopadas com tântalo e 3. Influência da dopagem com tântalo nas propriedades elétricas, mecânicas e de armazenamento de energia em cerâmicas de *BNBK*.

Na primeira parte, serão revisitados os resultados de difração de raios X, refinamento pelo método de Rietveld, medidas de espectroscopia mecânica e as imagens superficiais feitas pelo MEV, que foram obtidos na dissertação de mestrado do autor [1,52], para as composições *BNBK82*, *BNBK86* e *BNBK88*, sintetizadas pelo método cerâmico convencional. Neste seção serão considerados os aspectos estruturais e elétricos em função da temperatura, juntamente com análises de densidade energia para a seleção das composições mais promissoras para serem dopadas com tântalo, visando o aprimoramento das propriedades de armazenamento de energia.

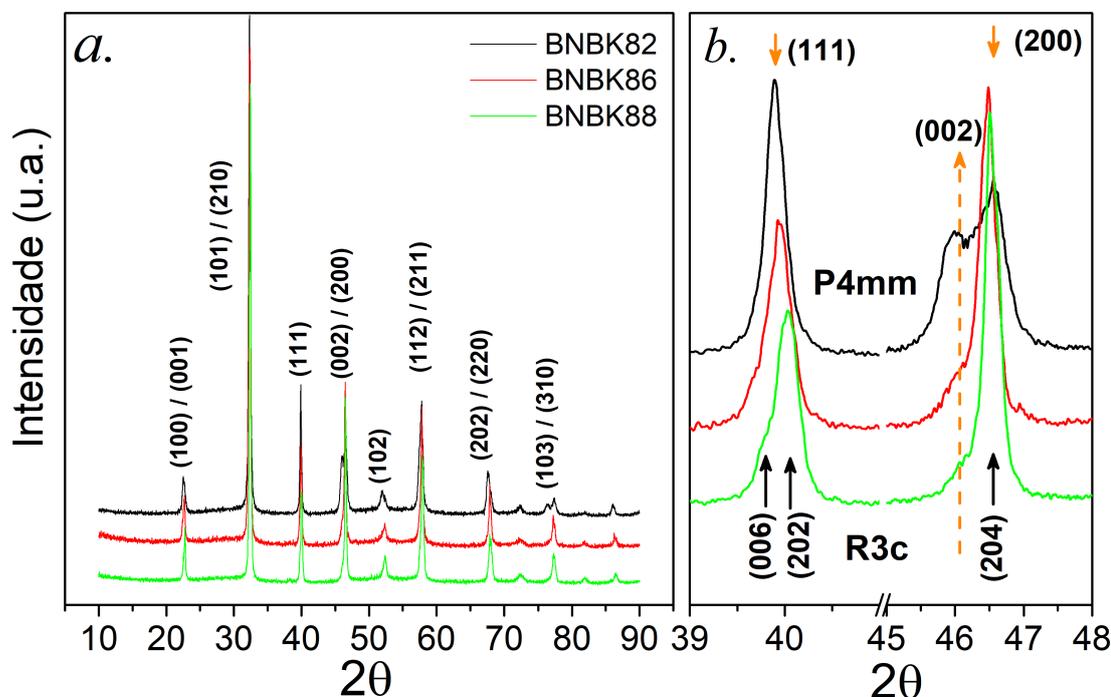
Na segunda seção serão apresentados e discutidos os resultados obtidos para as caracterizações morfológicas (MEV), estruturais (DRX), de densidade e de resposta dielétrica durante o estudo de otimização das condições de processamento em cerâmicas de *BNBK* dopadas com tântalo.

Finalmente na última seção, serão apresentados e discutidos a influência da dopagem com tântalo nas propriedades estruturais, dielétricas, ferroelétricas, mecânicas e de armazenamento de energia em cerâmicas de *BNBK100x*, sendo proposta uma sequência de evolução de fases com temperatura para as composições dopadas em estudo, e analisado as potencialidades das propriedades de armazenamento de energia visando a aplicação destes materiais em dispositivos capacitivos.

3.1 O SISTEMA TERNÁRIO BNBK100x: a escolha das composições base

Na Figura 3.1a. são apresentados os perfis de difração de raios X das composições *BNBK82*, *BNBK86* e *BNBK88* em análise. Neste gráfico pode-se observar que todas as composições apresentam uma estrutura do tipo perovskita ABO_3 , sem a presença de fases espúrias [32, 54, 64], indicando que os íons de Bi^{3+} , Na^+ , K^+ e Ba^{2+} foram totalmente incorporados no sítio A da rede cristalina do material. Segundo os resultados reportados na literatura [51, 52, 56], as estruturas tetragonais e romboedrais podem ser diferenciadas por

Figura 3.1 – Perfis de difração de raios X na temperatura ambiente das cerâmicas *BNBK100x*. *a.* Os perfis foram indexados com base na simetria tetragonal *P4mm* entre 10° até 90° , *b.* Amplificação da região entre 39° até 48° para o estudo dos principais planos da fase tetragonal *P4mm* (002)/(200) e romboedral *R3c* (006)/(202), respectivamente.



Fonte: Autoria própria.

três planos de difração característicos para 2θ entre 40° até $46,5^\circ$. Os planos (006) e (202) localizados em 2θ ao redor de 40° são característicos da fase romboedral *R3c*, enquanto o plano (111) é típico da fase tetragonal *P4mm*. Similarmente, os planos (002)/(200) e (204) em $46,5^\circ$ são característicos das fases tetragonal e romboédrica, respectivamente.

Na figura 3.1b. são apresentados os planos de difração das simetrias tetragonal *P4mm* e romboedral *R3c* para 2θ entre 39° até 48° em detalhe [51, 56]. Em todas as composições, pode ser observada a presença do plano tetragonal (002) o qual diminui com o incremento de x até atingir uma baixa intensidade na composição *BNBK88*. Estudos anteriores das composições *BNBK88* e *BNBK86* por meio do método de refinamento de Rietveld em temperatura ambiente (vide apêndice A.2 [52]), demonstraram que estas duas composições estão localizadas no CFM deste sistema ternário, com a coexistência de duas fases tetragonais (*P4bm* e *P4mm*) e uma romboedral (*R3c*), similar ao observado na figura 3.1b. Para a composição *BNBK82* pode ser observado a ausência do plano (006) da fase romboédrica *R3c*, o qual indica a existência somente de simetria tetragonal neste material.

Na tabela 3.1 são apresentados os resultados obtidos pelo método de Rietveld das porcentagens das fases para as composições em estudo em temperatura ambiente

[1, 52]. Pode-se observar que a composição *BNBK86* apresenta uma simetria tetragonal majoritária, o qual está estreitamente relacionada com a localização dentro do CFM desta composição, como é apresentado no diagrama ternário da figura 0.1.

Tabela 3.1 – Porcentagens das fases obtidas pelo método de Rietveld nas amostras *BNBK86* e *BNBK88* em temperatura ambiente

Composição	P4mm	P4bm	R3c
BNBK82	100%	-	-
BNBK86	21%	67%	12%
BNBK88	6%	19%	75%

Fonte: Adaptado de [52].

Os valores obtidos para as densidades experimentais pelo método de Arquimedes, juntamente com as densidades relativas calculadas a partir dos resultados prévios dos refinamentos pelo método de Rietveld [52] (vide apêndice A.1) das composições em análise, são apresentadas na tabela 3.2. Tais resultados mostram densidades relativas maiores que 95%, indicando a efetividade dos parâmetros de processamento empregados, tendo sido obtidas amostras cerâmicas de alta qualidade [56, 127].

Tabela 3.2 – Densidades experimental e relativa das cerâmicas em estudo do sistema *BNBK100x*.

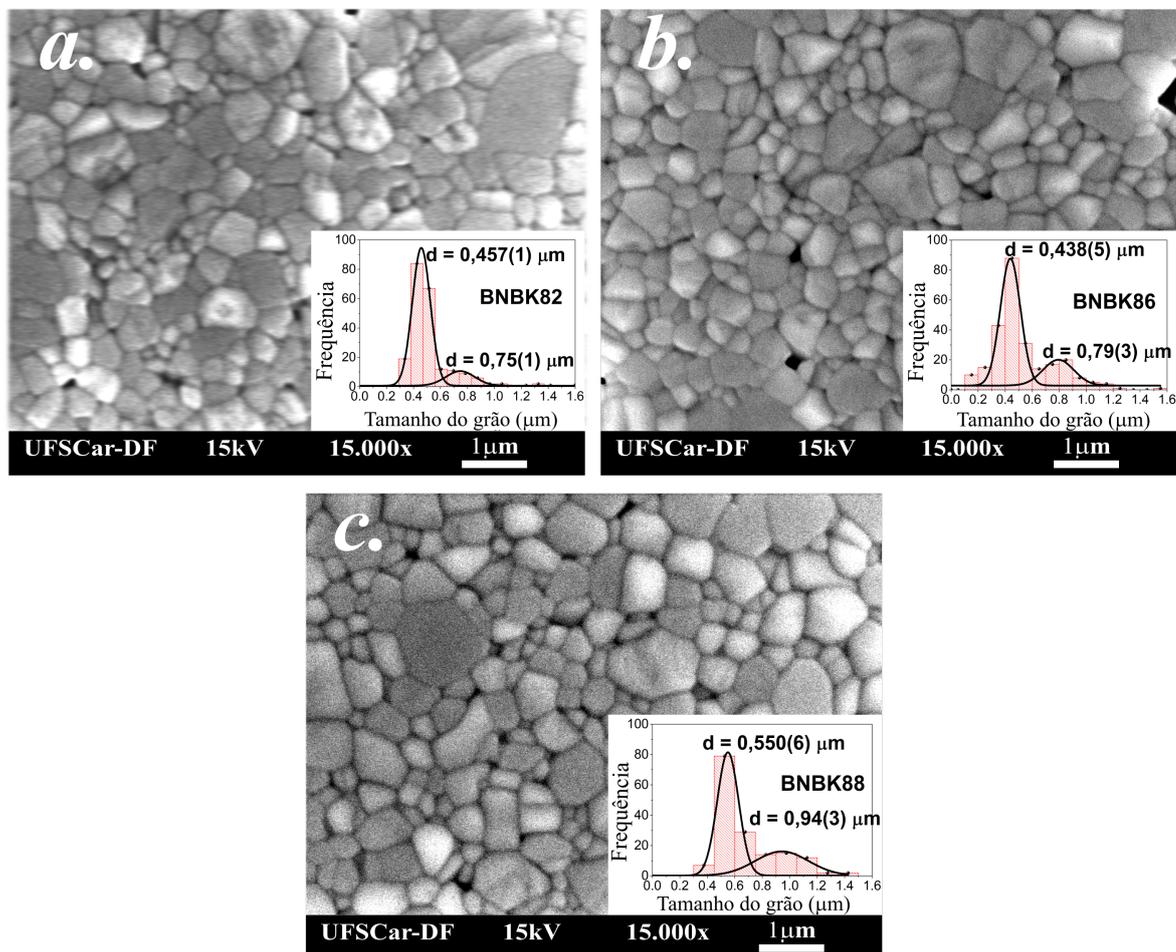
Composição	Densidade experimental (g/cm^3)	Densidade relativa (%)
BNBK82	5,678 (5)	95,7 (1)
BNBK86	5,781 (4)	97,2 (2)
BNBK88	5,798 (3)	97,2 (1)

Fonte: Adaptado de [52].

Também pode ser observado, que as densidades apresentam uma relação com o tipo de simetria presente no material. Com o incremento da fase romboédrica nas distintas composições, é observado um incremento da densidade experimental e relativa similar aos estudos reportados por Gang Liu [56] e Atthakorn [127] no sistema ternário *BNBK*.

Esta dependência com a simetria também pode ser observada na morfologia das composições em estudo, através dos resultados das micrografias MEV realizadas no modo SEI, apresentadas na figura 3.2. Nestas imagens pode ser observado que as microestruturas exibem baixos níveis de porosidade, os quais estão em consonância com as altas densidades relativas obtidas para estes materiais. A partir das imagens MEV obtidas foi empregado o método de intercepção linear [158] para a determinação do tamanho médio de grão. Os resultados das estatísticas para a determinação do tamanho do grão estão presentes nos histogramas da figura 3.2.

Figura 3.2 – Micrografias MEV das superfícies obtidas no modo SEI, com os histogramas das distribuições do tamanho de grão das amostras: *a.* *BNBK82*, *b.* *BNBK86* e *c.* *BNBK88*.



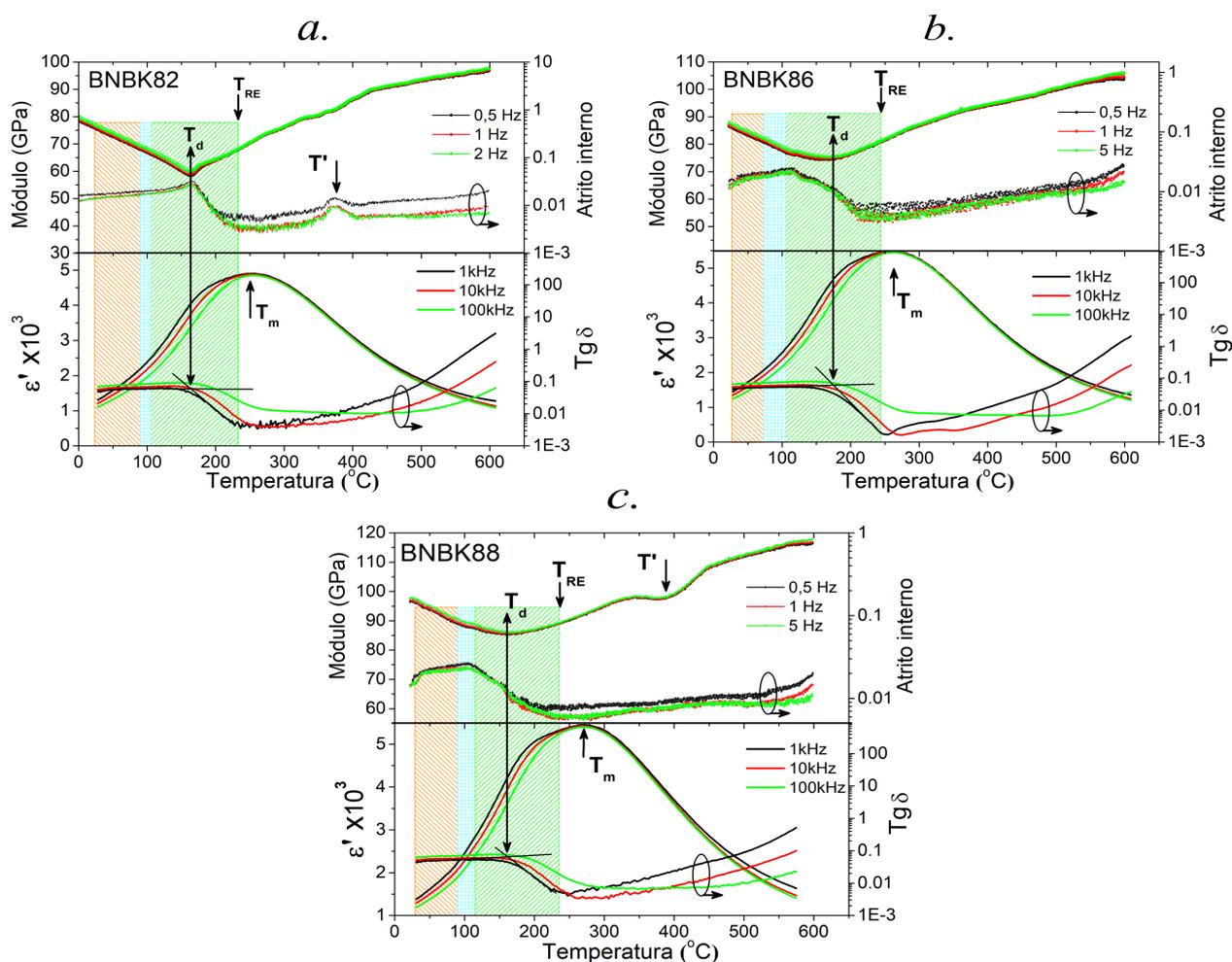
Fonte: Autoria própria.

Como pode ser observado, os histogramas apresentam distribuições bimodais para todas as composições, com valores mínimos entre $0,36 \mu\text{m}$ a $0,55 \mu\text{m}$ e valores máximos entre $0,63 \mu\text{m}$ a $0,94 \mu\text{m}$, respectivamente. Estes resultados indicam, que o tamanho do grão apresenta uma relação com o tipo de simetria presente nas diferentes composições, sendo que, os valores menores foram obtidos para as amostras com maior porcentagem da fase tetragonal.

Na figura 3.3 são apresentadas as curvas de módulo de elasticidade, atrito interno (Q^{-1} , dissipação de energia mecânica), parte real da permissividade dielétrica (ϵ') e perdas dielétricas ($Tg\delta$) como função da temperatura e em diferentes frequências de análise, para as cerâmicas de *BNBK100x*. Destas medidas pode ser observado três regiões destacadas em laranja, azul e verde relacionadas aos estados ferroelétrico (FE), antiferroelétrico (AFE)

e relaxor (RE), respectivamente. Estas três regiões foram consideradas pelos resultados obtidos das medidas mecânicas, dielétricas e ferroelétricas para as diferentes composições em análises. Destes resultados pode ser observado que o pico de máxima permissividade dielétrica não está relacionado com inflexões independentes da frequência presentes no módulo de elasticidade da parte mecânica, que são características de transições de fase estruturais.

Figura 3.3 – Caracterizações mecânicas [1] e dielétricas como função da temperatura e em diferentes frequências, das cerâmicas *BNBK100x*: a. *BNBK82*, b. *BNBK86* e c. *BNBK88*.



Fonte: Autoria própria.

Vários autores associaram o pico de máxima permissividade dielétrica a uma transição de fase difusa para o estado paraelétrico [50,51,59,63]. Outros autores, associaram este pico com processos de relaxação de nanoregiões polares (PNRS) tetragonais, as quais são geradas por nanoregiões polares romboedrais em altas temperaturas [60]. No entanto, como as temperaturas de depolarização nestes materiais são significativamente menores que aquelas onde se observa o máximo da permissividade dielétrica, não se deveria esperar que

a contribuição de distorções estruturais locais fossem tão relevantes à resposta dielétrica (maiores que a resposta polar espontânea), sendo este comportamento ainda controverso. Diaz [80] propôs recentemente, que este comportamento anômalo na resposta dielétrica de materiais baseados em BNT está também relacionado a presença de polarização interfacial gerada pela mobilidade de vacâncias de oxigênio.

Por outro lado, nos estudos realizados por Shan Tao e colaboradores [61] em amostras não polarizadas do sistema *BNBK*, foi proposto um método para estimar o valor da temperatura de depolarização (T_d), através das curvas do fator de perda dielétrica ($Tg\delta$) em função da temperatura. Neste método são empregadas duas linhas tangentes ao pico de $Tg\delta$, onde através da intersecção destas linhas estima-se a temperatura de depolarização. Esta temperatura de depolarização, é considerada na literatura como a temperatura na qual a ordem ferroelétrica de longo alcance, induzida pelo campo elétrico em amostras polarizadas, é convertida ao estado relaxor inicial pelo incremento da temperatura [61, 159]. Com base neste método proposto, foram estimadas as temperaturas T_d a partir das medidas da perda dielétrica em amostras não polarizadas a 1kHz, e foram representadas por setas verticais nas curvas apresentadas na figura 3.3. Segundo os resultados reportados nesta figura, foi possível observar que a temperatura de depolarização está relacionada com as anomalias observadas na resposta mecânica exibida para cada composição em estudo, sendo compatível com mínimos nas medidas do módulo de elasticidade, conforme a figura 3.3. Devido a esta compatibilidade entre os resultados mecânicos e dielétricos, estaremos associando esta temperatura ao desaparecimento da ordem polar, ou seja, à transição de fase para o estado paraelétrico nas composições do sistema *BNBK100x* em estudo.

Com o incremento da fase paraelétrica, observado na região verde ao redor de 100°C até T_d , é gerada a matriz não polar necessária para a existência do estado relaxor nas diferentes composições. Este estado é finalizado na temperatura denominada T_{RE} , descrita como o limite superior para o comportamento dielétrico dependente da frequência [44, 160], observado ao final da região verde para cada composição.

Para as composições *BNBK86* e *BNBK88*, em temperaturas ao redor de 100°C, pode ser observada uma anomalia mecânica, sendo um pico na dissipação de energia (atrito interno) e um ombro na resposta do módulo de elasticidade. Tais anomalias, claramente observáveis nestas composições foram associadas com transições de fase entre a porção romboedral R3c para a fase tetragonal P4mm [1]. Dado que estas transições estão muito próximas à região do comportamento relaxor (observado na resposta dielétrica), a intensidade destas anomalias são baixas em virtude da superposição de outros mecanismos de relaxação oriundos da resposta das nanoregiões polares (PNRs) no material. Por outro lado, nas composições *BNBK82* e *BNBK88* pode ser observada uma anomalia na região paraelétrica ao redor de 400°C. Silva e colaboradores [161] reportaram uma anomalia similar no sistema binário BNBT ao redor de 429°C. Esta anomalia foi considerada como

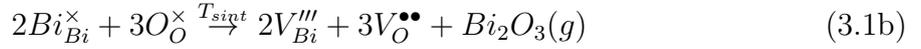
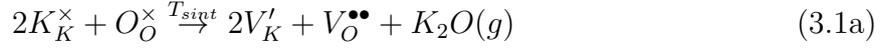
uma transição de fase entre as simetrias tetragonal para a cúbica ($Pm\bar{3}m$). Resultados similares também foram reportados por Dulkan e colaboradores [160] na composição BNBT6, indicando a existência desta anomalia a uma transição de fase entre as simetria tetragonal paraelétrica ferroelástica ($P4/mbm$) para a cúbica paraelétrica ($Pm\bar{3}m$). Deste modo, considerou-se a presença destas transições de fases para todas as composições em análise, na região paraelétrica, sendo que a composição BNBK86 apresentou esta anomalia em menor intensidade.

O comportamento de relaxação no pico de máxima permissividade dielétrica foi estudado na cerâmica de $Bi_{0,5}Na_{0,5}TiO_3$ por Silva e colaboradores [80], mediante as técnicas de espectroscopia de impedância elétrica, corrente de depolarização e medidas mecânicas em ar e em vácuo. Eles reportaram, que esta anomalia indicada na literatura como uma transição de fase difusa do material para o estado paraelétrico ao redor de 330°C [37, 53, 54], não apresenta dispersão apreciável com a variação da frequência. Os resultados indicaram que efetivamente, os processos de transporte elétrico no material é gerado principalmente pelas vacâncias de oxigênio, as quais apresentam grande ou total contribuição à presença do pico. Estas vacâncias de oxigênio podem deslocar-se pelos grãos e contornos do grão semi-bloqueantes, causando o desenvolvimento de polarizações interfaciais tipo Maxwell-Wagner entre os contatos dos grãos.

A geração das vacâncias de oxigênio nos materiais baseados em BNT tem sido frequentemente reportado na literatura [120, 162], devido à variação estequiométrica causada pela volatilização dos elementos constituintes. Esta volatilização dos íons de Bi^{3+} , Na^+ , K^+ e Ba^{2+} , é a causa do incremento da porosidade, favorecendo a difusão ou adsorção de oxigênio nos limites dos grãos, o que leva a um aumento das barreiras potenciais e pelo tanto a um aumento da resistividade no material [138].

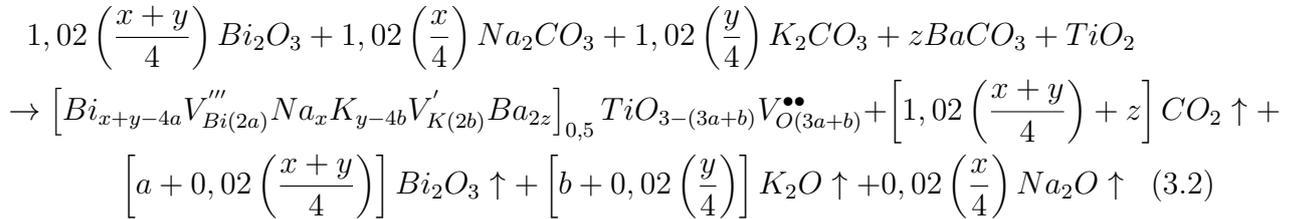
Entre os íons que mais são volatilizados na produção das cerâmicas baseadas em BNT, tem sido reportado que íon de K^+ é o mais volátil, devido ao óxido de potássio (K_2O) apresentar uma temperatura de volatilização em torno de 740°C , seguido pelos íons de Bi^{3+} e Na^+ que geram os óxidos de Bi_2O_3 (817°C) e o Na_2O em 1132°C , respectivamente. A volatilização do íon de bário Ba^{2+} , não é considerada fundamental na produção das vacâncias de oxigênio para as cerâmicas do sistema $BNBK100x$, devido a alta temperatura de volatilização (BaO , 1923°C) [56, 59, 138, 162, 163]. A perda resultante de cátions do sítio A leva a desvios da estequiometria desejada para o material, que é compensada através da criação de defeitos e/ou pela formação de fases secundárias, com a finalidade de tornar o material eletricamente neutro [162]. Em nosso caso, não temos a presença de fases secundárias nas diferentes composições, como pôde ser observado na figura 3.1. Porém, para a temperatura de sinterização empregada, os íons de Bi^{3+} , K^+ e Na^+ podem obter a energia necessária para os processos de volatilização. Assim, baseado nos resultados anteriores, propomos uma possível sequência de volatilização representada pelos seguintes

passos [120]:



onde os N_N^\times , com $N = O, Bi, Na$ e K , são os íons que estão localizados na rede do material. Nesta sequência é observado que o processo de volatilização dos íons de Bi podem incrementar mais rápido o número de vacâncias de oxigênio no material, e conseqüentemente incrementar a intensidade do pico da perda dielétrica relativo a este mecanismo. Estes resultados foram considerados inicialmente na produção das amostras, sendo empregado um excesso dos elementos voláteis para tentar assim, obter uma minimização na variação da estequiometria das cerâmicas em estudo, e conseqüentemente da formação de defeitos.

Com a consideração dos elementos voláteis, propõe-se uma nova equação estequiométrica geral para o sistema ternário $BNBK100x$, tendo em conta as relações de carga das equações 3.1a e 3.1b, junto com a equação estequiométrica 2.1 com $\alpha = 0$, obtendo [162]:

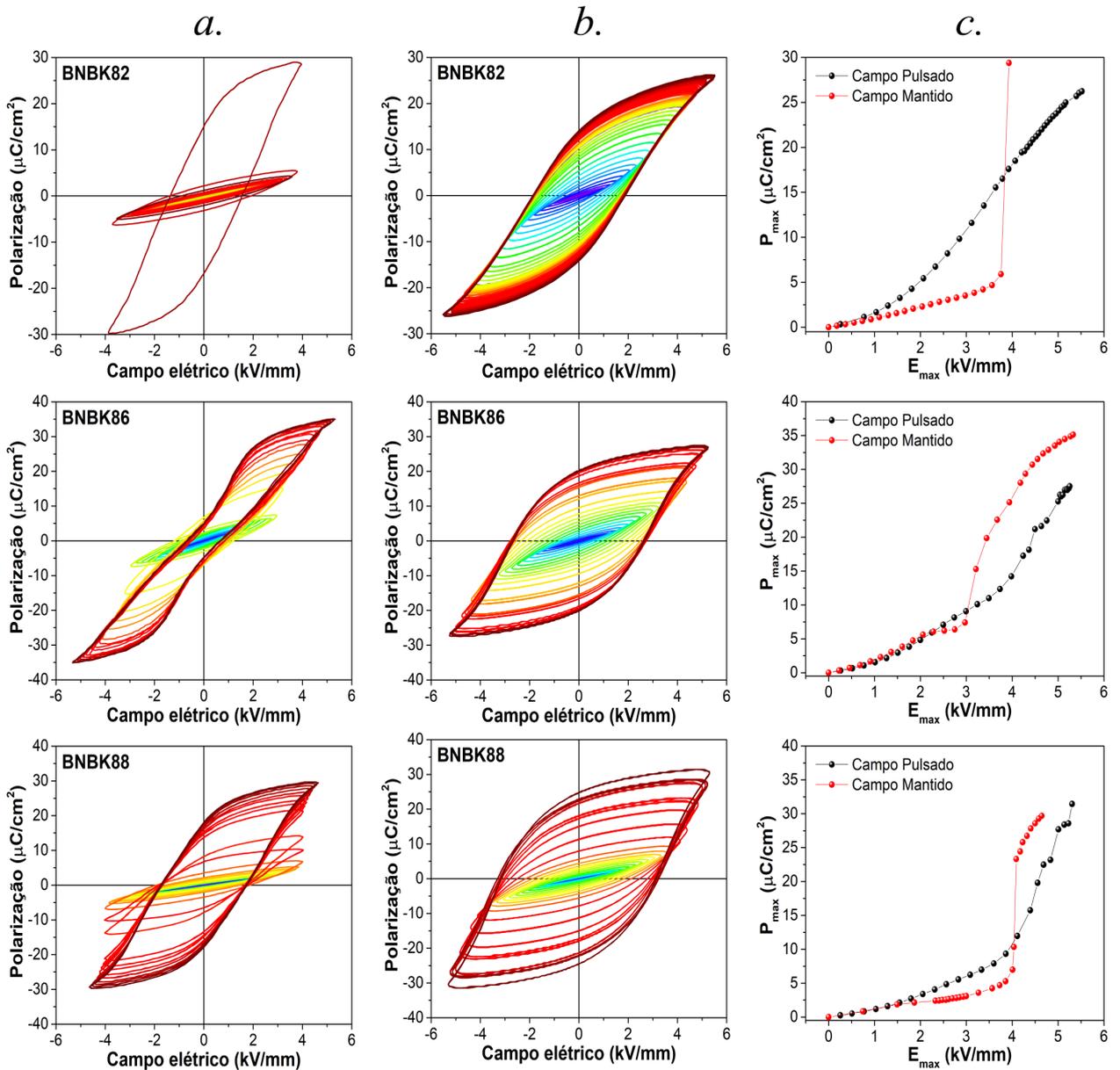


onde a e b são o número de vacâncias dos íons de bismuto e potássio geradas na produção das amostras.

A presença das diferentes vacâncias de cátions nos materiais em estudo, implica a criação de defeitos dipolares complexos, os quais inibem a mobilidade das paredes dos domínios ferroelétricos e impedem o crescimento dos domínios com o campo elétrico aplicado. Estudos realizados por Sung e colaboradores [53] mediante a desordem intrínseca no sítio A do $(Bi_{0.5+x}Na_{0.5+y})TiO_3$, reportaram a presença diversos defeitos dipolares complexos neutros como o $2(V'''_{Bi}V_O^{\bullet\bullet})'V_O^{\bullet\bullet}$ e o $(V'_{Na}V_O^{\bullet\bullet}V'_{Na})$. Estes defeitos são relativamente imóveis, acumulando-se nos contornos do grão e impedindo seu crescimento. Outro tipo de defeito considerado foi a presença da interação entre as vacâncias de oxigênio, as quais são considerados como defeitos móveis no material e impedem a mobilidades das paredes dos domínios ferroelétricos.

Estes mecanismos de defeitos dipolares foram considerados para as análises das curvas de histerese ferroelétrica na temperatura ambiente, apresentadas na figura 3.4, obtidos para dois procedimentos experimentais distintos: a) campo elétrico constantemente

Figura 3.4 – Caracterização ferroelétrica das cerâmicas de *BNBK100x* em temperatura ambiente: *a.* Medida com o campo elétrico mantido, *b.* Medida com o campo elétrico pulsado e *c.* Resposta da polarização máxima em função do campo máximo aplicado.



Fonte: Autoria própria.

aplicado ao material ao longo de todo o experimento, desde campo zero até campo máximo, designado como campo mantido (figura 3.4a) e b) campo elétrico aplicado somente durante o tempo necessário para a aquisição dos dados (poucos segundos) e imediatamente retirado, denominado de campo pulsado (figura 3.4b). Como pode ser observado nesta figura, as duas diferentes configurações dos campos elétricos aplicados nos materiais, implicam diferentes

respostas ferroelétricas nas curvas $PvsE$. Estes comportamentos, são indícios da forte presença de defeitos dipolares complexos nestes materiais.

Para as composições *BNBK82* e *BNBK88*, fig.3.4c, a presença de um campo elétrico constante durante as medidas de histerese ferroelétrica, permitiu que os dipolos complexos diminuam a nucleação dos domínios ferroelétricos até atingir um campo crítico de 4kV/mm onde é gerado um efeito de avalanche, e as curvas de histereses são saturadas. Este efeito de avalanche é gerado nestas duas composições pelo fato do sistema atingir uma energia maior que as barreiras de potencial geradas pelos defeitos dipolares complexos, forçando ao sistema a obter uma maior movimentação das paredes dos domínios, gerando atrito entre as paredes dos domínios ferroelétricos e uma mudança drástica na temperatura do material, evidenciado pelo incremento em até 10°C da temperatura do óleo de silicone onde estão submersas as amostras durante o experimento. Como a composição *BNBK82* apresenta somente simetria tetragonal $P4mm$ (vide figura 3.1) e baixa porosidade (vide figura 3.2), a comutação dos domínios ferroelásticos de 90° são fortemente forçados, o que levou a uma saturação mais rápida, e por tanto, favoreceu a quebra dielétrica da amostra. Este resultado foi diferente para a composição *BNBK88*, devido à presença das fases $P4mm$, $P4bm$ e $R3c$, que permitem obter maiores graus de comutação (90°, 109° e 71°) [4, 32, 51, 91, 127], fazendo que o efeito da avalanche não seja tão crítico e permitindo ao material continuar saturando-se.

Um resultado bem diferente foi obtido na composição *BNBK86*, que apresenta uma maior concentração da fase tetragonal fracamente polar $P4bm$ na temperatura ambiente, o que permitiu gerar uma transição de fase induzida pelo campo elétrico aplicado entre as simetrias $P4bm$ a $P4mm/R3c$, obtendo assim, um rápido incremento da polarização a partir de 3kV/mm [43]. A transição de fase nesta composição para a condição de medida de campo elétrico constante está relacionada com o alcance da energia necessária para comutar os momentos de dipolo da fase $P4bm$, permitindo promover os deslocamentos dos defeitos dipolares em direções preferenciais para a polarização espontânea [4].

Em todas as composições analisadas observa-se que a aplicação de um campo elétrico pulsado o efeito da comutação dos dipolos das diferentes simetrias é bem mais rápida, pelo fato de que os defeitos dipolares não terem tempo de estabilizarem-se, o que permitiu obter valores maiores do campo coercitivo e da polarização remanente nas composições em estudo. Assim, de acordo com estes resultados, para poder estudar o comportamento ferroelétrico dos materiais sem a interferência dos diferentes mecanismos de dipolos complexos, torna-se necessário a aplicação de um campo elétrico aos materiais em estudo somente durante o tempo necessário para aquisição dos dados (campo pulsado) e assim poder observar o efeito das diferentes simetrias estruturais (e polares) nas curvas de histerese ferroelétrica com temperatura. Portanto, serão empregados os resultados obtidos mediante este procedimento experimental na realização das demais caracterizações

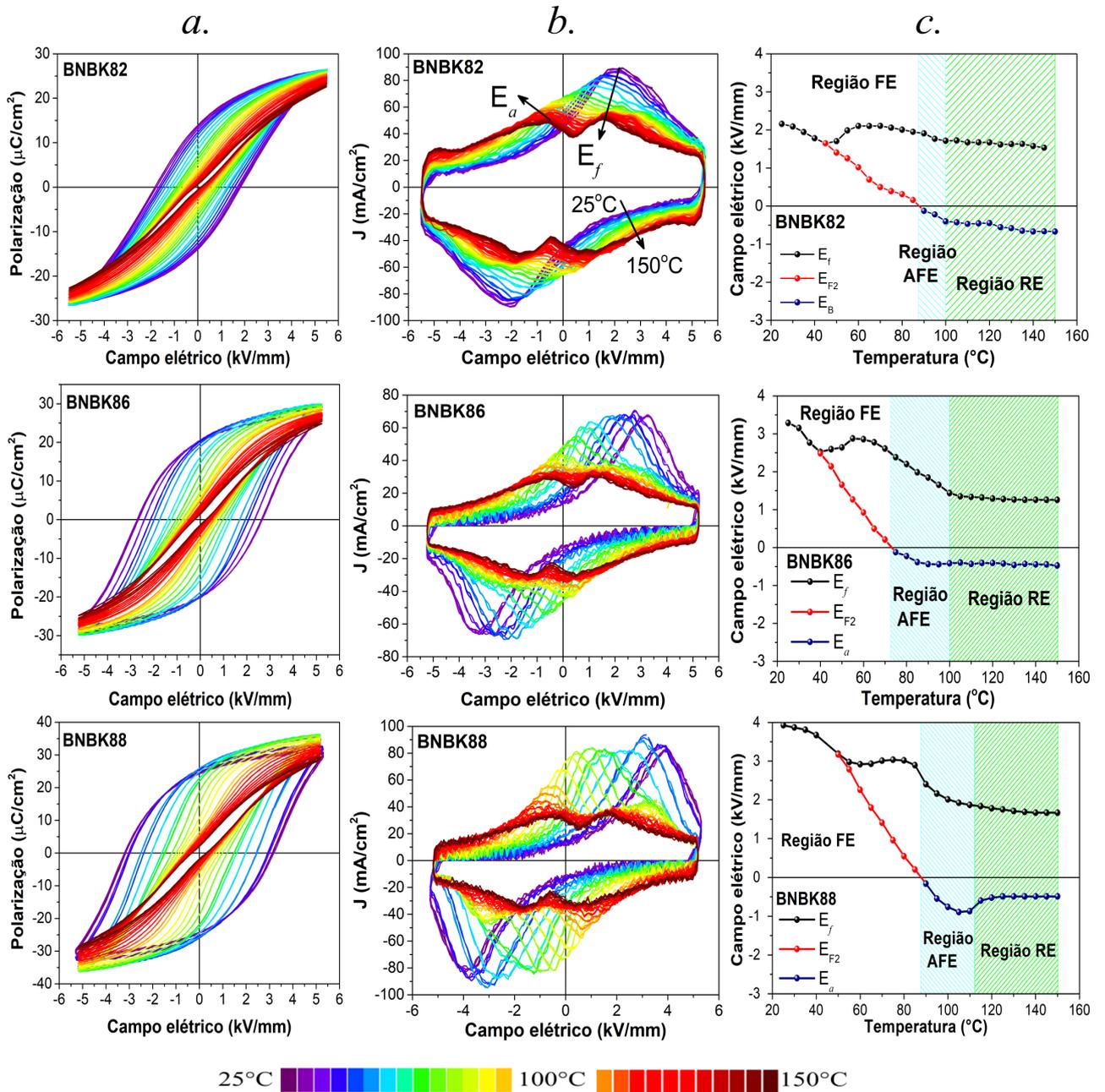
ferroelétricas desta tese.

Com o incremento da matriz paraelétrica observada ao redor de 100°C na figura 3.3 (região verde), é indicada a existência de uma região de transição entre os estados ferroelétrico a paraelétrico desde baixas temperaturas. Esta região de transição, presente em todas as composições, também foi analisada mediante as curvas de histerese ferroelétrica (PvsE) em função da temperatura. Os resultados das medidas ferroelétricas obtidas, estão apresentadas na figura 3.5 juntamente com resultados para as densidades de corrente elétrica (equação 1.7) e para os campos elétricos críticos E_a e E_f [4, 18].

Na temperatura ambiente para todas as três composições em análise, as curvas de histerese ferroelétrica (PvsE), fig. 3.5, apresentam um comportamento típico de materiais ferroelétricos [4, 18, 56, 127], com altas polarizações remanentes ($15 - 25\mu\text{C}/\text{cm}^2$), altos campos coercitivos ($2 - 3\text{kV}/\text{mm}$) e altas polarizações máximas ($25 - 38\mu\text{C}/\text{cm}^2$). Um mecanismo comum entre estes resultados, é que com o incremento do tamanho de grão e da densidade nos materiais, figura 3.2 e tabela 3.2, as curvas de histerese ferroelétrica são transformadas de uma configuração inclinada e alargada para uma semiquadrada. Esta variação no formato das curvas de histerese ferroelétrica produz um incremento da polarização remanente e do campo coercitivo, similar ao observado em outras cerâmicas ferroelétricas [4, 56, 63, 127]. Li e colaboradores [4] sugeriram para mecanismos similares presentes no sistema *BT* e nas cerâmicas de $0,8\text{PMN} - 0,2\text{PT}$, que as contribuições intrínsecas da rede e extrínsecas das parede dos domínios à polarização, são reduzidas com a diminuição do tamanho do grão, resultando em valores mais pequenos de P_r .

Outros mecanismos observados que também são relevantes nas curvas de histerese ferroelétrica, é o tipo de simetria que apresenta a fase ferroelétrica [32]. Por exemplo, para a composição *BNBK82* que está localizada na região tetragonal do diagrama de fase (vide fig. 0.1), com simetria tetragonal P4mm [52], pode ser observado na figura 3.5a que o P_r e o E_c possuem menores valores que para as composições *BNBK86* e *BNBK88*. O incremento deste valores para as composições localizadas na região do CFM, pode estar relacionado com a contribuição dos domínios de 109° e 71° presentes na fase romboedral (R3c), juntamente com os domínios ferroelásticos de 90° da fase tetragonal (P4mm), permitindo a comutação dos domínios ferroelétricos com maior facilidade [4, 32, 51, 91, 127]. Com o incremento da temperatura, as curvas PvsE apresentam uma redução da P_{max} , transformando-se em curvas mais inclinadas e finas. Este comportamento indica que ao redor de 80°C (curvas verdes) a ordem ferroelétrica de longo alcance dos materiais é perturbada pela formação de uma fase não polar em todas as amostras cerâmicas.

Figura 3.5 – Resultados das medidas ferroelétricas como função da temperatura (25°C-150°C) para as composições em estudo do sistema *BNB100x* a 100Hz: *a.* Curvas de histerese ferroelétrica, *b.* Curvas da densidade de corrente e *c.* Campos críticos E_a e E_f .



Fonte: Autoria própria.

As diferentes transições observadas nas curvas $PvsE$, podem ser melhor estudadas através das curvas de densidade de corrente ($JvsE$) apresentadas na figura 3.5b. Nestas curvas são observados, na temperatura ambiente (curva violeta), um único pico de corrente nos ciclos de carga e descarga denominado como E_f [37]. Este pico representa o valor mais

aproximado do campo coercitivo em materiais ferroelétricos duros. Para as composições *BNBK86* e *BNBK88*, os valores do campo coercitivo (E_c) obtidos das curvas P-J vs E apresentam grandes diferenças, devido ao fato destas duas composições apresentarem transições de fase induzidas pelo campo elétrico aplicado. Estas transições são geradas entre as fases *P4bm* para as fases ferroelétricas *R3c* ou *P4mm*, as quais foram reportadas por Cheng Ma e colaboradores no sistema binário *BNT – BT* [43, 44].

Com o incremento da temperatura pode ser observado a presença de um pico secundário denominado de E_{F2} . Este campo mostrado na figura 3.5c, está relacionado com o crescimento de uma fase fracamente polar ao redor de 45°C em todas as composições [11, 21, 37]. Para temperaturas ao redor de 80°C, E_{F2} torna-se E_a , indicando que o comportamento AFE começa a dominar. Neste ponto, os campos críticos anteriormente tratados, E_f e E_a , são relacionados às transições de fases AFE-FE e FE-AFE, induzidas pelo campo elétrico aplicado, respectivamente [4, 37, 164]. Para temperaturas próximas de 100°C, observa-se que os campos críticos começam a estabilizar-se. Este resultado significa que as cerâmicas alcançaram o estado relaxor, caracterizado pelas curvas estreitas tipo *slim loop* [4, 13, 42, 135] observadas na figura 3.5a em altas temperaturas. Estes resultados são compatíveis com os resultados das medidas mecânicas e dielétricas apresentadas na figura 3.3.

Considerando os resultados obtidos e o reportado por Karthik e colaboradores [37] nos estudos de dispersão Raman e histerese ferroelétrica na cerâmica de BNT, propomos a seguinte evolução das fases para as composições do sistema *BNBK100x* estudadas:

$$25^\circ C \xrightarrow{FE} \sim 40^\circ C \xrightarrow{FE+FE2} \sim 80^\circ C \xrightarrow{AFE} \sim 100^\circ C \xrightarrow{RE} \sim 250^\circ C \xrightarrow{PE} \sim 600^\circ C \quad (3.3)$$

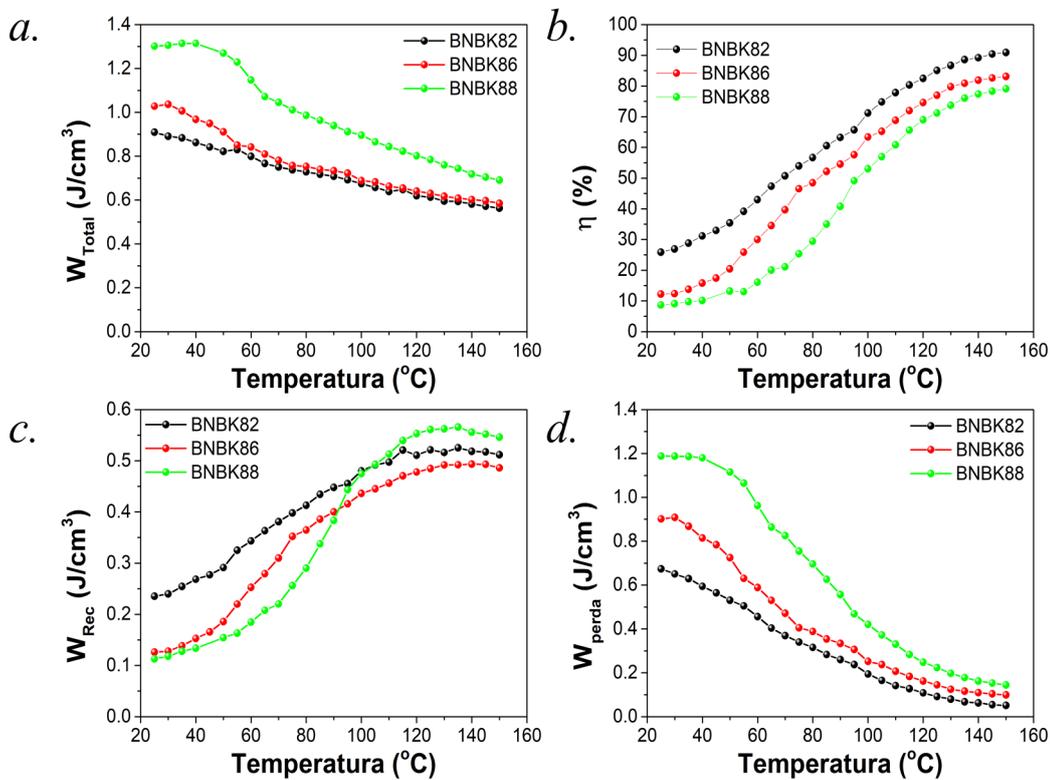
onde FE2 é a fase fracamente polar P4bm, a qual é a responsável pelo comportamento antiferroelétrico nos materiais.

A partir dos resultados obtidos na caracterização da polarização em função do campo elétrico para as diferentes composições do sistema *BNBK100x*, foram calculados em diferentes temperaturas, os valores da densidade de energia armazenada por unidade de volume (W_{Total}) e sua eficiência (η), conforme às equações descritas na seção 1.3 do capítulo 1. A diferença entre W_{Total} e W_{Rec} é a área interna da curva de histerese ferroelétrica, e descreve a densidade de energia perdida W_{Perda} , que causa a dissipação da energia armazenada durante os processos de depolarização [11, 20, 76, 164].

As curvas de densidade de energia na faixa de temperatura desde 25°C até 150°C, medidas a 100Hz, são apresentadas na figura 3.6. Neste gráfico, pode ser observado que as propriedades de armazenamento ótimo a 5kV/mm na temperatura ambiente, foi obtida para a composição *BNBK88* com uma densidade de energia armazenada de $1,3J/cm^3$, o qual é muito maior que anteriores trabalhos reportados na literatura [2, 76] para este sistema

ternário. Porém, para a composição *BNBK82* pode ser observado uma maior eficiência durante toda a faixa de temperatura medida (27% até 92%) e uma maior densidade de energia recuperável entre $0,24\text{J}/\text{cm}^3$ até $0,52\text{J}/\text{cm}^3$, sendo mais estável que as outras composições. Com o incremento da fase fracamente polar desde 40°C , é observada uma rápida diminuição da densidade de energia armazenada e da densidade de energia de perda até 70°C , seguido de uma diminuição linear até 110°C . Neste ponto, a densidade de energia recuperável apresenta pouca variação, indicando uma boa estabilização térmica em altas temperaturas dos materiais em estudo.

Figura 3.6 – Resultados dos cálculos da densidade de energia para as cerâmicas *BNBK100x* como função da temperatura: *a.* Densidade de energia armazenada, *b.* Eficiência, *c.* Densidade de energia recuperável e *d.* Densidade de energia perdida.



Fonte: Autoria própria.

A estabilização dos estados antiferroelétrico e relaxor próximo à temperatura ambiente, foi reportado na literatura como uma consequência da dopagem doadora e/ou aceitadora em distintas cerâmicas piezoelétricas [3, 11, 34, 42, 80, 88]. Um exemplo desta dopagem foi a reportada com tântalo na cerâmica ferroelétrica de BNBK6, onde o íon de Ta^{5+} atua como dopante doador, fazendo que seja estabilizado o estado antiferroelétrico com simetria tetragonal P4bm, suprimindo o ordenamento de longo alcance e gerando uma estrutura de nanodomínios no material, propiciando uma maior estabilidade da densidade de energia armazenada com o incremento da dopagem [3]. Por outro lado, foi reportado que

a dopagem com tântalo na cerâmica de $AgNbO_3$ (AN) melhora o estado AFE do material, incrementando a densidade de armazenamento de energia e diminuindo a dissipação de energia na temperatura ambiente [34]. Ao contrário do $AgNbO_3$, quando a cerâmica de $PbZrO_3$ (PZ) é modificada com o íon de titânio Ti^{4+} , foi encontrado que o ordenamento AFE é desestabilizado na composição $Pb(Zr_{0.95}Ti_{0.05})O_3$ [11], gerando um CFM entre os estados AFE com simetria ortorrômbica e FE com simetria romboédrica na temperatura ambiente.

No caso do estado relaxor, tem sido reportado que este estado pode ser obtido quando um material ferroelétrico como o $BaTiO_3$ (BT) é dopado com elementos isovalentes e/ou heterovalentes, passando de uma transição de fase bem definida a uma transição de fase difusa perto da temperatura ambiente, como no caso das cerâmicas $Ba_{1-x/2}\square_{x/2}(Ti_{1-x}Nb_x)O_3$, $Ba_{1-x}Bi_{2x/3}\square_{x/3}TiO_3$ e $Ba(Ti_{1-x}Sn_x)O_3$ [42], onde o símbolo \square indica as vacâncias neutras do material. De maneira similar, a dopagem com $KNbO_3$ e $SrTiO_3$ no BNT demonstrou que o estado relaxor do material puro conseguiu ser estabilizado perto da temperatura ambiente [42].

No nosso caso, a estabilização do estado antiferroelétrico e/ou relaxor em temperatura ambiente, poderia ser mais efetivo para as composições $BNBK86$ e $BNBK88$ que estão no contorno de fase morfotrópico, por apresentar a coexistência das fases romboedral R3c e tetragonal P4bm/P4mm.

Esta efetividade está embasada pelos estudos reportados na literatura [3, 11, 42, 88, 165, 166], onde observaram que a estabilização dos estados AFE e RE estão intrinsecamente relacionados com mudanças da simetria cristalina, entre uma estrutura de menor simetria (como R3c) para uma de maior simetria (P4bm ou P4mm), o que ocasiona uma redução do ordenamento polar de longo alcance [3, 11, 42]. Todas estas mudanças reduzem o campo coercitivo E_c e contribuem na produção de uma transição de fase induzida pelo campo elétrico aplicado, como foi reportado na cerâmica de BNBT6 dopada com tântalo [3, 88] ou nióbio [80, 165, 167].

Estas características apresentadas pelas composições $BNBK86$ e $BNBK88$ foram preponderantes para que fossem escolhidas como composições base a serem dopadas com tântalo, visando o aprimoramento das propriedades de armazenamento de energia, tornando tais materiais promissores candidatos para confecção como dispositivos capacitivos.

3.2 Otimização das condições do processamento das eletrocerâmicas de BNBK dopadas com tântalo

Conforme tratado na seção anterior, a escolha das composições do sistema *BNBK100x* que receberiam a dopagem com tântalo, foi baseada nas propriedades ferroelétricas e pela presença do CFM, onde se tem a coexistência das fases tetragonal e romboedral. Entre as fases tetragonais presentes destaca-se a fase tetragonal fracamente polar *P4bm*, a qual tem sido tratada na literatura como responsável pelo comportamento AFE em materiais eletrocerâmicos baseados em BNT [13, 24, 43, 72, 73, 83, 88].

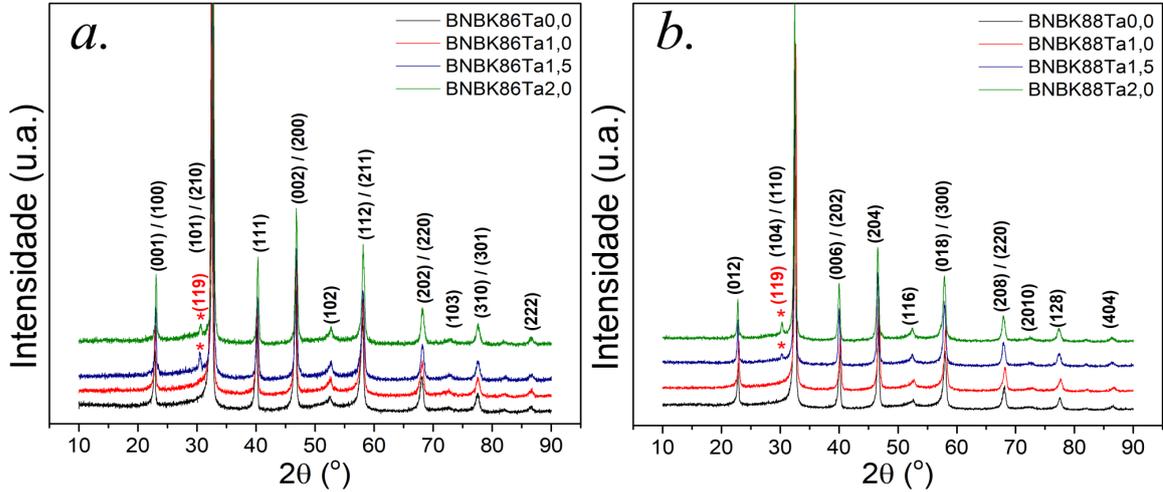
A dopagem com tântalo em eletrocerâmicas, com destaque para aquelas baseadas em BNT, tem permitido a obtenção de melhorias significativas das propriedades dielétricas e piezoelétricas, além de uma redução da temperatura de depolarização (T_d) e do surgimento de uma resposta AFE [3, 74, 83, 84, 88, 95]. Segundo estes autores, o cátion Ta^{+5} quando adicionado aos materiais baseados em BNT ocupa preferencialmente o sítio *B* da estrutura perovskita, atuando como íon doador, e se estabelecendo como mecanismo preferencial de compensação de cargas do tipo iônico em detrimento ao mecanismo eletrônico, e promovendo uma maior estabilização da fase AFE (*P4bm*) em baixas temperaturas [3, 74, 83, 85, 95].

As composições de *BNBK86* e *BNBK88* dopadas com tântalo, foram produzidas a partir da equação estequiométrica 2.1, com $\alpha = 0,01$; 0,015 e 0,02. Estas composições foram calcinadas a 850°C por duas horas, e os pós calcinados das diferentes composições em estudo foram caracterizados por difração de raios X na temperatura ambiente, conforme pode-se observar na figura 3.7.

Para todas as composições em estudo, pode ser observado que o perfil de difração de raios X obtido está relacionado com a estrutura tipo perovskita presente nas duas composições base. Por outro lado, para as cerâmicas *BNBK86Ta1,0* e *BNBK88Ta1,0*, somente foram identificados picos de difração referentes as fases presentes nas composições base, indicando que os íons de tântalo foram totalmente incorporados à estrutura perovskita do material. No entanto, com o incremento da concentração da dopagem ($\alpha = 0,015$ e 0,02), pode ser observada a presença de uma reflexão de baixa intensidade (entre 5% ate 6%) ao redor de 30° (indicado com * na figura 3.7) de uma fase secundária (e/ou espúria). A discussão das possíveis fases compatíveis com o pico de difração dos pós calcinados com maiores teores de tântalo será apresentada na sequência.

A presença da fase secundária observada na caracterização por DRX nos pós calcinados das cerâmicas de *BNBK86Ta100 α* e *BNBK88Ta100 α* , com $\alpha > 0,010$, pode ter correlação com a existência de concentração não estequiométrica de íons de titânio nesses materiais. Essa suposição está embasada em trabalhos que reportam que o titânio

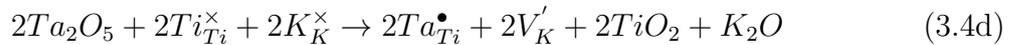
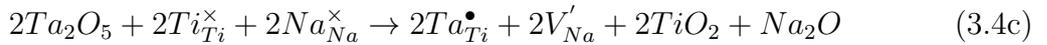
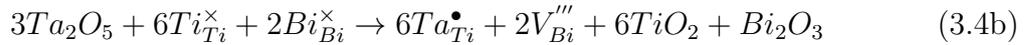
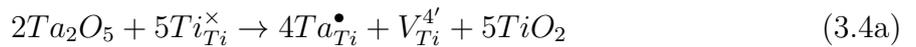
Figura 3.7 – Perfis de difração de raios X na temperatura ambiente das cerâmicas calcinadas: *a.* *BNBK86Ta100α* *b.* *BNBK88Ta100α*. Os perfis foram indexados em relação a fase majoritária da composição pura, P4mm para o *BNBK86Ta100α* e R3c para o *BNBK88Ta100α*. O asterisco * indica a posição da reflexão da fase secundária obtida.



Fonte: Autoria própria.

não estequiométrico em electrocerâmicas baseadas em BNT é o principal responsável pela inclusão de fases secundárias nestes materiais [162].

Com a substituição do íon de Ti^{4+} pelo íon de Ta^{5+} , resultante da dopagem nas electrocerâmicas de *BNBK*, são formadas vacâncias de titânio e vacâncias dos elementos do sítio A, como uma compensação à carga da estrutura nestes materiais, descritas pelas seguintes relações:



Sendo que o óxido de TiO_2 destas equações não foi identificado dentro do limite de detecção do equipamento de raios X, como foi observado nos perfis de difração dos pós calcinados nos sistemas *BNBK86Ta100α* e *BNBK88Ta100α* (vide figura 3.7), indicando que para maiores concentrações de vacâncias no sítio B resulta em uma instabilidade da estrutura, gerando fases secundárias ricas em titânio no material [42, 85, 141]. Estudos realizados por Dong Hou e colaboradores [163] no sistema binário BNT-BT, mediante a difração de raios X com temperatura observaram que durante a formação da fase tipo perovskita na faixa de temperaturas entre 700°C até 850°C, também são gerados o titanato de bismuto $Bi_4Ti_3O_{12}$ com estrutura tipo Aurivillius ($m = 3$ e $A = Bi$, ICSD 16488) e o titanato de bário Ba_2TiO_4 (ICSD 029389). Estes estudos indicaram que a formação das

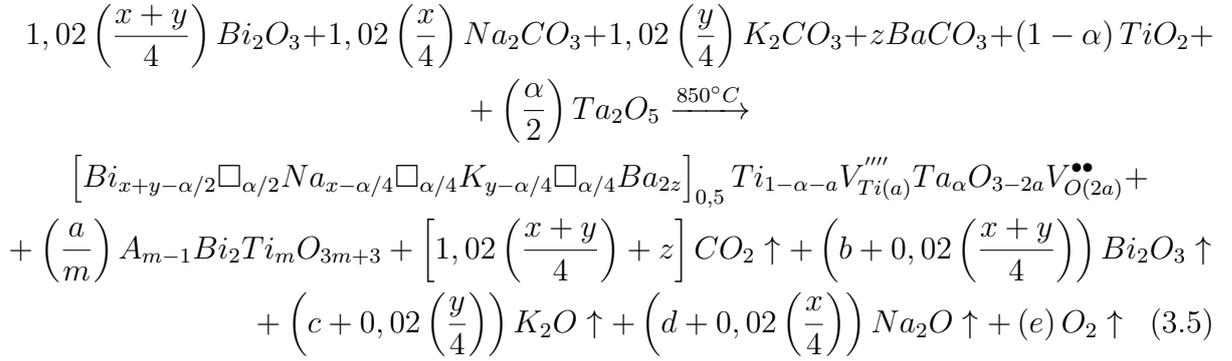
fases secundárias durante a síntese do material ocorrem mediante mecanismos de nucleação, ao invés dos de conversão, como acontece na formação final do BNBT, sendo tais fases secundárias finalmente convertidas na fase perovskita mediante tratamento térmico.

Por outro lado, estudos realizados por InTae Seo e colaboradores [120], mediante a caracterização do sistema binário $0,94(Na_yBi_x)TiO_3 - 0,06BaTiO_3$ ($N_yB_xT - BT$) com excesso do íon de Na^+ por meio da espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX), observaram a existência das fases secundárias $Na_{0,5}Bi_{4,5}Ti_4O_{15}$ (ICSD 27081) e $BaBi_4Ti_4O_{15}$ (ICSD 150928), ambas com estrutura tipo Aurivillius e $m = 4$. Tais autores indicaram que a presença destas fases secundárias no material estaria associado ao excesso de Na, que levou a uma estequiometria com deficiência de bismuto. Esta deficiência de bismuto é um resultado da perda por volatilização do óxido de bismuto (Bi_2O_3), que ocorre em temperaturas a partir de $825^\circ C$, sendo este mais volátil que o óxido de sódio (Na_2O), o que permitiu uma maior concentração de sódio não estequiométrico, responsável pela produção da fase secundária.

Jinjian Guo e colaboradores [46] observaram a presença de fases secundárias em cerâmicas de $Bi_{0,5}K_{0,5}TiO_3$ (BKT) quando submetidas em tratamentos térmicos a $1000^\circ C$ e em diferentes tempos (0h até 72h). As fases secundárias identificadas foram o $K_{0,5}Bi_{4,5}Ti_4O_{15}$ com estrutura tipo Aurivillius e $m = 4$, e o hexatitanato de potássio $K_2Ti_6O_{13}$ (ICSD 25712), sendo suas presenças diretamente relacionadas ao tempo do tratamento térmico, em razão do incremento da volatilização dos elementos de Bi e K no material.

Conforme pode ser observado na literatura, não é incomum a presença de fases secundárias em eletrocerâmicas baseadas em BNT, em razão dos parâmetros de processamento necessários para a obtenção destes materiais, e da grande possibilidade de volatilização dos íons durante este procedimento, o que produz desvios da estequiometria dos cátions dos sítios A e B da estrutura tipo perovskita [166].

Tendo em vista os resultados obtidos por DRX dos pós calcinados de *BNBK86* e *BNBK88* dopados com tântalo, e os resultados reportados na literatura, propõe-se uma nova reação estequiométrica para o processo de calcinação das cerâmicas de *BNBK* dopadas com tântalo:



onde $e = \alpha/4 - 0,5 * (a + 3b + c + d + 3a/m)$ é a quantidade de oxigênio volatilizado na reação, $\left(\frac{a}{m} \right) A_{m-1} Bi_2 Ti_m O_{3m+3}$ são as possíveis fases secundárias tipo Aurivillius presentes no material, com $m = 1$ até 5 e $A = Bi(Na, K)$. Os coeficiente b , c e d são as quantidades dos óxidos evaporados na reação e o valor de a representa a quantidade de Ti^{4+} não estequiométrico. Nos cálculos para a produção desta equação, foram considerados a presença dos termos α nos subíndices dos elementos dos sítios A. Esta consideração é devido ao fato que a molécula de $BNBK(86,88)Ta100\alpha$ estabelecida na equação 3.2 não se encontra eletricamente neutra. Por este motivo foi necessário compensar a carga do material mediante a produção de vacâncias neutras (\square), similar ao reportado para os sistemas $Ca_{1-x/2} \square_{x/2} Cu_3 Ti_{4-x} Ta_x O_{12}$ (CCTT), $Ba_{1-x/2} \square_{x/2} Ti_{1-x} Nb_x O_3$ (BTN) e o $Ba_{1-x} Bi_{x-x/3} \square_{x/3} Ti O_3$ [42, 168]. A volatilização destes elementos, auxilia na formação da fase secundária presente dos perfis de difração de raios X apresentados na figura 3.7. Porém, quando o material não apresenta fases espúrias, os íons volatilizados para a estabilização da carga, formam óxidos que são volatilizados do material durante a calcinação. Neste contexto, o termo a da equação 3.5 torna-se zero e os coeficientes b , c e d ficam como:

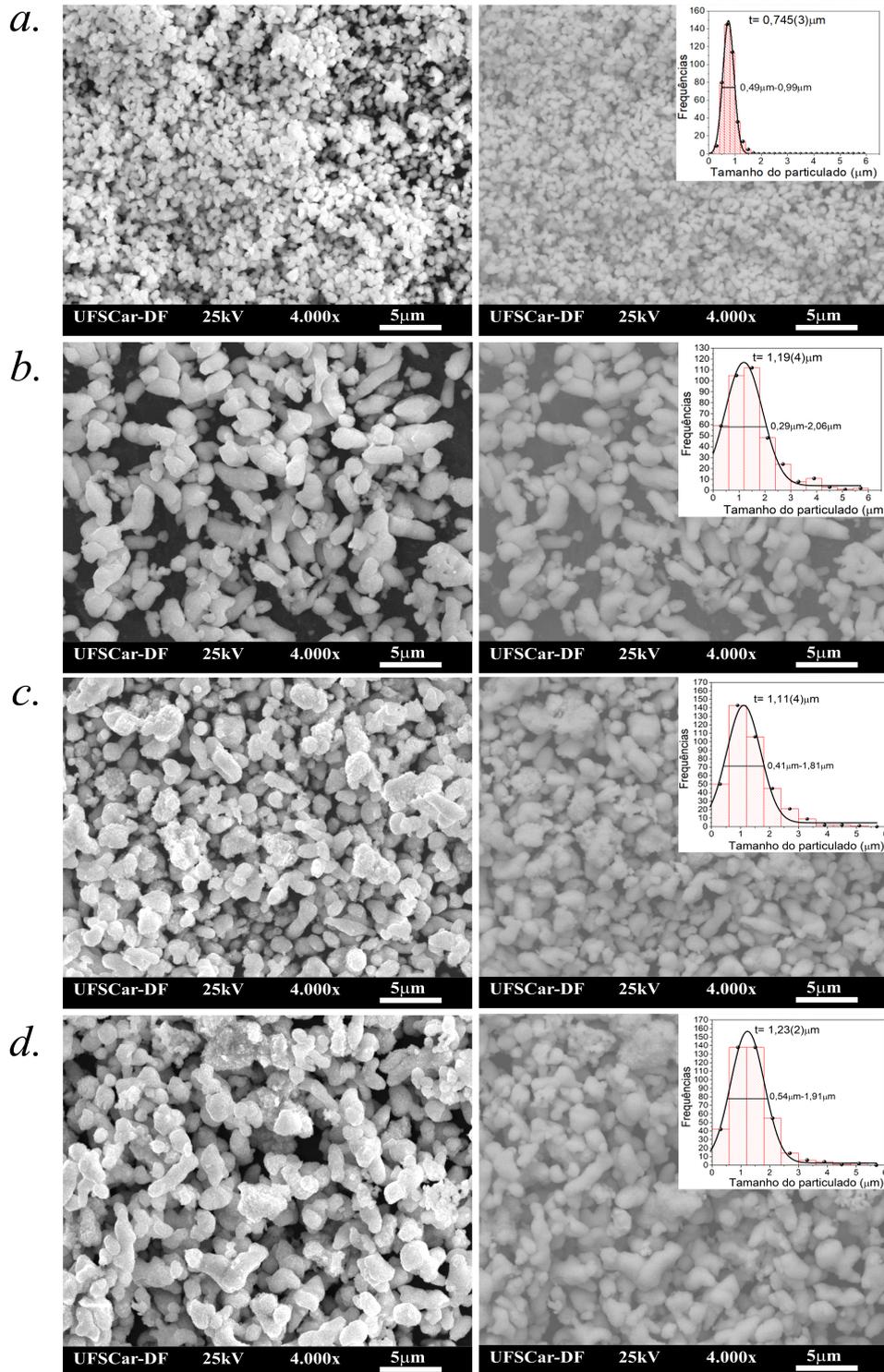
$$b = \frac{\alpha}{8} \quad (3.6)$$

$$b = c + d \quad (3.7)$$

A morfologia e a observação qualitativa das fases presentes nos pós cerâmicos calcinados de $BNBK86$ e $BNBK88$ dopados com tântalo foram estudadas mediante microscopia eletrônica de varredura (MEV) nos modos SEI e BEI. As micrografias MEV obtidas são apresentadas nas figuras 3.8 e 3.9, juntamente com as análises estatísticas do tamanho do particulado que compõe cada composição do estudo.

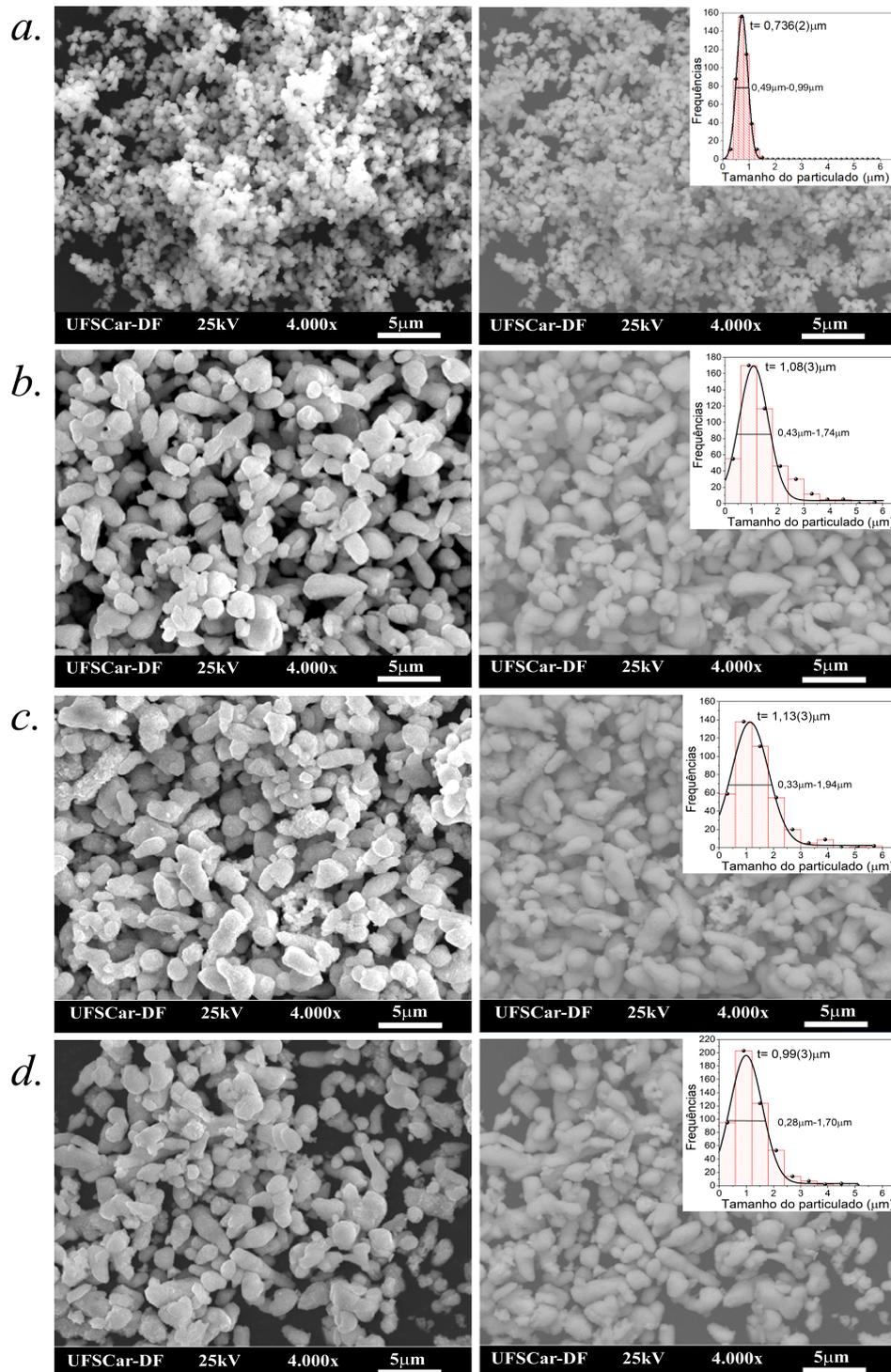
Como pode ser observado nas imagens MEV obtidas, com o aumento do teor da dopagem de tântalo observa-se um aumento no tamanho das partículas e um alargamento na distribuição do tamanho das partículas, oriundo da tendência da formação de aglomerados, sendo tal tendência não observada para as composições base (sem tântalo) (figuras 3.8a e 3.9a). Este efeito pode estar relacionado com a desordem estrutural gerada pela incorporação do íon de Ta^{5+} na rede do material e pela presença de fases secundárias,

Figura 3.8 – Micrografias MEV no modo SEI (gráficos à esquerda) e BEI (gráficos à direita), junto com os histogramas das distribuições do tamanho do particulado das amostras calcinadas do sistema *BNBK86Ta100α*: *a.* $\alpha = 0$ *b.* $\alpha = 0,01$; *c.* $\alpha = 0,015$ e *d.* $\alpha = 0,02$.



Fonte: Autoria própria.

Figura 3.9 – Micrografias MEV no modo SEI (gráficos à esquerda) e BEI (gráficos à direita), junto com os histogramas das distribuições do tamanho do particulado das amostras calcinadas do sistema *BNBK88Ta100α*: *a.* $\alpha = 0$ *b.* $\alpha = 0,01$; *c.* $\alpha = 0,015$ e *d.* $\alpha = 0,02$.



Fonte: Autoria própria.

que permitem incrementar a densidade de energia superficial dos materiais, favorecendo a aglomeração.

Biljana e colaboradores [114] em um estudo da composição $Bi_4Ti_3O_{12}$, de estrutura tipo Aurivillius com $m = 3$, reportaram um incremento na tendência de aglomeração do pó do material com o tempo, dificultando a determinação do tamanho do particulado por meio de imagens MEV.

As análises de MEV no modo BEI dos pós cerâmicos calcinados de *BNBK86* e *BNBK88* dopados com tântalo, apresentadas no lado direito das figuras 3.8 e 3.9, indicam que dentro do limite de detecção do equipamento, a fração das fases secundárias presentes para as composições dopadas com teores de $\alpha = 0,015$ e $0,020$ de tântalo é muito pequena, pois não foi possível detectar diferença significativa no contraste das imagens MEV obtidas.

Por outro lado, dos resultados apresentados nos histogramas, pode ser observado que todas as composições apresentam uma variação muito grande do tamanho do particulado, passando de valores máximos de $1,5\mu m$ a $4,5\mu m$ e valores médios de $0,73\mu m$ a $1,23\mu m$ para os dois sistemas *BNBK86Ta100 α* e *BNBK88Ta100 α* . Este comportamento está relacionado com a tendência de aglomeração apresentado nas distintas composições.

De acordo com os resultados obtidos nesta etapa da calcinação, conseguiu observar-se que as composições *BNBK86* e *BNBK88* dopadas com tântalo, apresentam uma forte tendência à produção de fases secundárias para grandes teores do íon de Ta^{5+} . A presença destas fases secundárias em eletrocerâmicas sintetizadas pelo método de reação de estado sólido não é incomum [46, 120, 162, 163], pois muitos materiais necessitam de mais de uma etapa de reação durante o procedimento de calcinação e muitas vezes podem ocorrer em temperaturas distintas. Em muitos casos, a proporção da fase secundária é finalmente convertida na fase desejada durante o procedimento de sinterização do material, como no caso do sistema binário BNBT6 [163].

Os resultados obtidos na fase da calcinação nas amostras dopadas, indicam a necessidade da realização de um estudo da otimização das condições de sinterização, a fim de conhecer a temperatura na qual os materiais dopados podem apresentar uma densificação adequada e uma redução e/ou eliminação das fases secundárias ainda presentes, observando-se quais condições de sinterização são as mais favoráveis para o aprimoramento das propriedades elétricas das diferentes condições.

Entre os parâmetros de controle do procedimento de sinterização, se destacam a temperatura, o tempo e a atmosfera. Neste estudo, os parâmetros tempo e atmosfera foram mantidos constantes, tendo sido avaliado a influência da temperatura de sinterização sobre os aspectos de densificação, morfologia e propriedades estruturais das cerâmicas de *BNBK* dopadas com tântalo. Para este estudo, foram empregadas quatro temperaturas de sinterização ($1000^\circ C$, $1050^\circ C$, $1100^\circ C$ e $1150^\circ C$) por duas horas para todas as composições

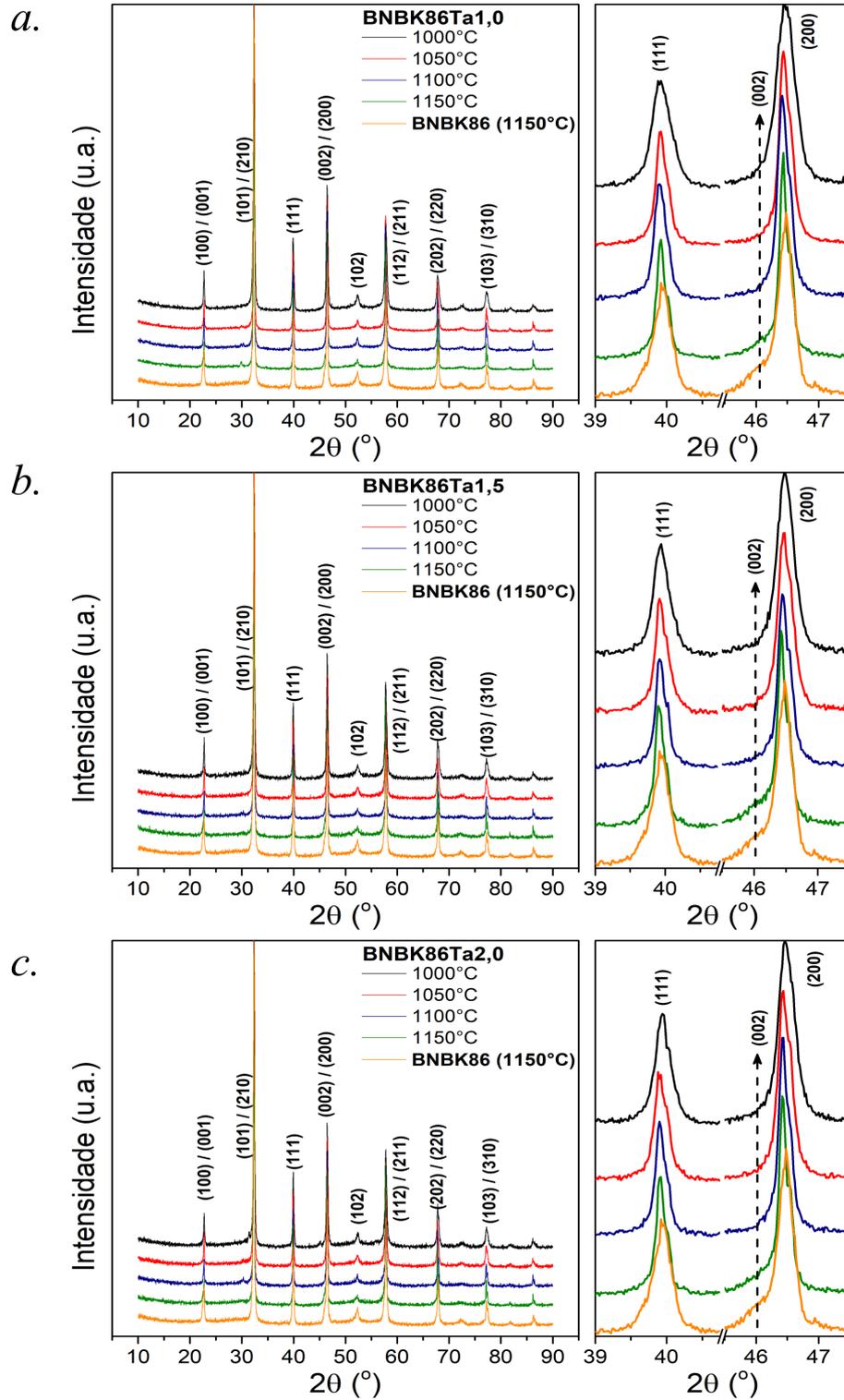
dopadas.

As amostras de $BNBK86Ta100\alpha$ e $BNBK88Ta100\alpha$, obtidas nas diferentes condições de sinterização anteriormente descritas, foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), sendo os resultados obtidos apresentados pelas figuras 3.10 e 3.11, respectivamente. Conforme observado, os perfis de DRX das diferentes composições em estudo não apresentaram alterações estruturais significativas com a variação dos parâmetros de sinterização, sendo identificados como estruturas do tipo perovskita. Um aspecto relevante observado é que a fração da fase secundária, previamente descrita como de estrutura Aurivillius, apresenta variação significativa como o aumento da temperatura de sinterização, sendo que na maioria dos casos a temperatura de 1150°C foi a que apresentou a menor fração desta fase.

Nesta temperatura, pode ser observado que os perfis de DRX entre 39° e 47° apresentaram um desdobramento dos picos, juntamente com a presença de um ombro em 46° , pertencente à fase tetragonal, como já foi previamente estabelecido para composições sem tântalo (vide figura 3.1). Este comportamento sugere, que a fase secundária presente nas composições dopadas com tântalo está sendo convertida na fase de interesse, de maneira similar aos resultados reportados por Dong Hou e colaboradores [163] para o sistema BNBT, que indicaram que a fase secundária do tipo BLSF com $m = 2$ desaparece em altas temperaturas, convertendo-se na fase pura do BNBT mediante a energia térmica recebida durante o processo de sinterização.

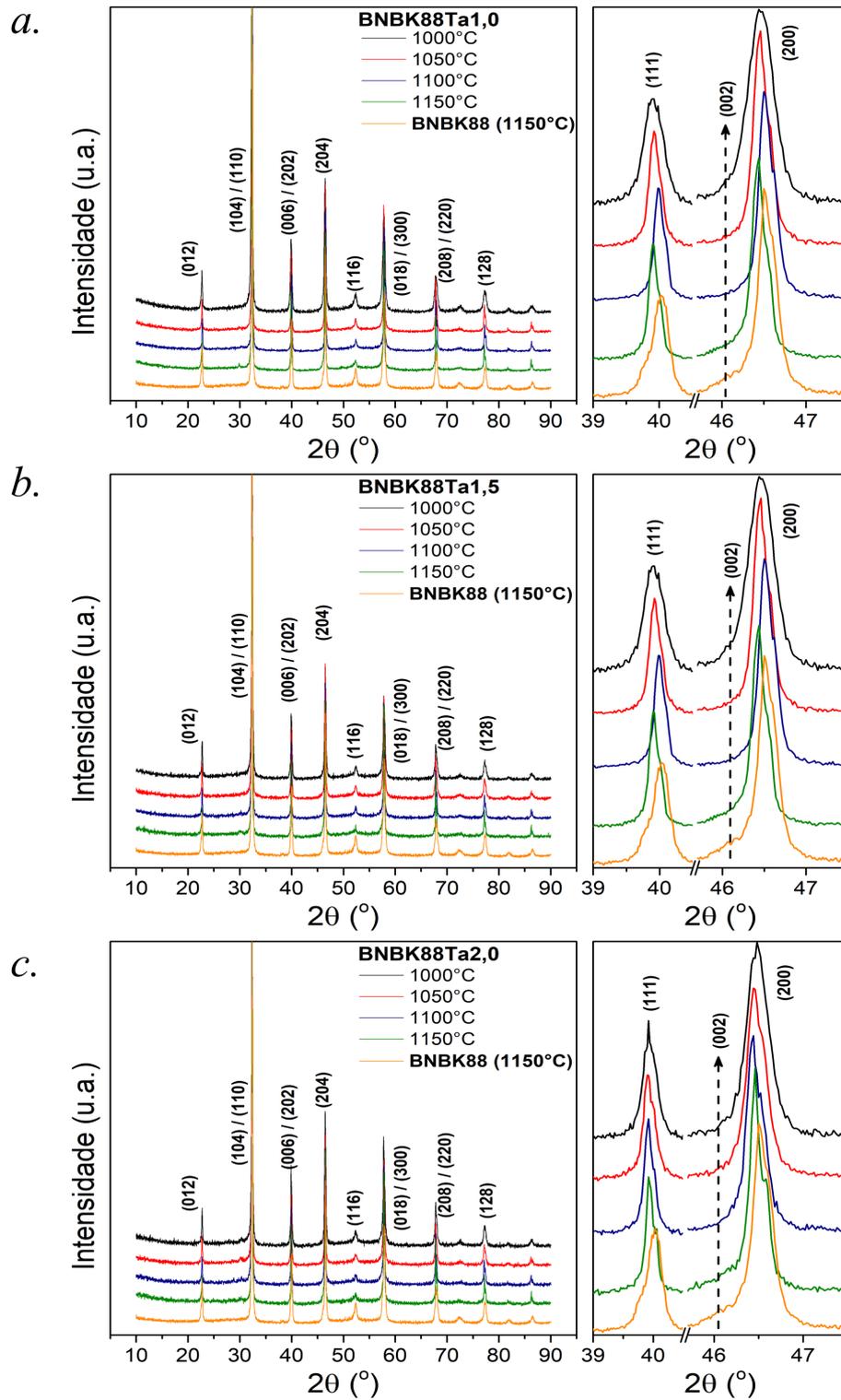
De acordo aos resultados obtidos de DRX para as distintas temperaturas de sinterização, a temperatura de 1150°C aparenta ser a mais adequada do ponto de vista estrutural (redução da fase secundária e presença da estrutura desejada). Portanto, como forma comparativa são apresentadas na figura 3.12 os perfis de DRX obtidos para as diferentes composições sinterizadas a 1150°C . Neste gráfico observa-se uma presença mínima do pico associado ao plano (119) da fase secundária. No entanto, a observação desta fase secundária, mesmo que em proporções diminutas em 1150°C pode ser um indicativo da necessidade de um maior tempo e/ou temperatura para que o processo de conversão total desta fase conclua. Contudo, a baixa temperatura de volatilização dos óxidos de Bi_2O_3 e K_2O , inviabilizam o avanço destes parâmetros, pois a volatilização destes compostos incrementam a concentração de defeitos já existentes no material, degradando suas propriedades elétricas, além de favorecerem o crescimento da fase secundária, como observado para as composições com teores de tântalo, $\alpha = 0,01$.

Figura 3.10 – Perfis de difração de raios X em temperatura ambiente, das cerâmicas $BNBK86Ta100\alpha$ sinterizadas a diferentes temperaturas: *a.* $\alpha = 0,01$ *b.* $\alpha = 0,015$; *c.* $\alpha = 0,02$.



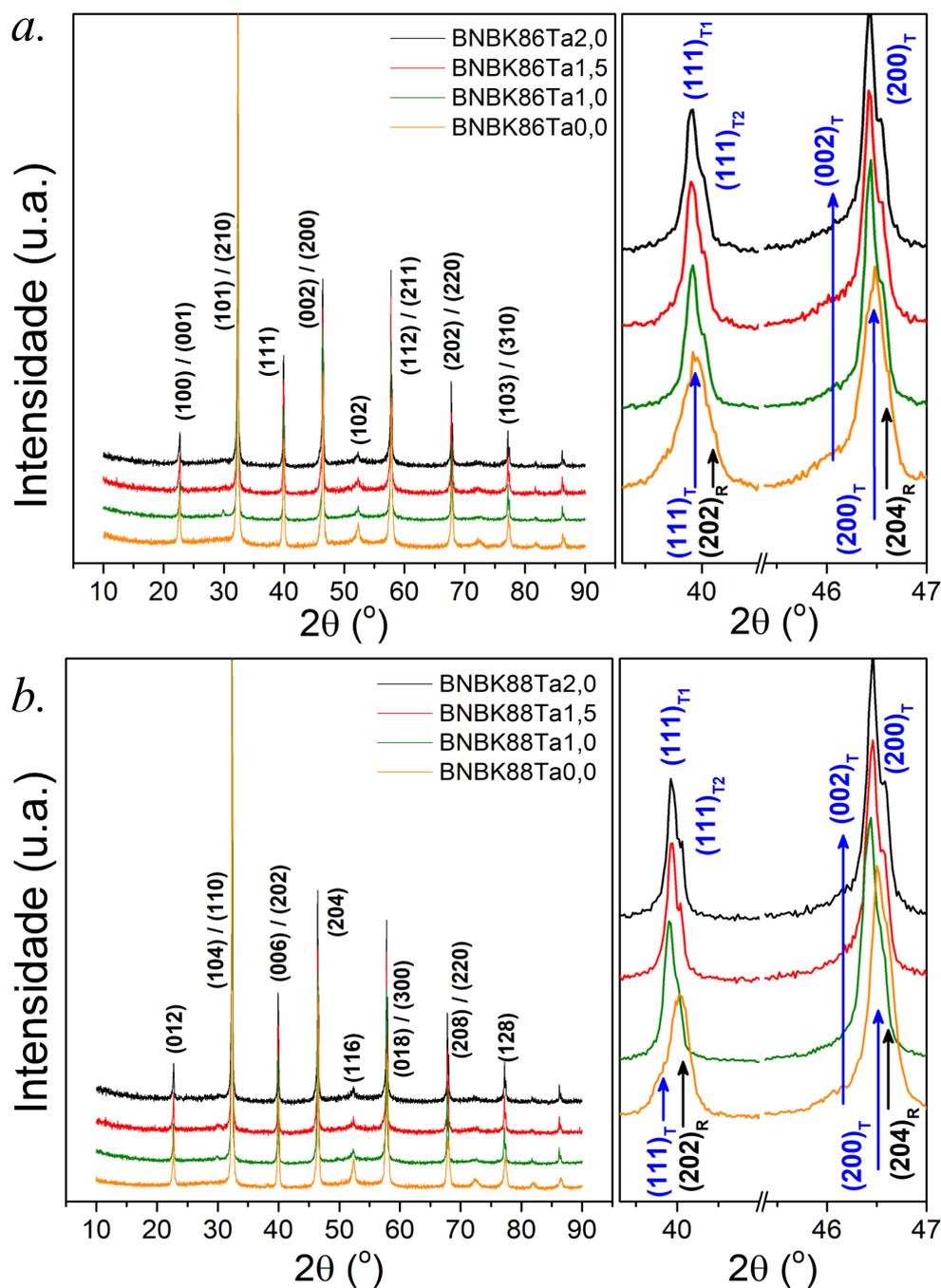
Fonte: Autoria própria.

Figura 3.11 – Perfis de difração de raios X em temperatura ambiente, das cerâmicas $BNBK88Ta100\alpha$ sinterizadas em diferentes temperaturas: *a.* $\alpha = 0,01$ *b.* $\alpha = 0,015$; *c.* $\alpha = 0,02$.



Fonte: Autoria própria.

Figura 3.12 – Perfis de difração de raios X em temperatura ambiente, das cerâmicas sinterizadas a 1150°C: a. *BNBK86Ta100α* e b. *BNBK88Ta100α*.



Fonte: Autoria própria.

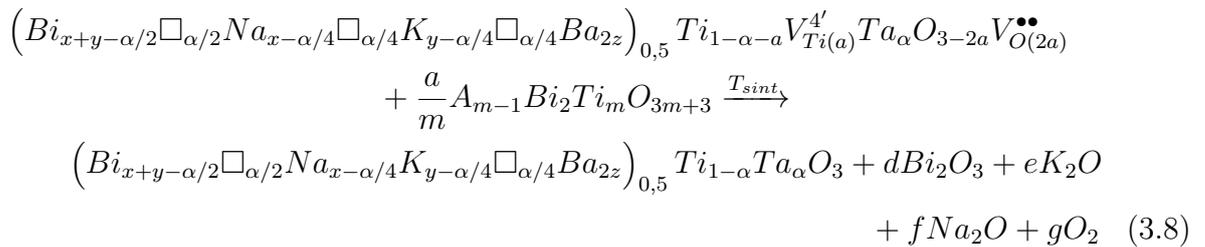
Outro comportamento observado nos perfis de difração apresentados na figura 3.12, são os deslocamentos das reflexões para menores valores de 2θ , presentes entre 38° até 47° em relação aos picos das composições não dopadas. A variação destes picos, formados principalmente pela fase tetragonal no *BNBK86* e a fase romboédrica no *BNBK88*, indicam um aumento do volume da cela unitária nas diversas composições dopadas, devido principalmente à substituição efetiva no sítio B da estrutura perovskita, do íon de Ti^{4+}

(0,605Å) pelo íon de tântalo Ta^{5+} que possui um raio iônico maior (0,64Å) [85,87].

Segundo os resultados anteriormente reportados na literatura para a cerâmica *BNBK86* [52], a fase tetragonal P4bm apresenta maior volume da cela unitária que a tetragonal ferroelétrica P4mm (vide tabela A.1). Portanto, o incremento do volume da cela unitária e a falta dos planos romboedrais (202)/(204) entre 39° até 47° observado nos materiais dopados com tântalo, poderia estar relacionado com o incremento da proporção da fase tetragonal P4bm de interesse em todas as composições.

No caso da cerâmica *BNBK88*, a reflexão ao redor de 40° está associada principalmente à existência da fase romboédrica R3c que é fortemente polar. A variação deste pico, indica que no sistema *BNBK88Ta100α*, a dopagem com tântalo pode ter gerado um forte incremento da fase tetragonal P4bm e uma redução da fase romboédrica R3c, diminuindo a ordem ferroelétrica de longo alcance e induzindo o comportamento antiferroelétrico no material. Estes resultados estão em concordância com os reportados na literatura para os sistemas baseados em BNT dopados com tântalo [74, 83–85, 95], onde a introdução do íon de Ta^{5+} na matriz do BNT promove nos materiais uma estabilização da fase tetragonal e um comportamento antiferroelétrico em baixas temperaturas.

De acordo com os anteriores resultados, as diversas composições produzidas podem apresentar uma mistura de fases tetragonais, onde a fase majoritária é possivelmente a tetragonal antiferroelétrica P4bm, que tem como característica a presença de picos estreitos e alargados nos perfis de difração. Estes resultados permitem identificar uma reação estequiométrica entre as fases puras e as fases secundárias apresentadas na calcinação, quando os materiais são sinterizados em altas temperaturas segundo a seguinte reação:



onde d , e , f , representam o número de moles dos óxidos volatilizados.

No caso em que a fase secundária fosse o $K_{0,5} Bi_{4,5} Ti_4 O_{15}$ com $m=4$, os valores dos

materiais evaporados seriam:

$$d = \frac{9}{16}a \quad (3.9)$$

$$e = \frac{1}{16}a \quad (3.10)$$

$$f = 0 \quad (3.11)$$

$$g = \frac{1}{8}a \quad (3.12)$$

Na equação estequiométrica 3.8, não foram considerados os efeitos das vacâncias dos íons nos sítios A e sua geração das vacâncias de oxigênio no material. Estas considerações serão levadas em consideração para as análises dos resultados das caracterizações elétrica da próxima seção.

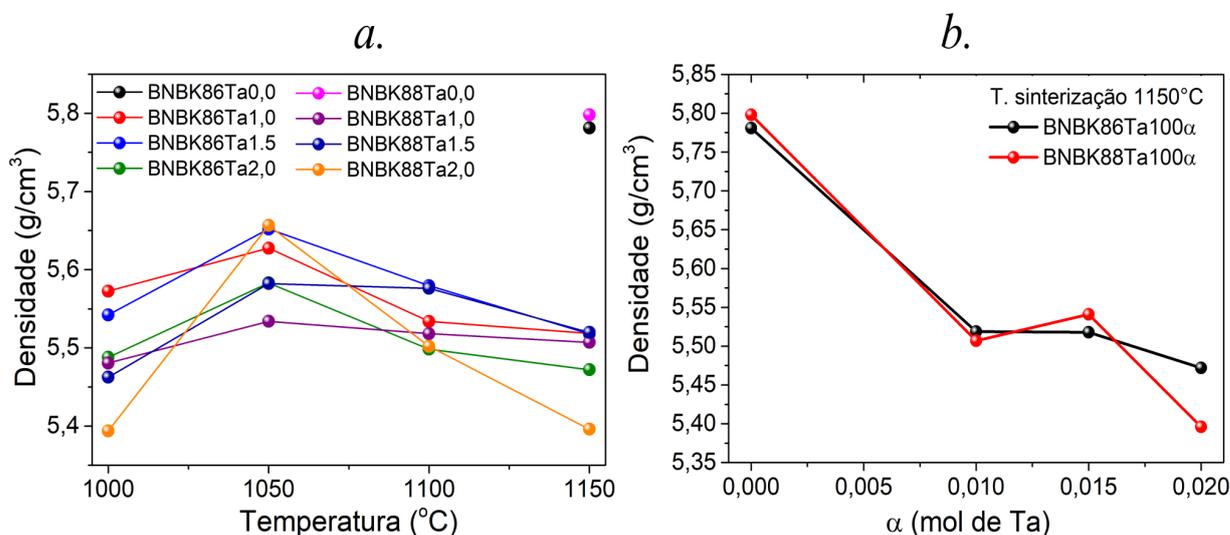
Os resultados das medidas de densidade experimental feitas pelo método de Arquimedes nas cerâmicas $BNBK86Ta100\alpha$ e $BNBK88Ta100\alpha$ sinterizadas entre 1000°C até 1150°C , são apresentadas na figura 3.13. Como pode ser observado, com o incremento da temperatura é apresentado um aumento na densidade do material até a temperatura de 1050°C . Neste ponto, as diversas composições apresentam uma rápida redução da densidade experimental, chegando a obter um valor mínimo em 1150°C . Este comportamento apresentado nas cerâmicas em estudo, indicam que a partir de 1050°C , as diversas composições começam a perder os elementos da rede pela volatilização, sendo gerados defeitos de vacâncias no material, e conseqüentemente um aumento na porosidade e uma diminuição do tamanho do grão, como foi reportado na literatura por Li Jin e colaboradores [4].

Por outro lado, os resultados obtidos por DRX indicaram que a redução da fase secundária ocorre efetivamente para temperaturas da ordem de 1150°C . Portanto, esta variação da resposta entre as medidas de densidade e o DRX, indicam que o material apresenta um incremento na desordem estrutural com a dopagem e a temperatura, nos levando a considerar também a resposta dielétrica e ferroelétrica das cerâmicas de $BNBK86$ e $BNBK88$ dopadas com tântalo, sinterizadas em diferentes temperaturas, como forma de estabelecer a melhor temperatura de sinterização, sem a degradação destas propriedades. Os resultados destas medidas serão apresentados no decorrer desta seção.

Na figura 3.13b, são apresentados os resultados comparativos para as composições $BNBK86Ta100\alpha$ e $BNBK88Ta100\alpha$ sinterizadas a 1150°C . Neste gráfico é observado que a densidade experimental, é reduzida em aproximadamente 5% para composições dopadas com $\alpha = 0,01$ e $0,015$, e da ordem de 7% para as amostras com $\alpha = 0,02$, em relação á densidade das respectivas composições base. Esta variação da densidade é um indicativo de que o material sinterizado apresenta um incremento da porosidade e/ou uma diminuição do tamanho do grão em função do teor de tântalo.

Nas figuras 3.14 e 3.15 são apresentadas as imagens MEV obtidas nos modos SEI e BEI para as cerâmicas de $BNBK86Ta100\alpha$ e $BNBK88Ta100\alpha$ sinterizadas a 1150°C ,

Figura 3.13 – Valores das densidades experimentais obtidas pelo método de Arquimedes nas cerâmicas de $BNBK86Ta100\alpha$ e $BNBK88Ta100\alpha$: a. sinterizadas entre 1000°C até 1150°C e b. sinterizadas a 1150°C .



Fonte: Autoria própria.

respectivamente.

De acordo aos resultados apresentados nestes gráficos, as amostras não apresentam fases secundárias que possam ser visíveis pelo modo BEI nas diferentes composições. Isto indica que a fração da fase secundária observada na caracterização por DRX é muito baixa. Outra característica importante na dopagem com o tântalo, é a redução do tamanho do grão, passando de um modo bimodal para as composições bases a um único modo nas composições dopadas, com valores de tamanhos de grão entre $0,347\mu\text{m} - 0,498\mu\text{m}$ para o $BNBK86Ta100\alpha$ e $0,338\mu\text{m} - 0,358\mu\text{m}$ para o $BNBK88Ta100\alpha$ como é apresentado na tabela 3.3.

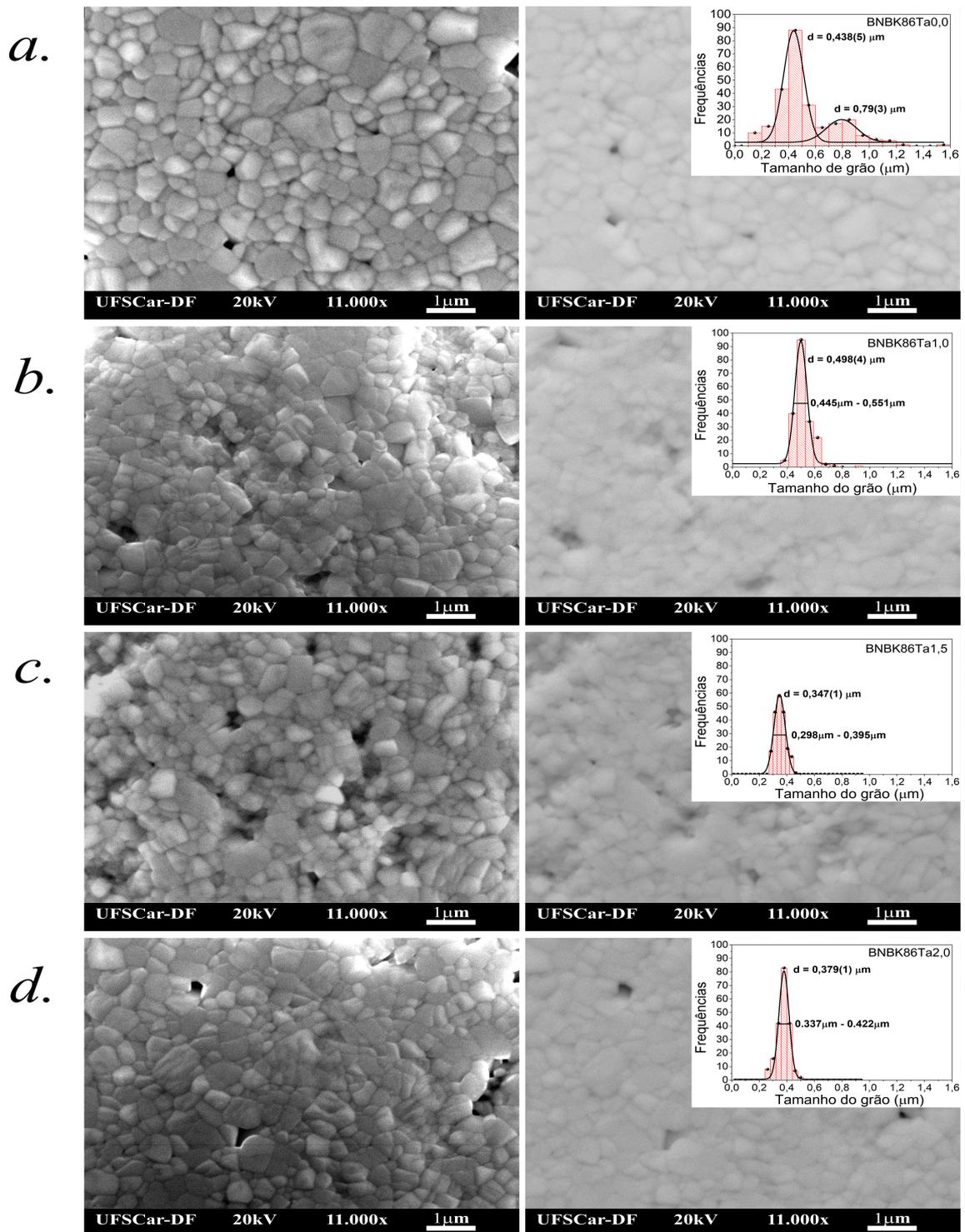
Tabela 3.3 – Valores obtidos para o tamanho médio do grão em função do teor de tântalo, para as composições $BNBK86Ta100\alpha$ e $BNBK88Ta100\alpha$ sinterizadas em 1150°C .

α (mol)	BNBK86Ta100 α	BNBK88Ta100 α
	μm	μm
0,000	0,525 (5)	0,674 (6)
0,010	0,498 (8)	0,338 (9)
0,015	0,379 (9)	0,358 (11)
0,020	0,347 (11)	0,345 (12)

Fonte: Autoria própria.

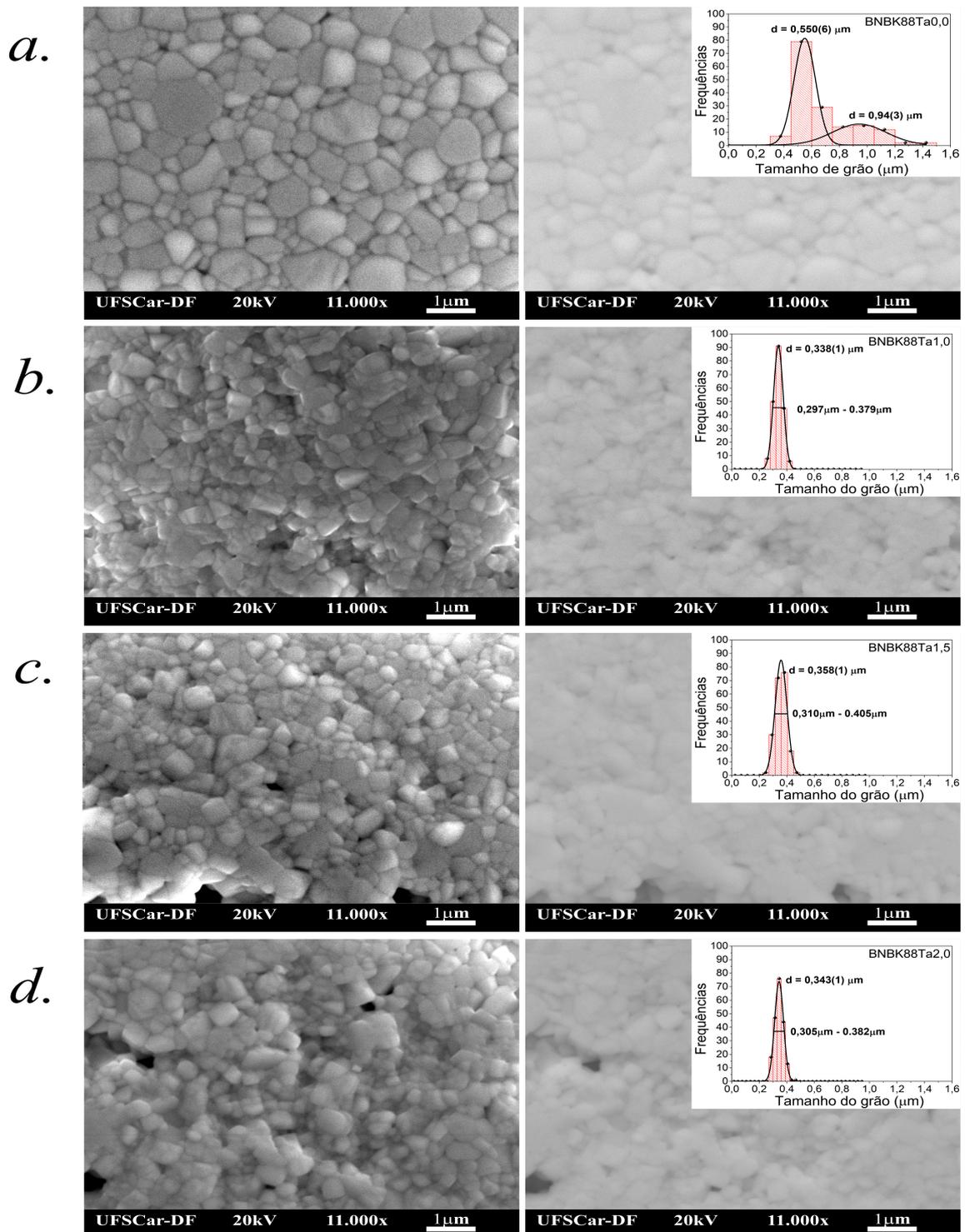
A redução do tamanho de grão tem sido reportado na literatura como uma das

Figura 3.14 – Micrografias MEV nas superfícies das composições sinterizadas a 1150°C do sistema $BNBK86Ta100\alpha$, no modo SEI (esquerda) e BEI (direita), com os histogramas das distribuições do tamanho do grão: *a.* $\alpha = 0$; *b.* $\alpha = 0,01$; *c.* $\alpha = 0,015$ e *d.* $\alpha = 0,02$.



Fonte: Autoria própria.

Figura 3.15 – Micrografias MEV nas superfícies das composições sinterizadas a 1150°C do sistema $BNBK88Ta100\alpha$, no modo SEI (esquerda) e BEI (direita), com os histogramas das distribuições do tamanho do grão: *a.* $\alpha = 0$; *b.* $\alpha = 0,01$; *c.* $\alpha = 0,015$ e *d.* $\alpha = 0,02$.



Fonte: Autoria própria.

principais causas da diminuição do caráter polar em diversos sistemas [4, 10, 56, 75]. Esta redução do caráter polar pode estar relacionada com a transição entre um estado de multidomínios, com grãos grandes, para um estado de monodomínios, de grãos pequenos [4], podendo gerar diversos efeitos, como a fixação ou *clamping* entre os grãos vizinhos e baixa presença das paredes de domínios ferroelétricos. Como consequência, dificulta-se os deslocamentos das paredes dos domínios ferroelétricos e a comutação dos domínios, reduzindo os valores de P_r , E_c e alterando o formato quadrado das curvas PvsE, típico de um ordenamento ferroelétrico de longo alcance, para curvas PvsE do tipo *slim loop*, características do estado relaxor [4].

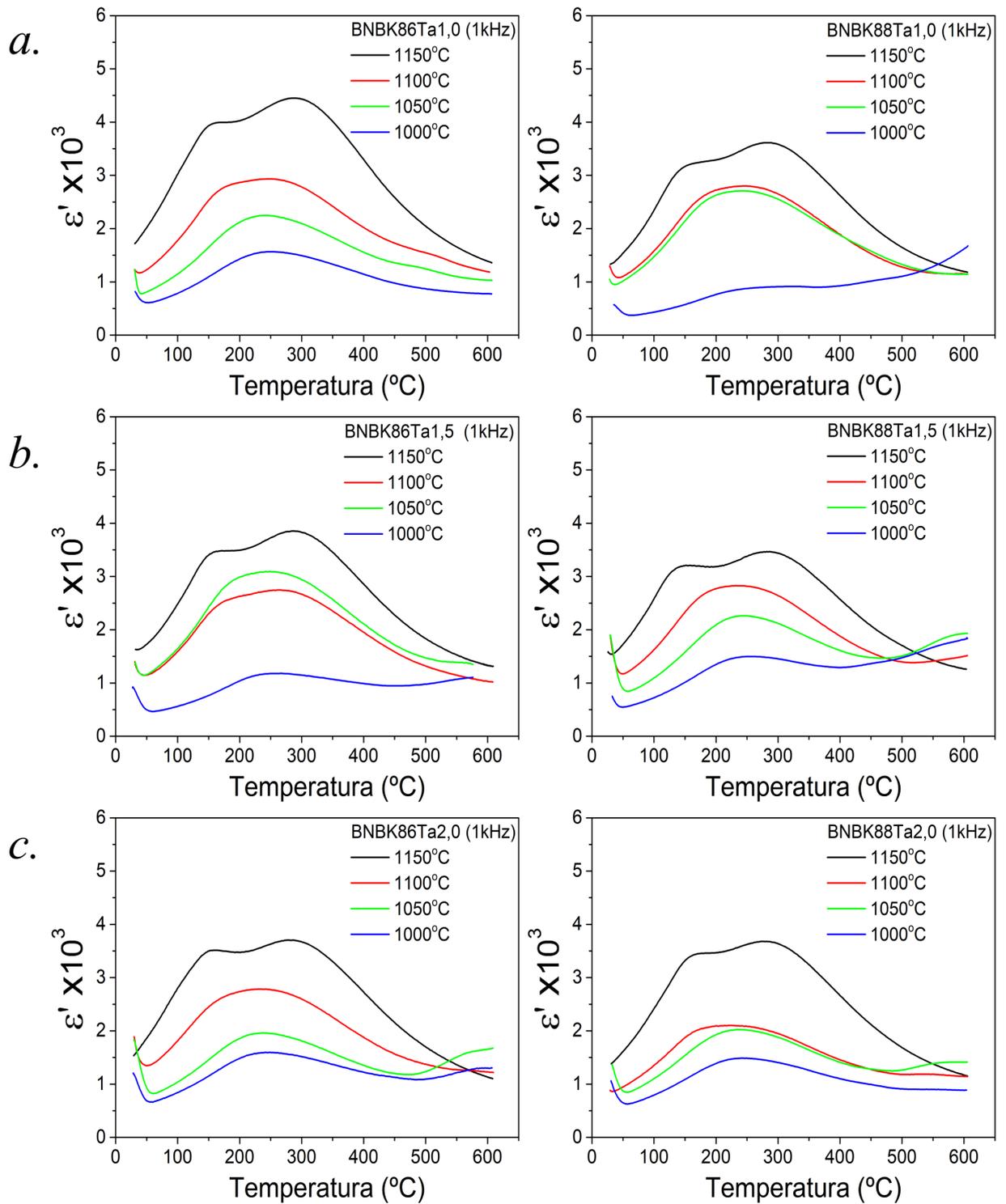
Entre os materiais que tem sido reportados com este comportamento, destacam-se o $BaTiO_3$ (BT) [4], o sistema ternário $BNBK$ [56, 58, 75, 127, 134] e os materiais dopados com tântalo como o $(Bi_{0,5}Na_{0,5})_{0,94}Ba_{0,06}(Ti_{1-x}Ta_x)O_3$ [3, 88], $Bi_{1/2}(Na_{0,8}K_{0,2})_{1/2}(Ti_{1-x}Ta_x)O_3$ [74], $(Bi_{0,5}Na_{0,5})_{0,1}Ba_{0,90}(Ti_{1-x}Ta_x)O_3$ [85], $Bi_4Ti_{3-x/5}Ta_{x/5}O_{12}$ [82], $(Ba_{0,7}Ca_{0,3})_{1-x/2}(Ti_{1-x}Ta_x)O_3$ [87] e o $Ba_{0,85}Ca_{0,15}(Zr_{0,1}Ti_{0,9})_{1-x}Ta_xO_3$ [89]. Sendo que a composição estudada na referência [87] foi a única obtida considerando-se a compensação da carga.

Com o intuito de observar o efeito da variação da temperatura de sinterização nas propriedades elétricas das diferentes composições, foram realizadas as medidas de permissividade dielétrica para as amostras cerâmicas dopadas sinterizadas em diferentes temperaturas, sendo tais resultados apresentados na figura 3.16 para os sistemas $BNBK86Ta100\alpha$ e $BNBK88Ta100\alpha$ para a frequência de 1kHz, respectivamente.

Conforme pode-se observar na figura 3.16, a resposta da permissividade elétrica em função da temperatura apresenta uma forte dependência com a temperatura de sinterização empregada. Para uma temperatura de sinterização de 1000°C a resposta dielétrica apresentou uma drástica redução. Outra característica importante que pode ser observada na resposta dielétrica das composições sinterizadas nas temperaturas de 1000°C e 1050°C, é a presença de fenômenos de dispersão dielétrica em baixas temperaturas, que produzem um incremento na perda dielétrica, inviabilizando as aplicações capacitivas destes materiais próximo da temperatura ambiente. Atthakorn e colaboradores [127] reportaram um comportamento similar no estudo do sistema ternário $BNBK$ com a temperatura de sinterização. Segundo tais autores, o efeito da dispersão em baixas temperaturas presente nos materiais está relacionado com o fato de que as composições por eles estudadas ainda não haviam atingindo completamente a cristalinidade do material, o que resulta na formação de defeitos no material que se apresentam como uma dispersão nas medidas dielétricas em baixas temperaturas, juntamente com uma variação nas temperaturas de depolarização.

Os resultados aqui obtidos reforçam a hipótese de que os materiais sinterizados em temperaturas inferiores a 1150°C necessitam de mais energia térmica para completar a reação estabelecida pela equação 3.8 e a consequente formação da composição dese-

Figura 3.16 – Parte real da permissividade elétrica (ϵ') como função da temperatura, para a frequência de 1kHz, das composições $BNBK86Ta100\alpha$ e $BNBK88Ta100\alpha$ sinterizadas em diferentes temperaturas: *a.* $\alpha = 0,01$; *b.* $\alpha = 0,015$ e *c.* $\alpha = 0,02$.



Fonte: Autoria própria.

jada. Outro resultado também interessante é que as temperaturas de sinterização que resultaram em materiais com maiores valores de densidade (1000°C até 1050°C), não propiciaram as melhores respostas dielétricas. Deste modo, serão selecionadas as composições de *BNBK86Ta100α* e *BNBK88Ta100α* que foram sinterizadas em 1150°C para os estudos da influência da dopagem com tântalo nas propriedades elétricas, mecânicas e de armazenamento de energia deste trabalho.

Um quadro mais completo das medidas dielétricas em função da temperatura de sinterização, é apresentado nos gráficos B.1, B.2 e B.3 do apêndice B.

3.3 Influência da dopagem com tântalo nas propriedades elétricas, mecânicas e de armazenamento de energia em cerâmicas de BNBK

Com a finalidade de uma melhor interpretação das anomalias observadas na resposta dielétrica exibida pelas cerâmicas de $BNBK86Ta100\alpha$ e $BNBK88Ta100\alpha$, estes resultados serão apresentados e analisados de modo comparativo com aqueles obtidos por caracterizações por espectroscopia mecânica (Q^{-1} e o módulo de elasticidade) em função da temperatura, e para diferentes frequências, por se tratarem de técnicas experimentais complementares.

As figuras 3.17 e 3.18 apresentam as curvas de módulo de elasticidade, atrito interno (Q^{-1} , dissipação de energia mecânica), parte real da permissividade dielétrica (ϵ') e perdas dielétricas ($Tg\delta$) como função da temperatura e em diferentes frequências de análise, para as cerâmicas de $BNBK86Ta100\alpha$ e $BNBK88Ta100\alpha$, respectivamente.

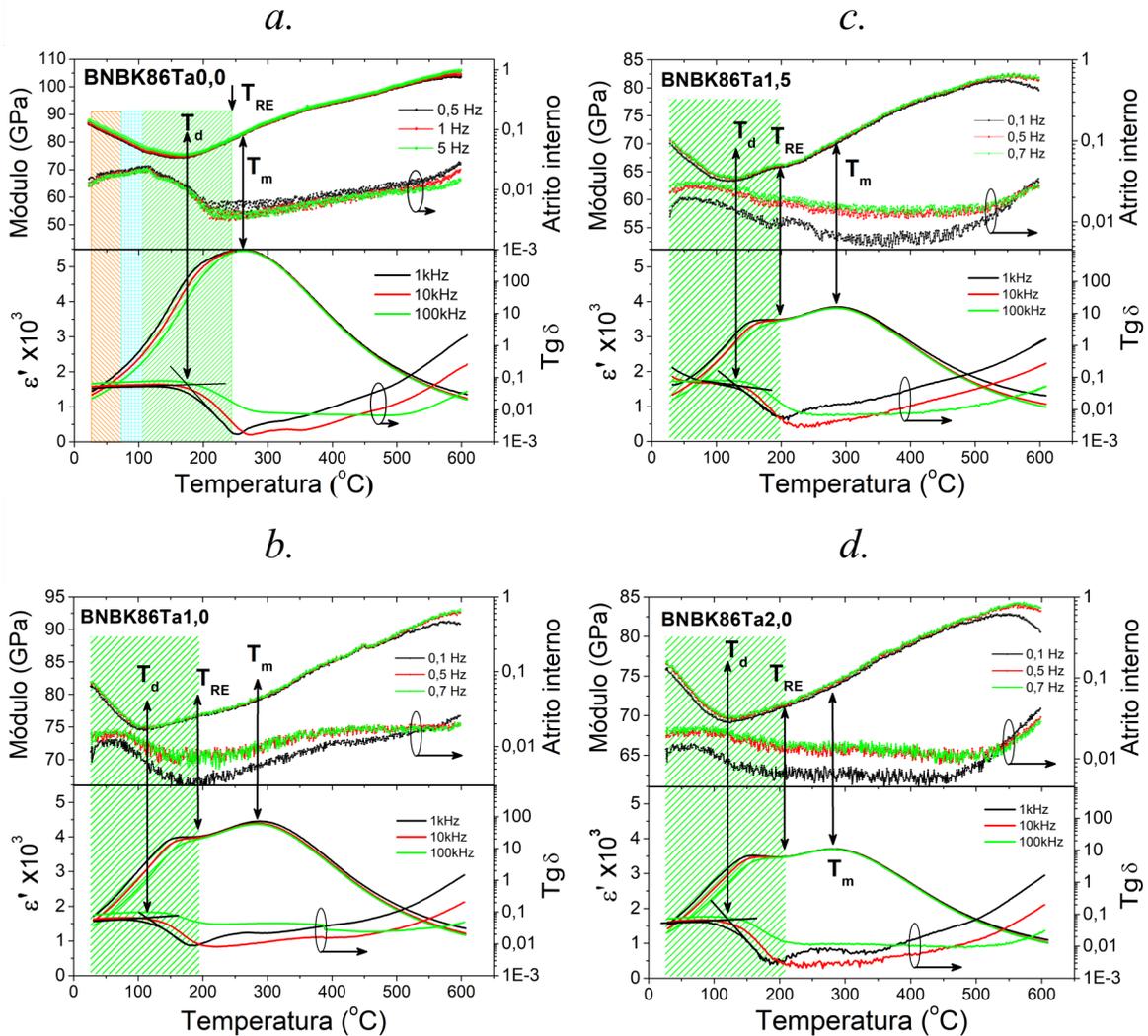
Nestes gráficos, para todas as amostras analisadas foram observadas as seguintes anomalias: T_d , associada com o pico das perdas dielétricas, com a dispersão com a frequência na parte real da permissividade elétrica e com o valor mínimo exibido para o módulo de elasticidade do material; T_{RE} associado com o final da dispersão com frequência na parte real da permissividade e com os mínimos observados nas perdas dielétricas e mecânicas, e T_m associado com o valor máximo da parte real da permissividade dielétrica.

Adicionalmente para as composições $BNBK88Ta100\alpha$, as caracterizações por espectroscopia mecânica apresentaram uma mudança de comportamento do módulo de elasticidade para temperaturas da ordem de 400°C, denotado por T' na curva obtida para a composição $BNBK88$ (figura 3.18a) que se mostrou ser independente da frequência, acompanhado por uma fraca variação na dissipação de energia mecânica, podendo ser este efeito devido à transições de fases estruturais nestas regiões, possivelmente entre fases não polares de baixo grau de distorção (pseudocúbica) para a fase cúbica. Em cerâmicas de BNBT6 foi reportado que nesta faixa de temperatura a ocorrência de uma transição de fase entre as simetrias tetragonal $P4/mbm$ para a cúbica $Pm\bar{3}m$ [160].

Já para as composições $BNBK86Ta100\alpha$, como desde a composição base ($BNBK86$) a simetria majoritária é tetragonal, e como o efeito da dopagem com tântalo é tornar mais tetragonais estes materiais, espera-se uma redução significativa da temperatura de ocorrência desta transição de fase, o que poderia justificar a não observação desta anomalia para tais composições, podendo tal mecanismo estar superposto com as demais anomalias observadas.

Com respeito a anomalia T_d pode-se observar as seguintes características:

Figura 3.17 – Caracterizações mecânicas e dielétricas como função da temperatura e em diferentes frequências, das cerâmicas $BNBK86Ta_{100\alpha}$: *a.* $\alpha = 0$; *b.* $\alpha = 0,01$; *c.* $\alpha = 0,015$ e *d.* $\alpha = 0,02$.

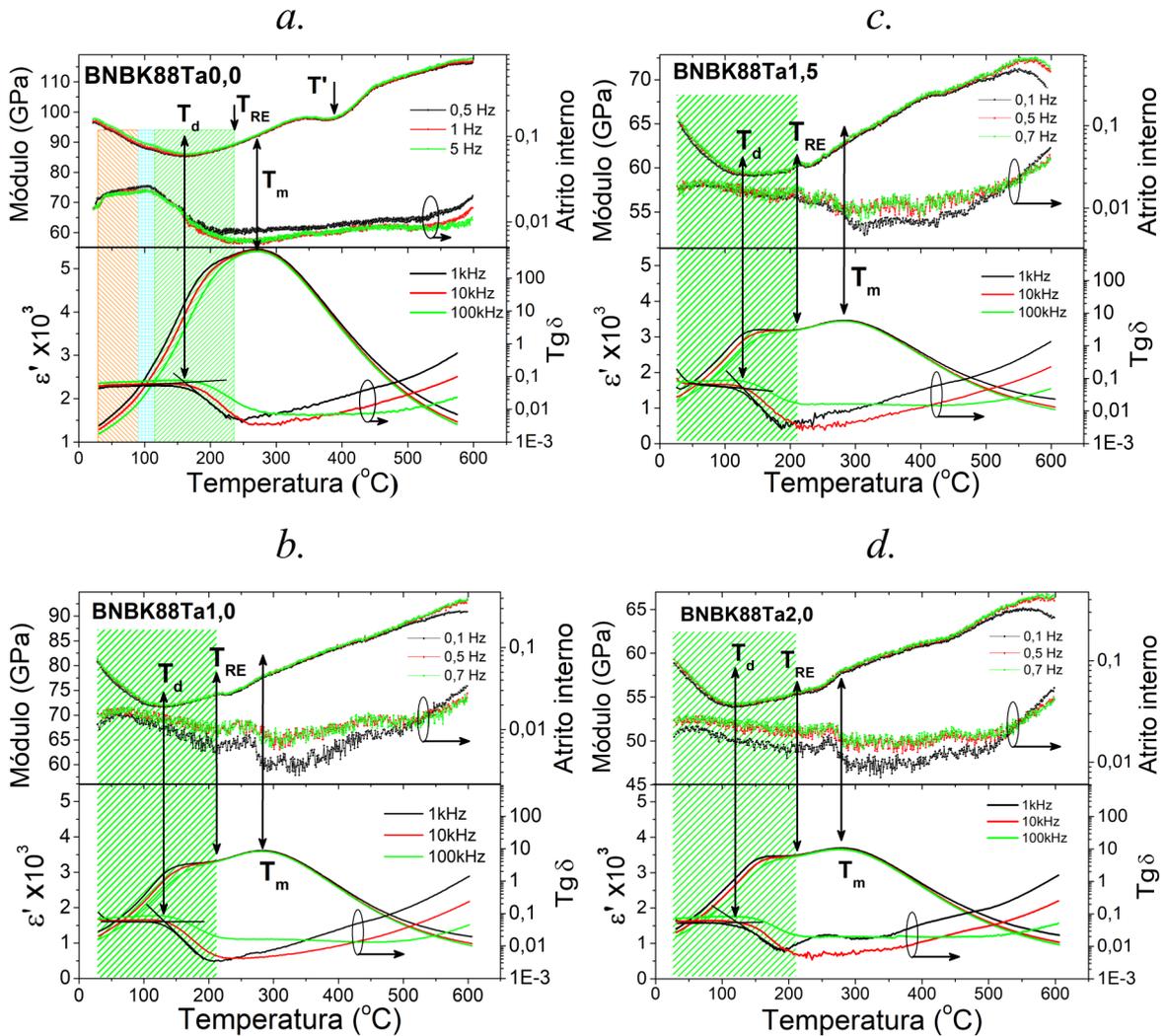


Fonte: Autoria própria.

- Redução da temperatura de ocorrência de T_d com o incremento do teor de tântalo;
- Enquanto os picos das perdas dielétricas apresentam uma dependência com a frequência, o valor mínimo do módulo de elasticidade não apresenta dependência com as frequências de análise;

Deste modo, podemos associar a temperatura de depolarização T_d , que já havia sido previamente definida como a temperatura no qual o material perde o ordenamento polar de longo alcance, também com o início de uma transição de fase estrutural, possivelmente entre fases tetragonais com simetria distintas, sendo a fase de maior temperatura possivelmente com baixo grau de distorção, podendo ser considerada pseudocúbica, em virtude da forma não abrupta do mínimo do módulo de elasticidade exibido. Estes resultados estão

Figura 3.18 – Caracterizações mecânicas e dielétricas como função da temperatura e em diferentes frequências, das cerâmicas $BNBK88Ta100\alpha$: *a.* $\alpha = 0$; *b.* $\alpha = 0,01$; *c.* $\alpha = 0,015$ e *d.* $\alpha = 0,02$.



Fonte: Autoria própria.

em correspondência com os resultados de DRX apresentados na figura 3.12, onde a fase tetragonal $P4bm$ com características antiferroelétricas é induzida desde baixas temperaturas pela dopagem com tântalo, sendo responsável pelo deslocamento desta anomalia e pela estabilização do estado relaxor em menores temperaturas.

O ombro observado nas curvas da parte real da permissividade dielétrica em temperaturas entre 100°C e 150°C para as composições dopadas com tântalo deste trabalho, já foram previamente reportados na literatura em materiais baseados em BNT dopados com tântalo, tendo sido associado com um mecanismo de redução da ordem ferroelétrica de longo alcance, fazendo com que o material apresente características AFE próximas da temperatura ambiente [3, 74, 88, 95].

A anomalia T_{RE} delimita a região de temperatura em que a parte real da permissi-

vidade apresenta dispersão com a frequência, também está relacionada com a minimização das perdas dielétricas e mecânicas. Com o incremento do teor de tântalo, observa-se uma redução da temperatura de ocorrência da anomalia, em ambas as composições. Do ponto de vista da resposta mecânica, a temperatura de ocorrência da anomalia T_{RE} deve estar associada com a finalização da transformação de fase, que teve início na temperatura T_d , devido à resposta de dissipação de energia mecânica (atrito interno) alcançar um valor mínimo e praticamente constante após T_{RE} , comportamento este que é típico de fases de maiores simetrias, como a fase cúbica [1, 80, 116]. Esta consideração sugere que em temperaturas da ordem de T_{RE} o material deve perder totalmente o carácter polar, mesmo que de curto alcance, como ocorre nos relaxores, e se tornar paraelétrico.

No entanto, a anomalia denotada por T_m , que está associada ao valor máximo da parte real da permissividade dielétrica, possui as mesmas características peculiares daquelas observadas para outros materiais baseados em BNT, como o próprio BNT [4, 120, 124, 127] e o BNT-6BT [80]:

- O pico da parte real da permissividade dielétrica é fracamente dependente da frequência do campo elétrico, tanto em amplitude como em posição;
- Apresenta um carácter difuso;
- O pico da parte real da permissividade dielétrica ocorre em uma temperatura superior ao do desaparecimento do estado polar no material, ou seja $T_m > T_C$;
- Não existe evidência de transição de fase estrutural associada à T_m .

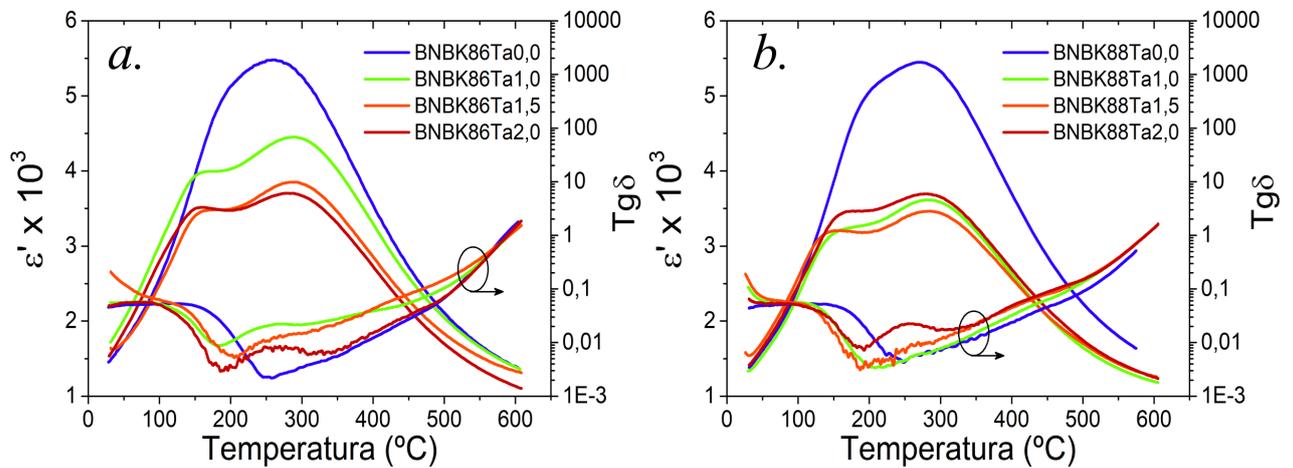
Com respeito as composições aqui caracterizadas e analisadas, pode-se confirmar mediante os resultados de espectroscopia mecânica, que não são evidenciadas transições de fases estruturais para a temperatura de ocorrência do valor máximo da parte real da permissividade dielétrica, uma vez que não foram detectadas mudanças de comportamento do módulo de elasticidade exibido pelos materiais. Além disso, com base na análise acima descrita para a anomalia T_{RE} , em T_m não deve existir mais polarização espontânea nas composições cerâmicas em estudo.

De acordo com uma proposta vigente na literatura [78], este comportamento peculiar para o pico de máxima permissividade dielétrica em materiais baseados em BNT tem sido relacionado com a presença de uma distribuição difusa de distorções estruturais locais em temperaturas ao redor de T_m . Entretanto, como a polarização espontânea desaparece em temperaturas menores que aquelas onde se observa o máximo da permissividade dielétrica, não se deveria esperar que a contribuição de distorções estruturais locais, mesmo em fases fracamente polares, fossem tão relevantes à resposta dielétrica (maiores que a resposta polar espontânea), sendo este comportamento ainda controverso.

Recentemente, em trabalhos desenvolvidos por nosso grupo de pesquisa [80], foi proposta uma nova explicação para este comportamento peculiar na resposta dielétrica de materiais baseados em BNT. Através de experimentos de corrente termicamente estimulada (TSDC), combinados com a técnica de espectroscopia de impedância elétrica e modelagem matemática, foi demonstrado que o máximo da parte real da permissividade dielétrica está também relacionado à presença de polarização interfacial gerada pela mobilidade de vacâncias de oxigênio, que se movem no interior do grão e através dos contornos de grãos.

Para as composições $BNBK86Ta100\alpha$ e $BNBK88Ta100\alpha$, a anomalia T_m mostrou-se fortemente dependente do teor de tântalo, tendo sido observada uma redução do valor máximo da parte real da permissividade dielétrica com o aumento de Ta. Adicionalmente, a temperatura de ocorrência da anomalia T_m é fracamente dependente do teor de tântalo. Tais resultados são compatíveis com aqueles observados na literatura para outros materiais eletrocerâmicos baseados em BNT dopados com tântalo [3, 74, 88, 95]. Para uma observação mais clara deste efeito, as respostas dielétricas, parte real da permissividade elétrica (ϵ') e perdas dielétricas ($Tg\delta$) em função da temperatura, para a frequência de 1kHz, das cerâmicas de $BNBK86Ta100\alpha$ e $BNBK88Ta100\alpha$, são apresentadas na figura 3.19.

Figura 3.19 – Resultados da parte real da permissividade dielétrica (ϵ') e perdas dielétricas ($Tg\delta$) como função da temperatura a 1kHz, para as diversas composições dos sistemas: *a.* $BNBK86Ta100\alpha$ e *b.* $BNBK88Ta100\alpha$



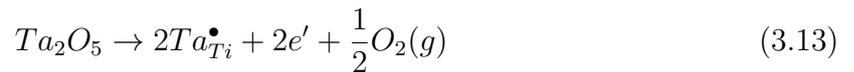
Fonte: Autoria própria.

Pode-se notar dos resultados apresentados na figura 3.19*a*, que para as composições $BNBK86Ta100\alpha$, o aumento do teor de tântalo leva a uma gradativa redução do valor máximo da permissividade dielétrica (T_m). No entanto, para as composições $BNBK88Ta100\alpha$ (figura 3.19*b*) a dopagem com Ta leva a uma abrupta e significativa redução do valor máximo do pico T_m , sendo que este valor se mantém praticamente constante para as amostras dopadas.

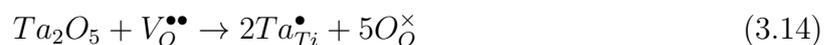
Em eletrocerâmicas de BNT dopadas com Nb [142] tem sido reportado que o limite de concentração para dopagem doadora é baixo, da ordem de 2% em mol, sendo que para concentrações maiores de Nb, foram observadas fases espúrias de $Bi_2Ti_2O_7$ e $Na_{0.5}Bi_{4.5}Ti_4O_{15}$ [135, 142, 165, 167, 169, 170]. Tendo em vista que o comportamento da dopagem doadora com tântalo em cerâmicas baseadas em BNT não difere significativamente daquele observado para a dopagem com Nb [3, 88], as diferenças na resposta dielétrica ao redor da anomalia de T_m para as composições *BNBK86* e *BNBK88* quando dopadas com tântalo, podem estar relacionadas com os diferentes limites de concentração da dopagem doadora para cada composição base, sendo menor para o *BNBK88* da ordem de 1% em mol.

No entanto, é interessante notar também que para ambas composições em estudo, os valores da parte real da permissividade elétrica à temperatura ambiente são praticamente constantes com o incremento do teor de tântalo. Adicionalmente, como apresentado na seção anterior, a dopagem com tântalo tem influência sobre a microestrutura do material, tendo sido observado uma redução do tamanho médio do grão em função do teor do elemento dopante, assim como os valores das densidades aparentes.

Como forma de buscar uma justificativa da dependência do valor máximo da permissividade dielétrica com a dopagem com Ta, será realizada uma análise dos mecanismos de compensação de carga que podem ocorrer em virtude da substituição do íon Ti^{4+} pelo íon Ta^{5+} no sítio *B* da estrutura perovskita das cerâmicas de *BNBK*. A dopagem doadora com Ta em materiais baseados em BNT pode levar no mínimo a dois possíveis mecanismos de compensação de carga, o eletrônico e o iônico. O mecanismo eletrônico pode ser descrito como [142]:



Este mecanismo de compensação eletrônica é comumente adotado para perovskitas baseadas em $BaTiO_3$ (BT) ou $SrTiO_3$ (ST), nas quais induzem altos níveis de condutividade tipo n para os materiais. Entretanto, a dopagem com Ta ou com Nb reduz significativamente a condutividade do bulk para os materiais baseados em BNT [142], indicando que este mecanismo não é aplicável a estes materiais. Este comportamento foi atribuído à diferente estrutura de bandas do BNT em comparação com BT ou ST, pelo fato do BNT possuir uma relação entre o mínimo da banda de condução (ECB) e o máximo da banda de valência (EVB) que o torna desfavorável para dopagem doadora eletrônica [142]. Deste modo, a dopagem com Ta em materiais baseados em BNT deve ocorrer mediante mecanismo de compensação iônico, que pode ser descrito por [74, 78, 85, 88, 142]:



Neste caso, o excesso de carga positiva do íon Ta^{5+} é compensada por meio

da ocupação das vacâncias de oxigênio presentes no material, levando a uma redução significativa das vacâncias de oxigênio existentes. Além disso, como resultado da dopagem com tântalo, a condutividade iônica por vacâncias de oxigênio é suprimida devido a diminuição na concentração dos portadores de carga [80,142]. Em materiais baseados em BNT processados pelo método cerâmico convencional, é praticamente inevitável a volatilização de bismuto, sendo que para as cerâmicas de *BNBK* também espera-se a volatilização de potássio, e em uma menor proporção de sódio, levando também a formação de defeitos catiônicos no sítio A da perovskita, conforme descrito pelas seguintes equações:



Nestas equações (3.15, 3.16 e 3.17) pode ser observado que apesar da forte redução das vacâncias de oxigênio geradas na substituição dos íons de Ti^{4+} pelos íons de Ta^{5+} no sítio B da estrutura perovskita, é apresentada uma inevitável volatilização dos cátions do sítio A, o que permite a existência de defeitos complexos e possíveis mecanismos tipo elétrons-buracos, os quais produzem o deslocamento de portadores de cargas através do material sem a presença de processos de polarização no sistema. Estes processos de condutividade são os responsáveis pelos processos tipo dc observados nas curvas de perda dielétrica em altas temperaturas, e são denominados na literatura como processos de condutividade tipo p [116] os quais são muito frequentes em materiais baseados em PZT.

Deste modo, com base nesta análise, temos uma contundente evidência experimental que o pico associado à anomalia em T_m (vide figuras 3.17 e 3.18), cuja altura depende fortemente do teor de tântalo nas cerâmicas de *BNBK*, pode ser associado à presença de polarização interfacial gerada pela mobilidade de vacâncias de oxigênio, conforme o modelo proposto por Diaz e colaboradores [80], uma vez que a dopagem com tântalo implica a uma significativa redução de vacâncias de oxigênio no material.

Na figuras 3.17, 3.18 e 3.19 também pode ser observado uma anomalia, ao redor de 250°C, mais claramente visível nas curvas da perda dielétrica das amostras de *BNBK* dopadas com tântalo, que se mostra difusa e mais evidente em baixas frequências, com um deslocamento com a frequência que é característico de mecanismos tipo Maxwell-Wagner [80,142]. No entanto, para altas frequências (>100kHz) foi observado um aumento e uma estabilização da amplitude deste pico, como já havia sido observado para as composições base, o que nos leva a considerá-la como um possível efeito de relaxação produzido por defeitos complexos, criados pela associação de defeitos catiônicos do sítio A com vacâncias de oxigênio que não foram totalmente compensadas e que estão ainda presentes nos materiais, permitindo a existência do pico máximo da permissividade

dielétrica em T_m .

Com a finalidade de analisar a influência da dopagem com tântalo sobre as propriedades ferroelétricas das eletrocerâmicas de *BNBK*, foram realizadas medidas de histerese ferroelétrica (polarização elétrica em função do campo elétrico aplicado), desde 25°C até 150°C, conforme pode ser observado nas figuras 3.20 e 3.21.

Para garantir a completa saturação das curvas de histerese apresentadas, previamente foram realizados testes com amostras do mesmo lote, levando cada composição em estudo até o limite de quebra dielétrica, determinando-se assim com boa precisão, o valor máximo do campo elétrico passível de aplicação nestas amostras, sendo definido como um valor ligeiramente menor do que aquele em que o material apresenta ruptura.

Nos gráficos das curvas de histerese ferroelétrica das figuras 3.20a e 3.21a em temperatura ambiente, pode ser observado que a dopagem com tântalo produz uma forte redução das polarizações P_r e P_{Max} , além da redução dos valores de campo coercitivo E_c e do formato das curvas obtidas, passando de quadradas a estreitas e alongadas, com um leve estreitamento na região central. Este formato das curvas indica que efetivamente as ordens ferroelétricas de longo alcance das composições base foram alteradas por ordens ferroelétricas de curto alcance, o qual foi reportado na literatura como um comportamento típico da fase com característica antiferroelétrica P4bm [3, 72, 73, 88, 135].

Ao analisar os valores das polarizações máximas, pode ser observado que as composições dopadas não conseguem atingir os valores das composições base em temperatura ambiente. Este comportamento permite supor que as amostras dopadas estão apresentando uma transição de fase reversível, induzida pelo campo elétrico aplicado [43, 88, 135] entre as simetrias P4bm para a P4mm, já que os valores atingidos estão próximos daqueles obtidos para a composição *BNBK82*, que possui somente a fase tetragonal P4mm na temperatura ambiente (vide fig 3.5a). Outra característica importante observada na resposta destes materiais, é que os baixos valores do P_r , P_{Max} e E_c obtidos, são efetivamente uma resposta à diminuição do tamanho do grão, possibilitando uma transição entre as regiões de multidomínios nas amostras base para monodomínios nas amostras dopadas [4], o que reduz a contribuição da movimentação das paredes de domínios ferroelétricos à polarização total dos materiais em estudo. Resultados similares foram reportados por Zhengbo e colaboradores [85] no sistema $(1-x)BT - xBNT$, onde foi observado que a dopagem com o tântalo diminui o tamanho do grão e incrementa o tamanho dos octaedros de oxigênio devido a incorporação dos íons de Ta^{5+} nos sítios do Ti^{4+} . Esta substituição altera os octaedros adjacentes, inibindo a formação de domínios ferroelétricos no material, causando uma diminuição dos parâmetros P_r , P_{Max} e E_c .

Por outro lado, com o incremento da temperatura, as curvas de histerese ferroelétricas vão tornando-se continuamente mais estreitas, levando a uma redução significativa do comportamento histerético em 150°C, indicando o desaparecimento do estado polar,

Figura 3.20 – Caracterizações ferroelétricas em função da temperatura (25°C-150°C) para as diversas composições do sistema $BNBK86Ta_{100\alpha}$ a 100Hz: *a.* Curvas de histerese ferroelétrica (P vs E), *b.* Curvas da densidade de corrente (J vs E) e *c.* Campos críticos E_a e E_f .

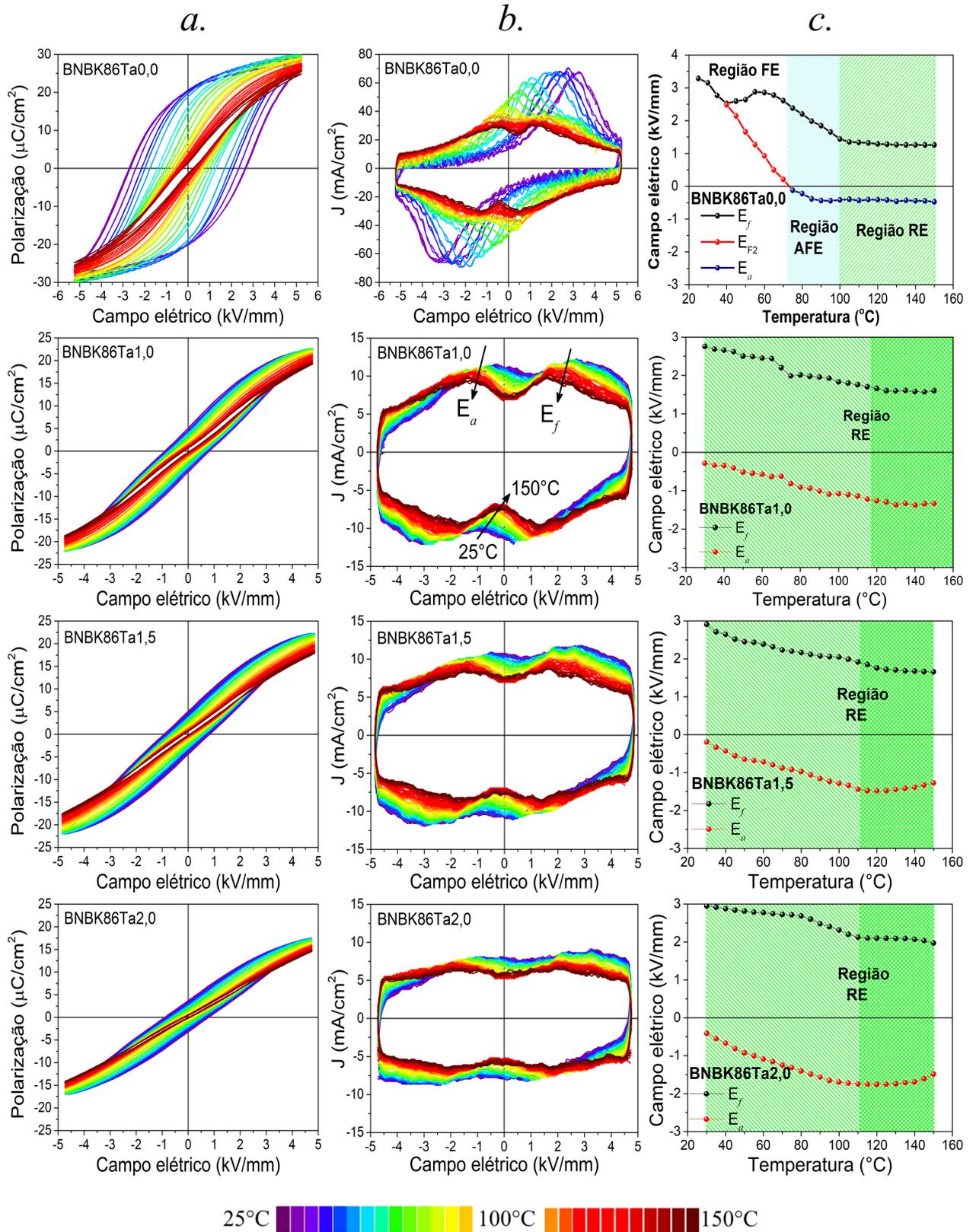
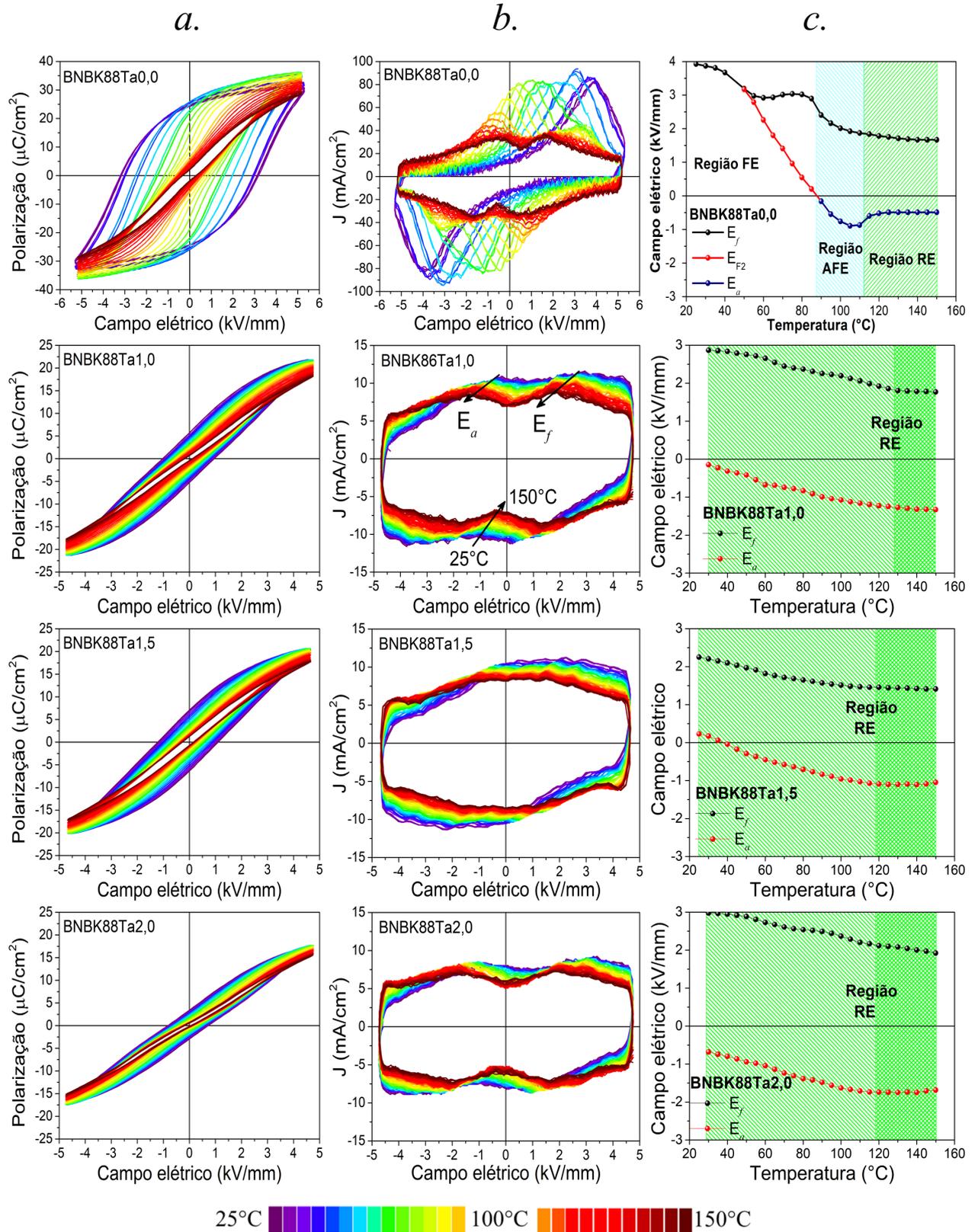


Figura 3.21 – Caracterizações ferroelétricas em função da temperatura (25°C-150°C) para as diversas composições do sistema $BNBK88Ta100\alpha$ a 100Hz: *a.* Curvas de histerese ferroelétrica (P vs E), *b.* Curvas da densidade de corrente (J vs E) e *c.* Campos críticos E_a e E_f



mesmo que de curto alcance, levando o material ao estado paraelétrico. Esse efeito é muito evidente nas composições com maiores teores de Ta, que apresentam curvas de histerese típica de comportamento relaxor, e que são reduzidas com o aumento da temperatura.

Nas figuras 3.20*b* e 3.21*b* são apresentados os resultados dos cálculos das densidades de corrente (J) em função do campo elétrico aplicado, em diferentes temperaturas, para as composições *BNBK86Ta100 α* e *BNBK88Ta100 α* , respectivamente. Nestes gráficos, pode-se observar uma abrupta queda na intensidade dos picos com o incremento da dopagem e a presença de um pico em cada quadrante do plano, o qual é típico de materiais com coexistências de fases polares e fracamente polar [4, 68, 135]. De acordo com os resultados obtidos pelas medidas de difração de raios X na figura 3.12, estes materiais apresentam a coexistência de duas fases com simetria tetragonal, onde a fase majoritária esperada deve ser a tetragonal AFE P4bm, o que está em concordância com resultados obtidos pela caracterização ferroelétrica à temperatura ambiente para as composições dopadas, pelas curvas de histerese apresentarem características similares as reportadas para materiais que exibem comportamento antiferroelétrico não compensado [71], também classificado como relaxor antiferroelétrico [44] ou ferrielétricos [72, 73].

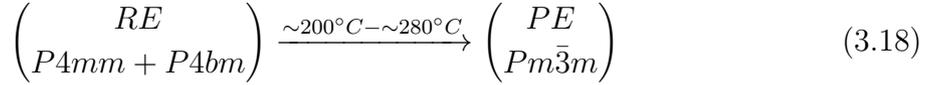
Por outro lado, a súbita queda de intensidade dos picos observados nas curvas de densidade de corrente ($65 - 85 \text{ mA/cm}^2$ a 8 mA/cm^2 em $\alpha = 0,02$), indicam o aumento de uma fase pseudocúbica dependente da dopagem, dando início à estabilização do estado relaxor em temperaturas mais baixas, conforme ao observado nas análises comparativas dos resultados dielétricos e mecânicos. Com o incremento da temperatura, os picos das medidas da densidade de corrente rapidamente começam a tonar-se simétricos, indicando a estabilização do estado relaxor nos materiais em estudo. Esta estabilização pode ser melhor observada na região verde escura dos gráficos das figuras 3.20*c* e 3.21*c*, que ilustram a dependência dos campos críticos E_f e E_a com o aumento da temperatura para os dois sistemas em estudo.

Nestes gráficos (vide figuras 3.20 e 3.21), pode ser observado a presença, desde temperatura ambiente, dos campo críticos (E_a e E_f) indicados na literatura como os responsáveis pelas transições de fase reversíveis induzidas pelo campo elétrico aplicado [3, 4, 135]. Com o incremento da temperatura, também é observada uma dependência linear de redução do campo elétrico E_a , que se torna constante para temperaturas da ordem de 115°C para composições *BNBK86Ta100 α* e na região de 125°C para as composições *BNBK88Ta100 α* , caracterizando a estabilização do estado relaxor das composições em estudo.

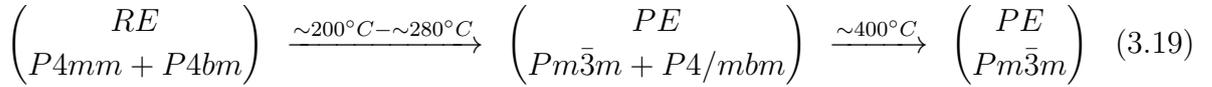
Para as temperaturas maiores que 140°C , o campo crítico E_a apresenta um tendência de aumento, enquanto que o campo E_f tende a ser reduzido, comportamentos estes compatíveis com o surgimento do estado paraelétrico. Estes resultados estão em concordância com as medidas mecânicas e dielétricas apresentadas anteriormente nas figuras 3.17

e 3.18 para os sistemas $BNBK86Ta100\alpha$ e $BNBK88Ta100\alpha$, respectivamente.

Considerando as respostas obtidas nas diversas caracterizações realizadas nas composições dopadas com tântalo, propõe-se a seguinte evolução com a temperatura das fases estruturais e elétricas exibidas pelo sistema $BNBK86Ta100\alpha$



sendo que para o sistema $BNBK88Ta100\alpha$ é considerada uma transição de fase em altas temperaturas

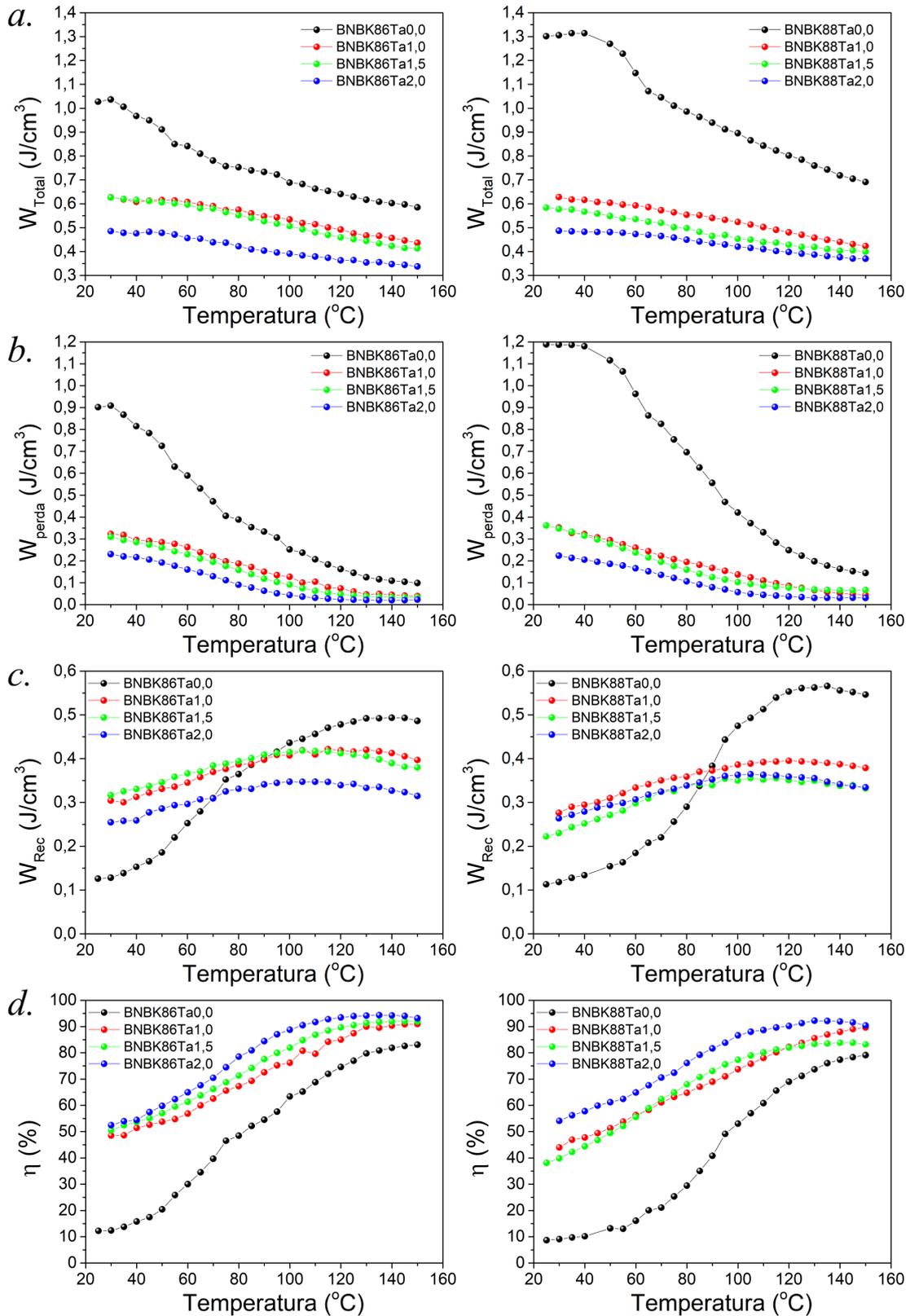


Contudo, a dopagem com tântalo nas cerâmicas de $BNBK86$ e $BNBK88$ não favoreceu a estabilização do estado antiferroelétrico puro nas composições em estudo, em razão do aumento da desordem estrutural, gerada pela formação de defeitos complexos oriundos da volatilização de potássio, bismuto e sódio na estrutura perovskita. Por outro lado, o estado relaxor foi efetivamente estabilizado em menores temperaturas para amostras de $BNBK$ dopadas com tântalo.

No contexto de aplicações como capacitores cerâmicos de alta densidade de energia, os materiais eletrocerâmicos com comportamento relaxor tem sido avaliados como promissores candidatos para confecção destes dispositivos [171], por apresentarem baixos valores de polarização remanente e de campo elétrico coercitivo. As curvas de histerese do tipo *slim loop*, típicas dos relaxores, favorecem o incremento da eficiência no armazenamento de energia pela redução das perdas por histerese. Atualmente, a busca por alternativas ecologicamente amigáveis para a substituição dos materiais eletrocerâmicos baseados chumbo em aplicações tecnológicas tem se intensificado, o que nos motiva a estudar as propriedades de armazenamento de energia de eletrocerâmicas de $BNBK$, com a expectativa de aprimoramento destas propriedades mediante a dopagem com Ta.

Assim, com a finalidade de avaliar a influência da dopagem com Ta em eletrocerâmicas de $BNBK86$ e $BNBK88$ sobre as propriedades de armazenamento de energia, foram determinadas as dependências das densidades de energia total (W_{total}), de perda (W_{perda}), recuperável (W_{rec}) e a eficiência de armazenamento de energia (η) em função da temperatura, para as diferentes composições em estudo, cujos resultados obtidos são apresentados na figura 3.22.

Figura 3.22 – Resultados dos cálculos da densidade de energia para as cerâmicas $BNBK86Ta100\alpha$ e $BNBK88Ta100\alpha$ como função da temperatura: *a.* Densidade de energia armazenada (W_{total}), *b.* Densidade de energia recuperável (W_{rec}) *c.* Densidade de energia de perda (W_{perda}) e *e.* Eficiência (η).



Fonte: Autoria própria.

Como pode ser observado nestes gráficos, a densidade de energia armazenada (W_{total}) apresenta uma forte diminuição com a dopagem de Ta^{5+} , devido à diminuição da polarização máxima pelo incremento do estado relaxor [171], podendo ser observada uma variação no comportamento elétrico ao redor de $\sim 60^\circ C$. Esta variação é devido ao início da estabilização do estado relaxor nos materiais em estudo, similar ao observado pela medidas mecânicas da figura 3.17 e 3.18.

Por outro lado, a densidade de energia de perda (W_{perda}) presente na figura 3.22b, apresenta uma intensa redução em temperatura ambiente, resultante da dopagem com Ta, devido a significativa redução da área das curvas de histerese ferroelétrica obtidas. Para temperaturas compatíveis com a anomalia T_d observada nas respostas dielétrica e mecânica, relacionadas com a mudança de ordenamento polar de longo alcance e com o início da transição estrutural para uma fase de maior simetria, também se observa uma estabilização da densidade de energia de perda.

Em comparação com as composições sem Ta, pode-se observar que os valores de densidade de energia recuperável, em temperatura ambiente, são quase triplicados para as composições dopadas, além de serem estáveis para praticamente todo o intervalo de temperatura analisado, resultado este de grande importância para aplicações capacitivas.

No entanto, o resultado mais significativo observado foi o aprimoramento na eficiência de armazenamento de energia mediante a dopagem com Ta em amostras de *BNBK86* e *BNBK88*, partindo de valores a temperatura ambiente da ordem de 10% para as amostras de *BNBK*, a valores da ordem de 50% para as amostras de *BNBK* dopadas com tântalo. Adicionalmente, com o aumento da temperatura, as cerâmicas de *BNBK* dopadas com Ta apresentaram uma performance em eficiência de armazenamento de energia significativamente superior que as cerâmicas não dopadas, chegando-se à excepcionais valores da ordem de 90%, com uma boa estabilização em altas temperaturas.

As propriedades de armazenamento de energia obtidas pela dopagem com tântalo nas eletrocerâmicas de *BNBK100x* deste trabalho foram superiores, ou para alguns casos iguais aos resultados mais promissores obtidos para cerâmicas dos sistemas binário BNBT6 dopadas com Ta [3], Nb [165, 167, 169, 172] e Sr [173] e dos sistemas ternários *BNBK100x* [76], *BNT – BT – KNN* [164], *BNT – BKT – KNN* [86] e o *BNT – BT – AlNbO₃* [170].

Contudo, os resultados aqui obtidos apesar de indicarem a potencialidade da utilização de cerâmicas de *BNBK100x* dopadas com Ta em dispositivos capacitivos cerâmicos de alta potência e alto armazenamento, ainda se faz necessário um estudo dedicado das características de carga e descarga, estabilidade térmica, tempo de vida, entre outras características, para que a viabilidade do dispositivo seja avaliada.

Estes resultados também geram expectativas com respeito ao efeito da redução de dimensionalidade sobre o valor da densidade de energia armazenada, onde se espera

um significativo aumento para materiais processados como filmes finos, o que poderia viabilizar a utilização deste material em capacitores cerâmicos multicamadas.

Conclusões

Com a base nas análises das propriedades estruturais, dielétricas, ferroelétricas, mecânicas e de armazenamento de energia exibidas por cerâmicas BNT-BKT-BT, e sua evolução com a temperatura, foram selecionadas as composições mais promissoras para armazenamento de energia, BNBK86 e BNBK88, para serem dopadas com o elemento Ta.

Ambas composições selecionadas encontram-se no CFM do sistema $BNBK100x$, com fase majoritária tetragonal para o BNBK86, enquanto para o BNBK88 a fase majoritária é romboédrica, sendo que tais composições apresentam adicionalmente a *fase tetragonal fracamente polar* P4bm a temperatura ambiente.

Eletrocerâmicas de $BNBK86Ta100\alpha$ e $BNBK88Ta100\alpha$, com $\alpha = 0,01; 0,015$ e $0,02$ mol de Ta, foram sintetizadas com sucesso por reação de estado sólido. Para todas as composições estudadas, a dopagem com Ta resultou na estabilização da simetria tetragonal, com a coexistência de mais de uma destas fases, P4bm e possivelmente P4mm. Além disso, uma pequena fração de fases secundárias, de estrutura Aurivillius, foram detectadas na matriz de estrutura perovskita para teores de tântalo maiores a 1% em mol de Ta.

A influência da dopagem com tântalo sobre os aspectos morfológicos dos pós cerâmicos de $BNBK86Ta100\alpha$ e $BNBK88Ta100\alpha$ foi analisada mediante microscopia eletrônica de varredura (MEV), tendo sido observado que o aumento do teor de Ta leva uma tendência formação de aglomerados no particulado calcinado.

Com a finalidade de minimizar as fases secundárias durante o procedimento de sinterização convencional, foi realizado um estudo de otimização das condições de sinterização, tendo sido analisado as seguintes temperaturas: 1000°C, 1050°C, 1100°C e 1150°C, todas por 2 horas.

Do ponto de vista estrutural, para todas as temperaturas de sinterização estudadas, as cerâmicas obtidas de $BNBK86Ta100\alpha$ e $BNBK88Ta100\alpha$ mantiveram a simetria tetragonal, sendo que a temperatura de sinterização de 1150°C resultou na minimização da fase secundária nas composições com maiores teores de Ta.

Para as amostras sinterizadas a 1150°C, a análise morfológica por meio de imagens MEV revelou que o incremento da dopagem com Ta implicou na redução de tamanho de grãos, para ambos sistemas estudados.

As análises de densidade obtidas pelo método de Arquimedes apontaram uma forte redução da densidade experimental com a dopagem com Ta, sendo que as maiores densidades foram obtidas para as condições de sinterização de 1050°C e 1100°C.

Entretanto, ao serem analisadas as respostas dielétricas para as diferentes tempera-

turas de sinterização, e para as diferentes composições analisadas, foi possível observar que as melhores respostas de permissividade dielétrica foram alcançadas para a temperatura de sinterização de 1150°C, para todas as composições, sendo tal condição experimental escolhida para a realização das demais caracterizações.

Através da análise comparativa das respostas dielétricas e mecânicas em função da temperatura, e para diferentes frequências, para as cerâmicas de *BNBK86Ta100α* e *BNBK88Ta100α*, foram identificadas ao menos três anomalias que são observáveis em ambas as caracterizações: T_d , T_{RE} e T_m .

A anomalia T_d , associada com a temperatura no qual o material perde o ordenamento polar de longo alcance, e também com o início de uma transição de fase estrutural, possivelmente entre fases tetragonais com simetria distintas, sendo a fase de maior temperatura possivelmente com baixo grau de distorção, sofre uma redução da temperatura de ocorrência com o aumento do teor de Ta, para todas as composições em estudo.

A anomalia denotada por T_{RE} delimita a região de temperatura em que a parte real da permissividade apresenta dispersão com a frequência, também foi relacionada com a minimização das perdas dielétricas e mecânicas. Com o incremento do teor de tântalo, observa-se uma redução da temperatura de ocorrência da anomalia, em ambas as composições. Do ponto de vista da resposta mecânica, a temperatura de ocorrência da anomalia T_{RE} deve estar associada com o término da transformação de fase, iniciada em T_d , para fases de maiores simetria. Deste modo, sugere-se que em temperaturas da ordem de T_{RE} o material deve perder totalmente o carácter polar, mesmo que de curto alcance, como ocorre nos relaxores, transformando-se em paraelétrico.

No entanto, a anomalia T_m , relacionada com o valor máximo da parte real da permissividade dielétrica, apresentou o mesmo comportamento peculiar exibido pelas cerâmicas baseadas em BNT: O pico observado em T_m apresentou carácter difuso e fracamente dependente da frequência do campo elétrico, tanto em amplitude como em posição; a temperatura de ocorrência de T_m foi superior ao do desaparecimento do estado polar no material (T_{RE}) e não existe evidência de transição de fase estrutural associada à T_m .

Adicionalmente, para as composições *BNBK86Ta100α* e *BNBK88Ta100α*, a anomalia T_m mostrou-se fortemente dependente do teor de tântalo, tendo sido observado uma redução do valor máximo do pico da parte real da permissividade dielétrica com o aumento de Ta. Entretanto, sem alteração significativa da temperatura de ocorrência da anomalia T_m com o teor de tântalo.

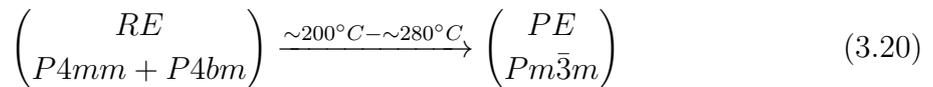
Com base na análise dos mecanismos de compensação de carga que ocorrem da adição do íon de Ta^{5+} em cerâmicas de BNBK, foi possível concluir que a dopagem com Ta implicou em uma redução significativa da concentração de vacâncias de oxigênio, nos levando a uma contundente evidência experimental de que o pico associado à anomalia T_m

estar associado à presença de polarização interfacial gerada pela mobilidade de vacâncias de oxigênio, conforme modelo proposto por Diaz e colaboradores [80].

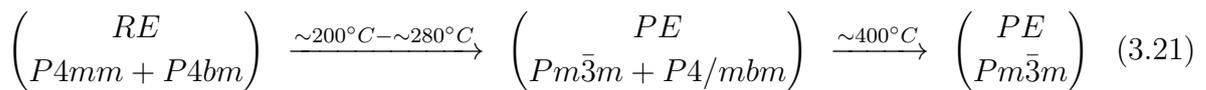
As propriedades ferroelétricas das cerâmicas de $BNBK86Ta100\alpha$ e $BNBK88Ta100\alpha$, em temperatura ambiente, evidenciaram que a adição de tântalo produziu uma forte diminuição dos valores das polarizações remanente e máxima, e do campo coercitivo. Além disso, o formato das curvas obtidas, passaram de quadradas a estreitas e alongadas, com um leve estreitamento na região central, sugerindo que as ordens ferroelétricas de longo alcance das composições base foram alteradas por ordens ferroelétricas de curto alcance.

Com aumento da temperatura, as propriedades ferroelétricas das cerâmicas de $BNBK86Ta100\alpha$ e $BNBK88Ta100\alpha$ confirmaram que a **adição de Ta resultou em uma estabilização do estado relaxor**, possivelmente relaxor antiferroelétrico, em temperaturas inferiores daquelas observadas nas composições base, sendo tal efeito de interesse para possíveis aplicações de armazenamento de energia.

A partir das respostas dielétrica, mecânica e ferroelétrica foi proposta a seguinte evolução com temperatura das fases estruturais e elétricas exibidas pelas cerâmicas do sistema $BNBK86Ta100\alpha$:



e para o sistema $BNBK88Ta100\alpha$ foi considerada uma transição de fase em altas temperaturas



Analisando o comportamento exibido pelas propriedades de armazenamento de energia das cerâmicas de BNBK dopadas com Ta, foi possível observar que os valores de densidade de energia recuperável, em temperatura ambiente, foram quase **triplicados** para as composições dopadas em comparação com as composições sem Ta.

Além disso, o resultado mais significativo obtido foi o aprimoramento na eficiência de armazenamento de energia mediante a dopagem com Ta em cerâmicas $BNBK$, chegando-se à valores excepcionais da ordem de 90%, com uma **boa estabilização em altas temperaturas**.

Contudo, esta pesquisa permitiu contribuir na compreensão de alguns dos mecanismos envolvidos na produção da anomalia presente no pico de máxima permissividade dielétrica dos materiais baseados em BNT, sendo associada à mobilidade das vacâncias de oxigênio e à presença de defeitos complexos desde temperatura ambiente. Também foi possível estabelecer as equações estequiométricas para os materiais puros e dopados

com tântalo, tanto na fase de calcinação quanto de sinterização, sendo consideradas as volatilizações e os possíveis defeitos induzidos desde a síntese dos materiais em estudo, pelo método de reação em estado sólido e sinterização convencional.

Finalmente, este trabalho contribui com os resultados obtidos nas diversas caracterizações realizadas nas composições puras e dopadas com tântalo do sistema ternário *BNBK100x*, para a compreensão da fenomenologia e da possível aplicação destes materiais em dispositivos de armazenamento de energia.

Sugestões para Trabalhos Futuros

Com base nos resultados obtidos e discutidos no presente trabalho de pesquisa, e com o intuito de dar continuidade a este trabalho, são propostos como trabalhos complementares as seguintes abordagens:

1. Realizar testes de sinterização variando a atmosfera de oxigênio, para estudar a compensação das vacâncias de oxigênio e seus efeitos nas diversas caracterizações.
2. Realizar medidas de impedância complexa em alto e baixo vácuo, para estudar o efeito das vacâncias de oxigênio e a mobilidade de defeitos complexos nas propriedades elétricas das cerâmicas em estudo.
3. Para os sistemas $BNBK86Ta100\alpha$ e $BNBK88Ta100\alpha$, seria interessante a caracterização da deformação em função do campo elétrico aplicado, isto com a finalidade de estudar os efeitos das vacâncias na deformação do material e sua correspondente variação da constante piezoelétrica d_{33} .
4. Estudar os efeitos em baixa dimensionalidade das amostras dopadas, para sua utilização como capacitores cerâmicos multicamadas.
5. Realizar um estudo nos sistemas $BNBK86Ta100\alpha$ e $BNBK88Ta100\alpha$ dedicado as características de carga e descarga, estabilidade térmica, tempo de vida, entre outras características, para que a viabilidade como dispositivos capacitivos neste materiais possam ser avaliados.

Apêndices

APÊNDICE A – Resultados dos refinamentos pelo método de Rietveld

Tabela A.1 – Parâmetros obtidos do refinamento pelo método de Rietveld dos perfis de difração de raios X das composições *BNBK82* e *BNBK86*.

Composição	BNBK82		BNBK86	
χ^2	1,46		1,61	
R(F ²)	0,0779		0,2501	
Rwp (%)	8,31		10,01	
Rp (%)	6,37		7,43	
Densidade Total (g/cm ³)	5,931		5,948	
Fase	P4mm	P4mm	P4bm	R3c
<i>a</i>	3,8986(2)	3,8953(7)	5,5131(2)	5,5237(3)
<i>c</i>	3,9409(3)	3,9216(6)	3,9266(4)	13,471(2)
<i>c/a</i>	1,0108	1,0068	0,7122	—
Densidade (g/cm ³)	5,931(3)	5,959(3)	5,940(5)	5,974(7)
Volume (Å ³)	59,899(8)	59,50	119,35(2)	355,94(6)
Fração	1	0,21	0,67	0,12

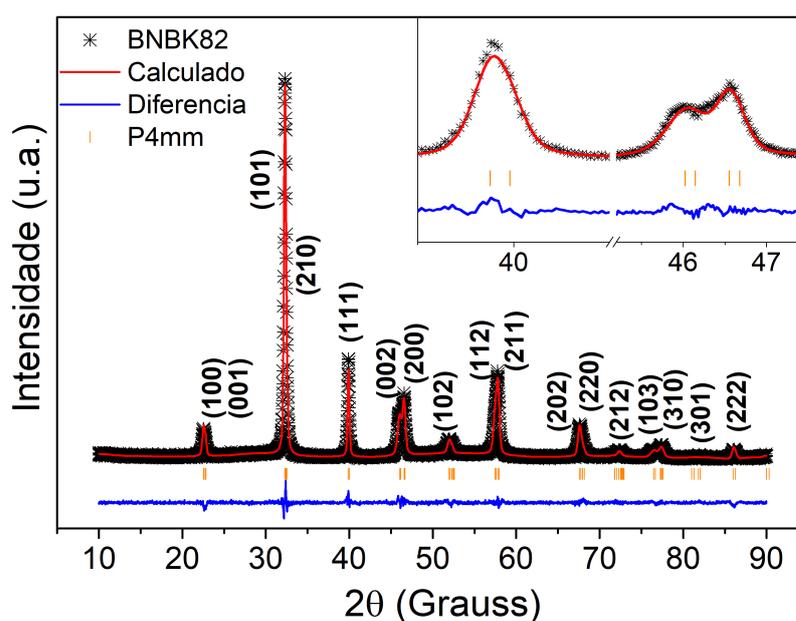
Fonte: Autoria própria.

Tabela A.2 – Parâmetros obtidos pelo método de Rietveld do perfil de difração de raios X da composição *BNBK88*

Composição	BNBK88		
χ^2	2,29		
R(F ²)	0,1211		
Rwp (%)	11,25		
Rp (%)	8,31		
Densidade Total (g/cm ³)	5,965		
Fase	P4mm	P4bm	R3c
<i>a</i>	3,9481(6)	5,5275(4)	5,5158(3)
<i>c</i>	3,8544(9)	3,9319(7)	13,469(1)
<i>c/a</i>	0,9763	0,7113	–
Densidade (g/cm ³)	5,895(2)	5,897(4)	5,988(4)
Volume (Å ³)	60,08(2)	120,13(3)	354,89(5)
Fração	0,06	0,19	0,75

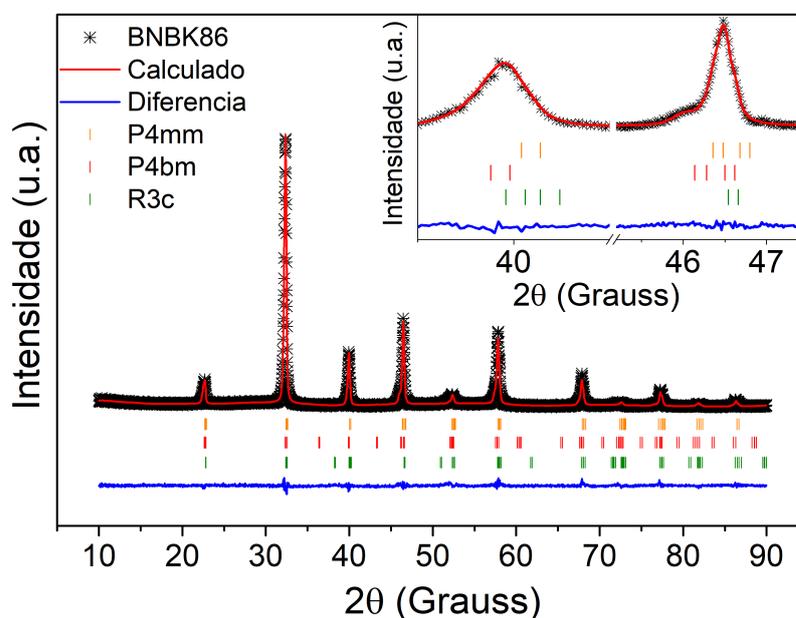
Fonte: Autoria própria.

Figura A.1 – Refinamento pelo método de Rietveld das medidas de DRX da composição *BNBK82* em temperatura ambiente, usando a fase tetragonal P4mm (ICSD 98057). Na parte superior direita é apresentado os planos característicos da fase P4mm entre 39° até 47,5°.



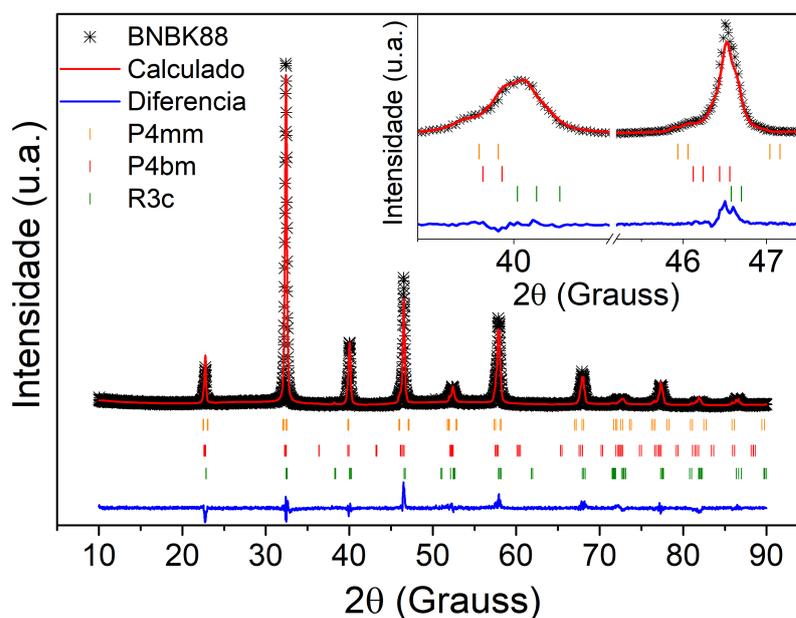
Fonte: Autoria própria.

Figura A.2 – Refinamento pelo método de Rietveld das medidas de DRX da composição BNBK86 em temperatura ambiente, usando as fases tetragonal P4mm (ICSD 98057), P4bm (ICSD 189275), e a fase romboedral R3c (ICSD 280983). Na parte superior direita são apresentado os planos característicos das fases P4mm, P4bm e R3c entre 39° até 47,5°.



Fonte: Autoria própria.

Figura A.3 – Refinamento pelo método de Rietveld das medidas de DRX da composição BNBK88 em temperatura ambiente, usando as fases tetragonal P4mm (ICSD 98057), P4bm (ICSD 189275), e a fase romboedral R3c (ICSD 280983). Na parte superior direita são apresentado os planos característicos das fases P4mm, P4bm e R3c entre 39° até 47,5°.



Fonte: Autoria própria.

Tabela A.3 – Resultados obtidos pelo método de Rietveld das posições atômicas (x , y , z), parâmetros térmicos (Uiso) e as ocupações na rede dos íons (Occ) para as composições *BNBK82* e *BNBK86* em temperatura ambiente, usando as fases tetragonal P4mm (ICSD 98057), P4bm (ICSD 189275), e a fase romboedral R3c (ICSD 280983).

Composição Grupo espacial	BNBK82 P4mm	BNBK86			
		P4mm	P4bm	R3c	
Bi^{3+}	x	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
	y	0,00000	0,00000	0,50000	0,00000
	z	0,03057	0,95560	0,55300	0,76110
	Occ	0,47640	0,48250	0,48250	0,48250
	Uiso	0,11006	0,04267	0,05281	0,03386
Na^+	x	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
	y	0,00000	0,00000	0,50000	0,00000
	z	0,03057	0,95560	0,55300	0,76110
	Occ	0,41000	0,43130	0,43130	0,43130
	Uiso	0,11006	0,04267	0,05281	0,03386
K^+	x	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
	y	0,00000	0,00000	0,50000	0,00000
	z	0,03057	0,95560	0,55300	0,76110
	Occ	0,06640	0,05130	0,05130	0,05130
	Uiso	0,11006	0,04267	0,05281	0,03386
Ba^{2+}	x	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
	y	0,00000	0,00000	0,50000	0,00000
	z	0,03057	0,95560	0,55300	0,76110
	Occ	0,04710	0,03500	0,03500	0,03500
	Uiso	0,11006	0,04267	0,05281	0,03386
Ti^{4+}	x	0,50000	0,50000	0,00000	0,00000
	y	0,50000	0,50000	0,00000	0,00000
	z	0,50000	0,50000	0,00000	0,51600
	Occ	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000
	Uiso	0,00140	0,00188	0,00445	0,02500
O^{-2}	x	0,50000	0,50000	0,00000	0,13900
	y	0,50000	0,50000	0,00000	0,35400
	z	0,99850	0,00150	0,51200	0,08330
	Occ	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000
	Uiso	0,02500	0,01517	0,01046	0,02500
O^{-2}	x	0,50000	0,50000	0,26300	--
	y	0,00000	0,00000	0,23700	--
	z	0,47300	0,52700	0,03000	--
	Occ	1,00000	1,00000	1,00000	--
	Uiso	0,02500	0,02451	0,02239	--

Fonte: Autoria própria.

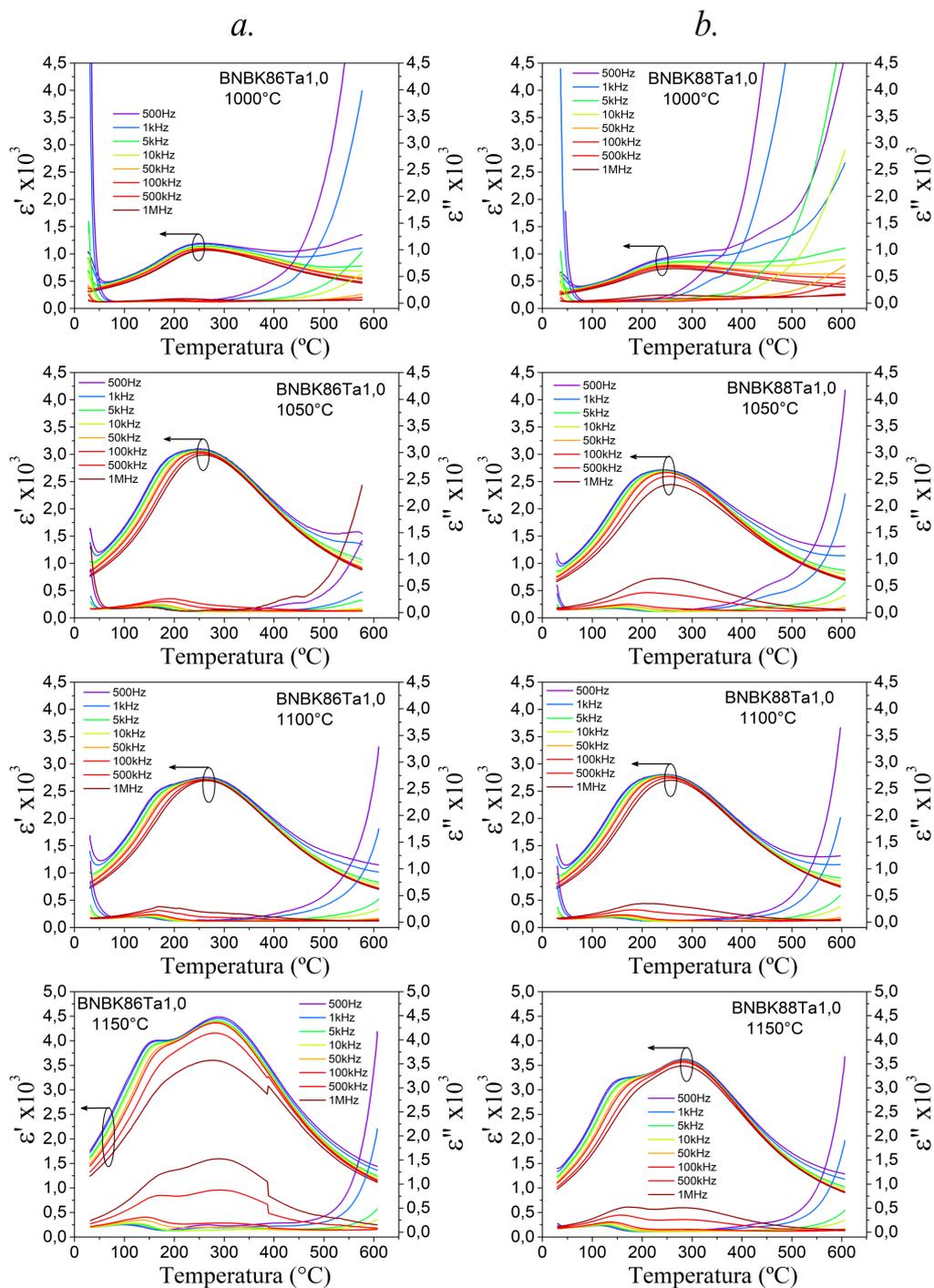
Tabela A.4 – Resultados obtidos pelo método de Rietveld das posições atômicas (x, y, z), parâmetros térmicos (Uiso) e as ocupações na rede dos íons (Occ) para a composição *BNBK88* em temperatura ambiente, usando as fases tetragonal P4mm (ICSD 98057), P4bm (ICSD 189275), e a fase romboedral R3c (ICSD 280983).

Composição Grupo espacial	BNBK88			
	P4mm	P4bm	R3c	
Bi^{3+}	x	0,00000	0,00000	0,00000
	y	0,00000	0,50000	0,00000
	z	0,95560	0,55300	0,76110
	Occ	0,48430	0,48430	0,48430
	Uiso	0,02500	0,00032	0,02500
Na^{+}	x	0,00000	0,00000	0,00000
	y	0,00000	0,50000	0,00000
	z	0,95560	0,55300	0,76110
	Occ	0,43750	0,43750	0,43750
	Uiso	0,02500	0,00032	0,02500
K^{+}	x	0,00000	0,00000	0,00000
	y	0,00000	0,50000	0,00000
	z	0,95560	0,55300	0,76110
	Occ	0,04680	0,04680	0,04680
	Uiso	0,02500	0,00032	0,02500
Ba^{2+}	x	0,00000	0,00000	0,00000
	y	0,00000	0,50000	0,00000
	z	0,95560	0,55300	0,76110
	Occ	0,03140	0,03140	0,03140
	Uiso	0,02500	0,00032	0,02500
Ti^{4+}	x	0,50000	0,00000	0,00000
	y	0,50000	0,00000	0,00000
	z	0,53560	0,00000	0,51630
	Occ	1,00000	1,00000	1,00000
	Uiso	0,02500	0,00032	0,02500
O^{-2}	x	0,50000	0,00000	0,13900
	y	0,50000	0,00000	0,35400
	z	0,89070	0,51200	0,08330
	Occ	1,00000	1,00000	1,00000
	Uiso	0,02500	0,00320	0,02500
O^{-2}	x	0,50000	0,26300	--
	y	0,00000	0,23700	--
	z	0,41960	0,03000	--
	Occ	1,00000	1,00000	--
	Uiso	0,02500	0,00032	--

Fonte: Autoria própria.

APÊNDICE B – Medidas dielétricas

Figura B.1 – Resultados das medidas dielétricas em função da temperatura e em diferentes frequências e temperaturas de sinterização, em amostras não polarizadas dos sistemas: *a.* *BNBK86Ta1* e *b.* *BNBK88Ta1*.



Fonte: Autoria própria.

Figura B.2 – Resultados das medidas dielétricas em função da temperatura e em diferentes frequências e temperaturas de sinterização, em amostras não polarizadas dos sistemas: *a.* BNBK86Ta1,5 e *b.* BNBK88Ta1,5.

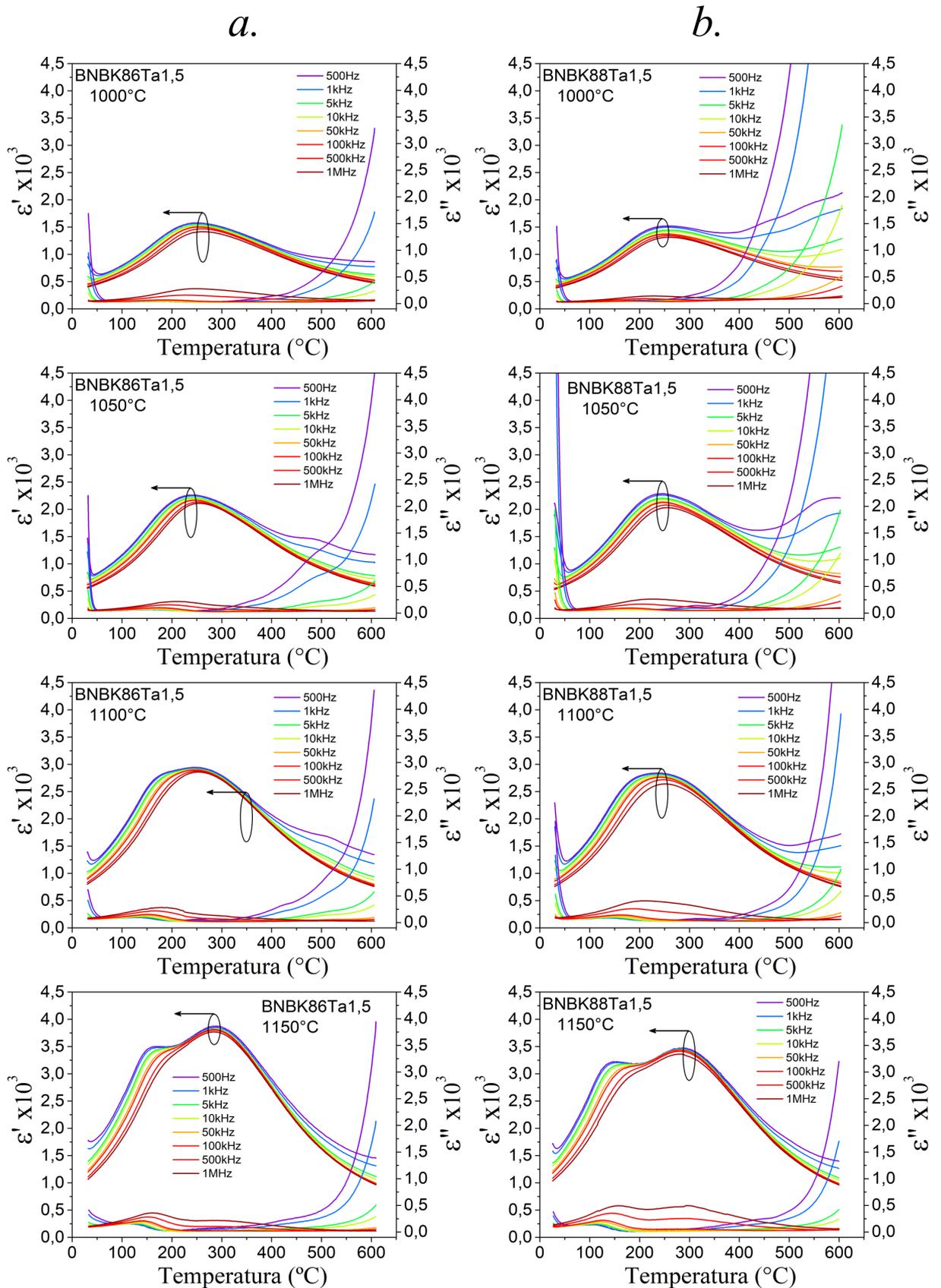
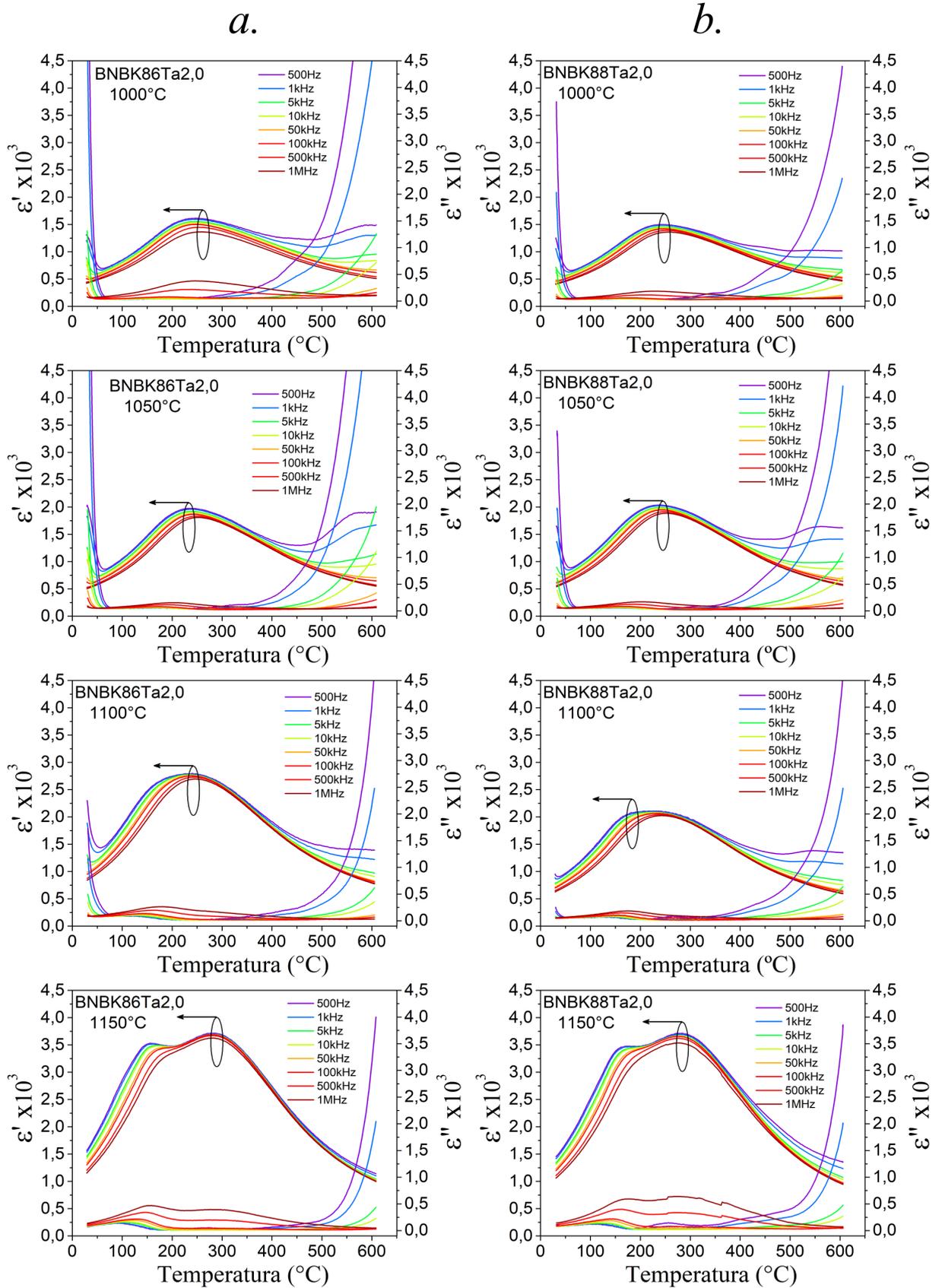


Figura B.3 – Resultados das medidas dielétricas em função da temperatura e em diferentes frequências e temperaturas de sinterização, em amostras não polarizadas dos sistemas: a. *BNBK86Ta2* e b. *BNBK88Ta2*.



APÊNDICE C – Artigos Publicados e participação em eventos

Até a data do depósito desta tese, além da publicação abaixo indicada, estão sendo produzidos três manuscritos adicionais que estão focados nas análises realizadas para os sistema $BNBK100x$, $BNBK(86, 88)Ta100x$ e o $BNBT6 - 100xNb$.

C.1 Artigos Publicados em revistas indexadas

- i. D.A.B. Quiroga et al., Evolution of crystalline phases and morphotropic phase boundary of the $(Bi, Na)TiO_3 - (Bi, K)TiO_3 - BaTiO_3$ lead-free ceramic system Journal of Alloys and Compounds, Vol. 691, p. 498-503, (2017). DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.08.270
- ii. F. Cordero, et. al., Probing ferroelectricity in highly conducting materials through their elastic response: persistence of ferroelectricity in metallic $BaTiO_{3-\delta}$, Physical Review B, Vol. 99, p. 064106 (2019). DOI: 10.1103/PhysRevB.99.064106

C.2 Resumos publicados em anais de congressos internacionais

- i. 18th International Conference on Internal Friction and Mechanical Spectroscopy (ICIFMS-18), Analysis of the phases evolution in $(Bi, Na)TiO_3 - (Bi, K)TiO_3 - BaTiO_3$ electroceramics by mechanical spectroscopy. 2017.
- ii. XV Brazilian MRS Meeting. Evolution of crystalline phases and morphotropic phase boundary of $(Bi, Na)TiO_3 - (Bi, K)TiO_3 - BaTiO_3$ lead-free ceramics. 2016.
- iii. 11th International Conference on Diffusion in Solids and Liquids - DSL-2015,. Synthesis and Structural Properties of $(Bi, Na)TiO_3 - (Bi, K)TiO_3 - BaTiO_3$ Lead-Free Piezoceramics.

Referências

- 1 QUIROGA, D. A. B. *PROCESAMENTO E PROPRIEDADES DO SISTEMA FERROELÉTRICO LIVRE DE CHUMBO* $(Bi, Na)TiO_3 - (Bi, K)TiO_3 - BaTiO_3$. 91 p. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de São Carlos, Março 2015. Citado 15 vezes nas páginas 15, 16, 34, 35, 36, 39, 40, 41, 43, 45, 46, 47, 50, 51 e 83.
- 2 XU, Q. et al. Energy storage properties of BNT-BT based solid solution. In: *Applications of Ferroelectric, International Symposium on Integrated Functionalities and Piezoelectric Force Microscopy Workshop (ISAF/ISIF/PFM), 2015 Joint IEEE International Symposium*. [S.l.: s.n.], 2015. p. 87–90. Citado 3 vezes nas páginas 14, 17 e 58.
- 3 XU, Y. et al. Antiferroelectricity in tantalum doped $(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.94}Ba_{0.06}TiO_3$ lead-free ceramics. *Ceramics International*, v. 42, n. 3, p. 4313 – 4322, 2016. ISSN 0272-8842. Citado 17 vezes nas páginas 14, 15, 16, 17, 31, 37, 39, 59, 60, 61, 77, 82, 84, 85, 89, 90 e 93.
- 4 JIN, L.; LI, F.; ZHANG, S. Decoding the Fingerprint of Ferroelectric Loops: Comprehension of Material Properties and Structures. *Journal of American Ceramics Society*, v. 97, n. 1, p. 1–27, 2014. Citado 17 vezes nas páginas 14, 15, 25, 26, 28, 29, 30, 31, 32, 55, 56, 58, 73, 77, 83, 89 e 90.
- 5 REICHMANN, K.; FETEIRA, A.; LI, M. Bismuth Sodium Titanate Based Materials for Piezoelectric Actuators. *Materials*, v. 8, p. 8467–8495, 2015. Citado 2 vezes nas páginas 14 e 15.
- 6 CHAO, S. *CERAMIC DIELECTRICS FOR HIGH ENERGY DENSITY CAPACITOR APPLICATION*. 2-31 p. Tese (Doctoral Dissertations) — MISSOURI UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY, 2010. Disponível em: http://scholarsmine.mst.edu/doctoral_dissertations/2066. Citado na página 14.
- 7 LIU, Z. et al. Temperature-dependent stability of energy storage properties of $Pb_{0.97}La_{0.02}(Zr_{0.58}Sn_{0.335}Ti_{0.085})O_3$ antiferroelectric ceramics for pulse power capacitors. *Applied Physics Letters*, v. 106, p. 262901, 2015. Citado 2 vezes nas páginas 14 e 15.
- 8 ZHANG, L. et al. Enhanced energy storage performance in $(Pb_{0.858}Ba_{0.1}La_{0.02}Y_{0.008})(Zr_{0.65}Sn_{0.3}Ti_{0.05})O_3 - (Pb_{0.97}La_{0.02})(Zr_{0.9}Sn_{0.05}Ti_{0.05})O_3$ anti-ferroelectric composite ceramics by Spark Plasma Sintering. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 622, p. 162–165, 2015. Citado 2 vezes nas páginas 14 e 15.
- 9 PENG, B. et al. Large Energy Storage Density and High Thermal Stability in a Highly Textured (111)-Oriented $Pb_{0.8}Ba_{0.2}ZrO_3$ Relaxor Thin Film with the Coexistence of Antiferroelectric and Ferroelectric Phases. *Applied Materials and Interfaces*, v. 7, p. 13512–13517, 2015. Citado na página 14.
- 10 BENAVIDES, D. A. F. et al. Comparative Study of Ferroelectric and Piezoelectric Properties of BNT-BKT-BT Ceramics near the Phase Transition Zone. *materials*, v. 11, p. 361, 2018. Citado 3 vezes nas páginas 14, 15 e 77.

- 11 HAO, X. et al. A comprehensive review on the progress of lead zirconate-base antiferroelectric materials. *Progress in Materials Science*, v. 63, p. 1–57, 2014. Citado 10 vezes nas páginas 14, 15, 25, 32, 33, 37, 39, 58, 59 e 60.
- 12 JAFFE, B.; JR., W. R. C.; JAFFE, H. *PIEZOELECTRIC CERAMICS*. [S.l.]: ACADEMIC PRESS, 1971. v. 3. (NON-METALLIC SOLIDS SERIES, v. 3). ISBN: 0-12-379550-8. Citado 7 vezes nas páginas 14, 15, 22, 25, 26, 42 e 43.
- 13 CHAUHAN, A. et al. Review: Anti-Ferroelectric Ceramics for High Energy Density Capacitors. *Materials*, v. 8, p. 8009–8031, 2015. Citado 6 vezes nas páginas 14, 15, 30, 31, 58 e 61.
- 14 ORTEGA, N. et al. Relaxor-ferroelectric superlattices: high energy density capacitors. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 24, n. 44, p. 8, 2012. Citado na página 14.
- 15 PATEL, S.; CHAUHAN, A.; VAISH, R. Enhancing electrical energy storage density in antiferroelectric ceramics using ferroelastic domain switching. *Materials Research Express*, v. 1, p. 045502, 2014. Citado na página 14.
- 16 COWLEY, R. A. et al. Relaxing with relaxors: a review of relaxor ferroelectrics. *Advances in Physics*, v. 60, p. 229–327, 2011. Citado 4 vezes nas páginas 14, 27, 28 e 29.
- 17 KUMAR, A. et al. *Advances in Ferroelectrics: Self assembled nanoscale relaxor ferroelectrics*. [S.l.]: IntechOpen, 2012. 69-84 p. Citado 4 vezes nas páginas 14, 27, 28 e 29.
- 18 LI, Q. et al. Enhanced energy-storage performance and dielectric characterization of $0.94Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3 - 0.06BaTiO_3$ modified by $CaZrO_3$. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 663, p. 701–707, 2016. ISSN 0925-8388. Citado 3 vezes nas páginas 14, 17 e 56.
- 19 DING, J. et al. Enhanced energy-storage properties of $0.89Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3 - 0.06BaTiO_3 - 0.05K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ lead-free anti-ferroelectric ceramics by two-step sintering method. *Materials Letters*, v. 114, p. 107 – 110, 2014. ISSN 0167-577X. Citado na página 14.
- 20 LU, X. et al. Energy storage properties of $(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.93}Ba_{0.07}TiO_3$ lead-free ceramics modified by La and Zr co-doping. *Journal of Materiomics*, 2016. ISSN 2352-8478. Citado 3 vezes nas páginas 14, 17 e 58.
- 21 HAO, X. et al. Composition-dependent dielectric and energy-storage properties of $(Pb, La)(Zr, Sn, Ti)O_3$ antiferroelectric thick films. *Applied Physics Letters*, v. 102, p. 163903, 2013. Citado 2 vezes nas páginas 14 e 58.
- 22 TAN, X. et al. Electric-field-induced antiferroelectric to ferroelectric phase transition in mechanically confined $Pb_{0.99}Nb_{0.02}[(Zr_{0.57}Sn_{0.43})_{0.94}Ti_{0.06}]_{0.98}O_3$. *Physical Review B*, v. 81, p. 014103, 2010. Citado 3 vezes nas páginas 14, 15 e 37.
- 23 TAI, C. W.; CHOY, S. H.; CHAN, H. L. W. Ferroelectric Domain Morphology Evolution and Octahedral Tilting in Lead-Free $(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_3 - (Bi_{1/2}K_{1/2})TiO_3 - (Bi_{1/2}Li_{1/2})TiO_3 - BaTiO_3$ Ceramics at Different Temperatures. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 91, n. 10, p. 3335–3341, 2008. Citado 2 vezes nas páginas 14 e 17.

- 24 AHN, C. W. et al. Antiferroelectric Thin-Film Capacitors with High Energy-Storage Densities, Low Energy Losses, and Fast Discharge Times. *Applied Materials and Interfaces*, v. 7, n. 48, p. 26381–26386, 2015. Citado 4 vezes nas páginas 14, 28, 30 e 61.
- 25 YOUNG, S. E. et al. Mechanical self-confinement to enhance energy storage density of antiferroelectric capacitors. *Journal of Applied Physics*, v. 113, p. 054101, 2013. Citado na página 14.
- 26 SOUZA, E. C. F. et al. The effect of Nb doping on ferroelectric properties of PZT thin films prepared from polymeric precursors. *Materials Chemistry and Physics*, v. 88, p. 155–159, 2004. Citado na página 14.
- 27 M'PEKO, J.-C. et al. Electrical Properties of Nb-Doped PZT 65/35 Ceramics: Influence of Nb and Excess PbO. *Journal of Electroceramics*, v. 15, p. 167–176, 2005. Citado na página 14.
- 28 COX, P.; DRYG, G. DIRECTIVE 2002/95/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment. *Official Journal of the European Union*, p. 19–23, 2003. Citado na página 14.
- 29 COX, P.; DRYG, G. DIRECTIVE 2002/96/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL on waste electrical and electronic equipment (WEEE). *Official Journal of the European Union*, p. 24–38, 2003. Citado na página 14.
- 30 FONTAINE, N.; VÉDRINE, H. DIRECTIVE 2000/53/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL on end-of life vehicles. *Official Journal of the European Communities*, n. 269, p. 34–42, 2000. Citado na página 14.
- 31 PANDA, P. K. Review: environmental friendly lead-free piezoelectric materials. *Journal of Materials Science*, v. 44, p. 5049–5062, 2009. Citado 2 vezes nas páginas 14 e 15.
- 32 SHIEH, J.; WU, K. C.; CHEN, C. S. Switching characteristics of MPB compositions of $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3 - BaTiO_3 - (Bi_{0.5}K_{0.5})TiO_3$ lead-free ferroelectric ceramics. *Acta Materialia*, v. 55, p. 3081–3087, 2007. Citado 7 vezes nas páginas 14, 15, 35, 36, 46, 55 e 56.
- 33 XU, Y. et al. Antiferroelectricity induced by electric field in $NaNbO_3$ -based lead-free ceramics. *Applied Physics Letters*, v. 104, p. 052903, 2014. Citado 4 vezes nas páginas 15, 16, 31 e 32.
- 34 ZHAO, L. et al. Lead-Free Antiferroelectric Silver Niobate Tantalate with High Energy Storage Performance. *Advanced Materials*, p. 1701824, 2017. Citado 4 vezes nas páginas 15, 31, 59 e 60.
- 35 FU, D. et al. AgNbO₃: A lead-free material with large polarization and electromechanical response. *Applied Physics Letters*, v. 90, p. 252907, 2007. Citado na página 15.
- 36 JONES, G. O.; THOMAS, P. A. Investigation of the structure and phase transitions in the novel A-site substituted distorted perovskite compound $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$. *Acta Crystallographica Section B*, v. 58, p. 168–178, 2002. ISSN 0108-7681. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 16.

- 37 T., K. et al. Nature of electric field driven ferroelectric phase transition in lead-free $Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO_3$: In-situ temperature dependent ferroelectric hysteresis and Raman scattering studies. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 732, p. 945–951, 2018. Citado 4 vezes nas páginas 15, 52, 57 e 58.
- 38 HAERTLING, G. H. Ferroelectric Ceramics: History and Technology. *Journal of the American Ceramic Society.*, v. 82, n. 4, p. 797–818, 1999. Citado 3 vezes nas páginas 15, 19 e 25.
- 39 IBRAHIM, A.-B. M. A. et al. Morphotropic phase boundary in ferroelectric materials. In: LALLART, M. (Ed.). *Ferroelectrics*. Rijeka: IntechOpen, 2011. cap. 1. Citado na página 15.
- 40 BELL, A. J. Factors influencing the piezoelectric behaviour of PZT and other “morphotropic phase boundary” ferroelectrics. *Journal of Materials Science*, v. 41, n. 1, p. 13–25, 2006. Citado na página 15.
- 41 CHAUDHARI, V. A.; BICHILE, G. K. Synthesis, Structural, and Electrical Properties of Pure $PbTiO_3$ Ferroelectric Ceramics. *Smart Materials Research*, p. 1–10, 2013. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 41.
- 42 SHVARTSMAN, V. V.; LUPASCU, D. C. Lead-Free Relaxor Ferroelectrics. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 95, n. 1, p. 1–26, 2012. Citado 12 vezes nas páginas 15, 16, 23, 24, 27, 28, 30, 58, 59, 60, 62 e 64.
- 43 MA, C. et al. Creation and Destruction of Morphotropic Phase Boundaries through Electrical Poling: A Case Study of Lead-Free $Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3 - BaTiO_3$ Piezoelectrics. *Physical Review Letters*, v. 109, p. 107602, 2012. Citado 5 vezes nas páginas 15, 16, 55, 58 e 89.
- 44 MA, C.; TAN, X. Phase diagram of unpoled lead-free $(1 - x)Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3 - xBaTiO_3$ ceramics. *Solid State Communications*, v. 150, p. 1497–1500, 2010. Citado 4 vezes nas páginas 15, 51, 58 e 90.
- 45 HIRUMA, Y. et al. Ferroelectric and piezoelectric properties of $(Bi_{1/2}K_{1/2})TiO_3$ ceramics fabricated by hot-pressing method. *Journal of Electroceramics*, v. 21, p. 296–299, 2008. Citado na página 15.
- 46 GUO, J. et al. Relaxor to ferroelectric crossover in KBT ceramics by prolonged annealing. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 703, p. 448–453, 2017. Citado 3 vezes nas páginas 15, 63 e 67.
- 47 XIE, H. et al. Morphotropic phase boundary, segregation effect and crystal growth in the NBT–KBT system. *Journal of Crystal Growth*, v. 311, n. 3626–3630, 2009. Citado na página 15.
- 48 JONES, G. O.; KREISEL, J.; THOMAS, P. A. A structural study of the $(Na_{1-x}K_x)_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ perovskite series as a function of substitution (x) and temperature. *Powder Diffraction*, v. 17, n. 4, p. 301–320, 2002. Citado na página 15.
- 49 KREISEL, J. et al. An x-ray diffraction and Raman spectroscopy investigation of A-site substituted perovskite compounds: the $(Na_{1-x}K_x)_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ ($0 \leq x \leq 1$) solid solution. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 12, n. 14, p. 3267–3280, 2000. Citado na página 15.

- 50 MAKIUCHI, Y. et al. $(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_3 - (Bi_{1/2}K_{1/2})TiO_3 - BaTiO_3$ -Based Lead-Free Piezoelectric Ceramics. *Japanese Journal of Applied Physics*, v. 44, n. 6B, p. 4350–4353, 2005. Citado 4 vezes nas páginas 15, 16, 35 e 50.
- 51 DAI, Y. J.; ZHANG, X. W.; CHEN, K. P. An Approach to Improve the Piezoelectric Property of $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3 - (Bi_{0.5}K_{0.5})TiO_3 - BaTiO_3$ Lead-Free Ceramics. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, v. 8, n. 2, p. 423–429, 2011. Citado 8 vezes nas páginas 15, 16, 34, 46, 47, 50, 55 e 56.
- 52 QUIROGA, D. A. B. et al. Evolution of crystalline phases and morphotropic phase boundary of $(Bi, Na)TiO_3 - (Bi, K)TiO_3 - BaTiO_3$ lead-free ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 691, n. 15, p. 498–503, 2017. Citado 8 vezes nas páginas 15, 34, 35, 46, 47, 48, 56 e 72.
- 53 TAKENAKA, T.; NAGATA, H. Sodium bismuth titanate-based ceramics. In: _____. *Lead-Free Piezoelectrics*. Springer, 2011. (SpringerLink : Bücher), cap. 8, p. 253–370. ISBN 978-1-4419-9597-1. Disponível em: <https://books.google.com.br/books?id=Yj6jQZ7_TB8C>. Citado 6 vezes nas páginas 15, 34, 35, 38, 52 e 53.
- 54 TAKENAKA, T.; NAGATA, H.; HIRUMA, Y. Current Developments and Prospective of Lead-Free Piezoelectric Ceramics. *Japanese Journal of Applied Physics*, v. 47, n. 5, p. 3787–3801, 2008. Citado 7 vezes nas páginas 15, 16, 34, 35, 37, 46 e 52.
- 55 CHANDRASEKHAR, M. et al. Dielectric relaxation and conduction mechanism studies of BNT-BT-BKT ceramics. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 111, p. 160–166, 2017. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 35.
- 56 LIUA, G. et al. Effects of sintering temperature and KBT content on microstructure and electrical properties of $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3 - BaTiO_3 - (Bi_{0.5}K_{0.5})TiO_3$ Pb-free ceramics. *Ceramics International*, v. 44, p. 9303–9311, 2018. Citado 8 vezes nas páginas 15, 35, 46, 47, 48, 52, 56 e 77.
- 57 CHOY, S. et al. Electromechanical and ferroelectric properties of $(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_3 - (Bi_{1/2}K_{1/2})TiO_3 - (Bi_{1/2}Li_{1/2})TiO_3 - BaTiO_3$ lead-free piezoelectric ceramics for accelerometer application. *Applied Physics A*, v. 89, p. 775–781, 2007. Citado 3 vezes nas páginas 15, 16 e 36.
- 58 WANG, X. X.; TANG, X. G.; CHAN, H. L. W. Electromechanical and ferroelectric properties of $(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_3 - (Bi_{1/2}K_{1/2})TiO_3 - BaTiO_3$ lead-free piezoelectric ceramics. *Applied Physics Letters*, v. 85, n. 1, p. 91–93, 2004. Citado 4 vezes nas páginas 15, 16, 35 e 77.
- 59 ZHU, M. et al. Dependence of depolarization temperature on cation vacancies and lattice distortion for lead-free $74(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_3 - 20.8(Bi_{1/2}K_{1/2})TiO_3 - 5.2BaTiO_3$ ferroelectric ceramics. *Applied Physics Letters*, v. 94, p. 182901, 2009. Citado 7 vezes nas páginas 15, 16, 34, 35, 38, 50 e 52.
- 60 ZHAO, Z. H. et al. Enhanced piezoelectric properties and strain response in $\langle 001 \rangle$ textured BNT-BKT-BT ceramics. *Materials and Design*, v. 137, p. 184–191, 2018. Citado 6 vezes nas páginas 15, 16, 34, 35, 38 e 50.

- 61 ZHANG, S. T.; YANG, B.; CAO, W. The temperature-dependent electrical properties of $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3 - BaTiO_3 - Bi_{0.5}K_{0.5}TiO_3$ near the morphotropic phase boundary. *Acta Materialia*, v. 60, p. 469–475, 2012. Citado 3 vezes nas páginas 15, 34 e 51.
- 62 NAGATA MASAKI YOSHIDA, Y. M. H.; TAKENAKA, T. Large Piezoelectric Constant and High Curie Temperature of Lead-Free Piezoelectric Ceramic Ternary System Based on Bismuth Sodium Titanate-Bismuth Potassium Titanate-Barium Titanate near the Morphotropic Phase Boundary. *Japanese Journal of Applied Physics.*, v. 42, n. 12, p. 7401–7403, 2003. Citado 3 vezes nas páginas 15, 34 e 35.
- 63 LI, Y. et al. Phase structure and electrical properties of lead-free $(1 - 2x)NBT - xKBT - xBT$ ceramics. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 29, n. 9, p. 7851–7856, 2018. Citado 4 vezes nas páginas 15, 16, 50 e 56.
- 64 TRELCA, J. F. et al. Morphotropic phase boundary in the $BNT - BT - BKT$ system. *Ceramics International*, v. 38, p. 2823–2827, 2012. Citado 5 vezes nas páginas 15, 16, 34, 35 e 46.
- 65 TAI, C. W.; LEREAH, Y. Nanoscale oxygen octahedral tilting in $0.90(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_3 - 0.05(Bi_{1/2}K_{1/2})TiO_3 - 0.05BaTiO_3$ lead-free perovskite piezoelectric ceramics. *Applied Physics Letters*, v. 95, p. 062901, 2009. Citado 3 vezes nas páginas 15, 34 e 35.
- 66 HENNINGS, D. Barium Titanate Based Ceramic Materials for Dielectric Use. *International Journal of High Technology Ceramics*, v. 3, p. 91–111, 1987. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 26.
- 67 DORCET, V.; TROLLIARD, G.; BOULLAY, P. Reinvestigation of Phase Transitions in $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ by TEM. Part I: First Order Rhombohedral to Orthorhombic Phase Transition. *Chemistry of Materials*, v. 20, n. 15, p. 5061–5073, 2018. Citado na página 15.
- 68 VIOLA, G. et al. Lithium-Induced Phase Transitions in Lead-Free $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ Based Ceramics. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 118, p. 8564–8570, 2014. Citado 4 vezes nas páginas 15, 17, 31 e 90.
- 69 WANG, C.; XIA, T.; LOUB, X. Large strain response in Li/Nb co-doped $Bi_{0.5}(Na_{0.8}K_{0.2})_{0.5}TiO_3$ lead-free piezoceramics. *Ceramics International*, v. 44, n. 7, p. 7378–7383, 2018. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 17.
- 70 JO, W. et al. Evolving morphotropic phase boundary in lead-free $Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3 - BaTiO_3$ piezoceramics. *Journal of Applied Physics*, v. 109, p. 014110, 2011. Citado na página 15.
- 71 TAN, X. et al. The Antiferroelectric \leftrightarrow Ferroelectric Phase Transition in Lead-Containing and Lead-Free Perovskite Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 94, n. 12, p. 4091–4107, 2011. Citado 10 vezes nas páginas 15, 16, 25, 28, 29, 30, 31, 32, 33 e 90.
- 72 KITANAKA, Y. et al. Crystal Structural Analyses of Ferrielectric Tetragonal $(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_3 - 7\%BaTiO_3$ Powders and Single Crystals. *Japanese Journal of Applied Physics*, v. 52, n. 9S1, p. p09KD01–1–5, 2013. Citado 5 vezes nas páginas 15, 25, 61, 89 e 90.

- 73 KITANAKA, Y. et al. Polarization twist in perovskite ferroelectrics. *Nature Scientific Reports*, v. 6, n. 32216, p. p09KD01–1–5, 2016. Citado 5 vezes nas páginas 15, 25, 61, 89 e 90.
- 74 LIU, X.; TAN, X. Giant strain with low cycling degradation in Ta-doped $[Bi_{1/2}(Na_{0.8}K_{0.2})_{1/2}]TiO_3$ lead-free ceramics. *Journal of Applied Physics*, v. 120, p. 034102, 2016. Citado 9 vezes nas páginas 15, 17, 37, 61, 72, 77, 82, 84 e 85.
- 75 LEI, N. et al. Effect of lattice occupation behavior of Li^+ cations on microstructure and electrical properties of $(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_3$ -based lead-free piezoceramics. *Journal of Applied Physics*, v. 109, p. 54102, 2011. Citado 3 vezes nas páginas 16, 37 e 77.
- 76 WEYLAND, F.; ZHANG, H.; NOVAK, N. Enhancement of Energy Storage Performance by Criticality in Lead-Free Relaxor Ferroelectrics. *Physica Status Solidi RRL*, p. 1800165, 2018. Citado 6 vezes nas páginas 16, 33, 34, 36, 58 e 93.
- 77 WANG, X. et al. Ferroelectric properties of lithia-doped $(Bi_{0.95}Na_{0.75}K_{0.20})_{0.5}Ba_{0.05}TiO_3$ ceramics. *Materials Letters*, v. 61, p. 3847–3850, 2007. Citado 4 vezes nas páginas 16, 17, 35 e 37.
- 78 RAO, B. N. et al. Local structural disorder and its influence on the average global structure and polar properties in $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$. *Physical Review B*, American Physical Society, v. 88, n. 22, p. 224103, Dec 2013. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.88.224103>. Citado 3 vezes nas páginas 16, 83 e 85.
- 79 SINY, I. G. et al. Raman scattering in the relaxor-type ferroelectric $Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO_3$. *Ferroelectrics*, v. 248, p. 57–78, 2000. Citado na página 16.
- 80 DIAZ, J. C. C. A. *Electrocerâmicas multifuncionais ecologicamente corretas baseadas em $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$: a influência da dopagem doadora sobre suas propriedades físicas*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, Brasil, Agosto 2018. Citado 10 vezes nas páginas 16, 27, 51, 52, 59, 60, 83, 84, 86 e 97.
- 81 LU, Y. et al. Microstructure and dielectric characteristics of Nb_2O_5 doped $BaTiO_3 - Bi(Zn_{1/2}Ti_{1/2})O_3$ ceramics for capacitor applications. *Journal of the European Ceramic Society*, 2016. Citado na página 17.
- 82 HONG, S.-H. et al. Dielectric and ferroelectric properties of Ta-doped bismuth titanate. *Journal of Materials Science Letters*, v. 19, p. 1661–1664, 2000. Citado 3 vezes nas páginas 17, 39 e 77.
- 83 BALAKT, A.; SHAW, C.; ZHANG, Q. Giant pyroelectric properties in La and Ta co-doped lead-free $0.94Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3 - 0.06BaTiO_3$ ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 709, p. 82–91, 2017. Citado 4 vezes nas páginas 17, 37, 61 e 72.
- 84 KUMARA, K. et al. Enhanced dielectric and piezoelectric properties of Ta-doped $0.50(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3 - 0.50(K_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3$ lead-free ferroelectric ceramics. *Ceramics International*, v. 41, p. 10237–10242, 2015. Citado 5 vezes nas páginas 17, 37, 39, 61 e 72.
- 85 SHEN, Z.; WANG, X.; LI, L. Dielectric properties and microstructures of Ta-doped $BaTiO_3 - (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$ ceramics for X9R applications. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2016. Citado 7 vezes nas páginas 17, 61, 62, 72, 77, 85 e 89.

- 86 HAO, J. et al. Enhanced energy-storage properties of $(1-x)[(1-y)(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3 - y(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO_3] - x(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ lead-free ceramics. *Solid State Communications*, v. 204, p. 19–22, 2015. ISSN 0038-1098. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 93.
- 87 JAIBANA, P. et al. Dielectric and ferroelectric properties of Ta-doped $Ba_{0.7}Ca_{0.3}TiO_3$ ceramics. *Ceramics International*, v. 43, p. S286–S291, 2017. Citado 5 vezes nas páginas 17, 37, 39, 72 e 77.
- 88 ZUO, R. et al. Tantalum doped $0.94Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3 - 0.06BaTiO_3$ piezoelectric ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 28, p. 871–877, 2008. Citado 10 vezes nas páginas 17, 37, 59, 60, 61, 77, 82, 84, 85 e 89.
- 89 ZHANG, D.; ZHANG, Y.; YANG, S. Microstructure and electrical properties of tantalum doped $(Ba_{0.85}Ca_{0.15})(Zr_{0.10}Ti_{0.90})O_3$ ceramics. *Journal of Materials Science: Mater Electron*, v. 26, p. 909–915, 2015. Citado 3 vezes nas páginas 17, 37 e 77.
- 90 ALKATHY, M. S.; RAJU, K. C. J. Enhancement of dielectric properties and energy storage density of bismuth and lithium co-substituted strontium titanate ceramics. *Ceramics International*, v. 44, n. 9, p. 10367–10375, 2018. Citado na página 17.
- 91 DAI, Y.-J. et al. Piezoelectric and Ferroelectric Properties of Li-Doped $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3 - Bi_{0.5}K_{0.5}TiO_3 - BaTiO_3$ lead-free Piezoelectric Ceramics. *Journal of American Ceramics Society*, v. 93, n. 4, p. 1108–1113, 2010. Citado 5 vezes nas páginas 17, 35, 37, 55 e 56.
- 92 LIN, D. et al. Structure and electrical properties of $(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{1-x-y-z}(Bi_{0.5}K_{0.5})_xBa_y(Bi_{0.5}Li_{0.5})_zTiO_3$ lead-free piezoelectric ceramics. *Physica Statu Solidi A*, v. 209, n. 3, p. 505–511, 2012. Citado na página 17.
- 93 ZUO, W.; ZUON, R.; ZHAO, W. Phase transition behavior and electrical properties of lead-free $(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO_3 - LiNbO_3$ relaxor ferroelectric ceramics. *Ceramics International*, v. 39, n. 1, p. 725–730, 2013. Citado na página 17.
- 94 RÖDEL, J. et al. Perspective on the Development of Lead-free Piezoceramics. *Journal of American Ceramics Society*, v. 92, n. 6, p. 1153–1177, 2009. Citado 5 vezes nas páginas 17, 19, 22, 23 e 24.
- 95 DO, N. B. et al. Electric field-induced strain of lead-free $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3 - Bi_{0.5}K_{0.5}TiO_3$ ceramics modified with $LiTaO_3$. *Current Applied Physics*, v. 11, p. S134–S137, 2011. Citado 7 vezes nas páginas 17, 37, 39, 61, 72, 82 e 84.
- 96 LINES, M.; GLASS, A. *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*. OUP Oxford, 2001. (Oxford Classic Texts in the Physical Sciences). ISBN 9780198507789. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=p6ruJH8C84kC>>. Citado 2 vezes nas páginas 19 e 20.
- 97 G.A.SMOLENSKII et al. *FERROELECTRICS AND RELATED MATERIALS*. [S.l.]: Gordon and Breach Science Publishers, 1984. v. 3. (Ferroelectricity and related phenomena, v. 3). ISBN 2881241077, 9782881241079. Citado 10 vezes nas páginas 19, 20, 21, 25, 26, 27, 28, 29, 30 e 31.

- 98 JONA, F.; SHIRANE, G. *Ferroelectric Crystals*. Dover Publications, 1993. (Dover books on engineering). ISBN 9780486673868. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=ZEunQgAACAAJ>>. Citado 3 vezes nas páginas 19, 20 e 25.
- 99 TILLEY, R. J. D. *PEROVSKITE Structure–Property Relationships*. [S.l.]: Wiley, 2016. ISBN 9781118935668. Citado 7 vezes nas páginas 19, 20, 21, 22, 23, 25 e 42.
- 100 MURAKAMI, M. et al. A perovskitic lower mantle inferred from high-pressure, high-temperature sound velocity data. *Nature*, v. 485, p. 90–94, 2012. Citado na página 19.
- 101 HOWARD, C. J.; STOKES, H. T. Group-Theoretical Analysis of Octahedral Tilting in Perovskites. *Acta Crystallographica Section B*, v. 54, p. 782–789, 1998. ISSN 0108-7681. Citado 2 vezes nas páginas 19 e 22.
- 102 CHONGHE, L.; CHI, K. S. K.; PING, W. Formability of ABO₃ perovskites. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 372, p. 40–48, 2004. Citado 4 vezes nas páginas 19, 20, 21 e 22.
- 103 DENIS, S.; KLAUS, R. Complex bonding in perovskite ferroelectrics. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, v. 122, n. 4, p. 231–236, 2014. Citado 4 vezes nas páginas 19, 20, 21 e 22.
- 104 GLAZER, A. The Classification of Tilted Octahedra in Perovskites. *Acta Crystallographica B*, v. 28, p. 3384–3392, 1972. Citado na página 19.
- 105 JONES, G. O. *Investigation of the Structure and Phase Transitions in the Novel A-site Substituted Perovskite Series (Na_{1-x}K_x)_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃*. Tese (Doutorado) — University of Warwick, United kingdom, March 2001. CDD:530.41. Citado 3 vezes nas páginas 19, 20 e 21.
- 106 XU, Y. *Ferroelectric Materials and Their Applications*. [S.l.]: North Holland, 1991. ISBN 0444883541. Citado 6 vezes nas páginas 20, 25, 26, 27, 28 e 29.
- 107 RAMADASS, N. ABO₃-type oxides—Their structure and properties—A bird’s eye view. *Materials Science and Engineering*, v. 36, n. 2, p. 231 – 239, 1978. ISSN 0025-5416. Citado 4 vezes nas páginas 19, 20, 21 e 22.
- 108 SUBBARAO, E. A FAMILY OF FERROELECTRIC BISMUTH COMPOUNDS. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 23, n. 6, p. 665–676, 1962. Citado 3 vezes nas páginas 23, 24 e 27.
- 109 ZHAO, T. L.; GUO, Z. L.; WANG, C. M. The Effects of Na/K Ratio on the Electrical Properties of Sodium-Potassium Bismuth Titanate $Na_{0.5}Bi_{4.5}Ti_4O_{15} - K_{0.5}Bi_{4.5}Ti_4O_{15}$. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 95, n. 3, p. 1062–1067, 2012. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 24.
- 110 WANG, C. M.; WANG, J. F. Aurivillius Phase Potassium Bismuth Titanate: $K_{0.5}Bi_{4.5}Ti_4O_{15}$. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 91, n. 3, p. 918–923, 2008. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 24.

- 111 LI, Z. et al. Anisotropic properties and crystal structure of ferroelectric $Na_{0.5}Bi_{4.5}Ti_4O_{15}$. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 506, p. 70–72, 2010. Citado na página 23.
- 112 REHMAN, F. et al. Effect of Fe/Ta doping on structural, dielectric, and electrical properties of $Bi_4Ti_{2.5}Fe_{0.25}Ta_{0.25}O_{12}$ ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 100, p. 602–611, 2017. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 24.
- 113 DU, H.; SHI, X. Dielectric and piezoelectric properties of barium-modified Aurivillius-type $Na_{0.5}Bi_{4.5}Ti_4O_{15}$. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 72, p. 1279–1283, 2011. Citado 3 vezes nas páginas 23, 24 e 26.
- 114 STOJANOVIC, B. D. et al. Structure study of $Bi_4Ti_3O_{12}$ produced via mechanochemically assisted synthesis. *Materials Research Bulletin*, v. 43, p. 1743–1753, 2008. Citado 3 vezes nas páginas 23, 24 e 64.
- 115 ZAMBRANO, M. V. *Obtenção, Propriedades e Fenomenologia de Materiais Ferroelétricos com Estrutura Tungstênio Bronze*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, Brasil, Fevereiro 2007. CDD:530.41. Citado 4 vezes nas páginas 25, 26, 27 e 28.
- 116 JUNIOR, P. sérgio da S. *Estudo das Transições de Fase em Cerâmicas Ferroelétricas de PZT e PLZT Através de Espectroscopia Mecânica*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, Brasil, Outubro 2008. CDD:530.41. Citado 8 vezes nas páginas 25, 27, 28, 43, 44, 45, 83 e 86.
- 117 WANG, X.-H. et al. Synthesis and properties of barium titanate based X7R ceramics by chemical method. *Ferroelectrics*, v. 262, p. 251–256, 2001. Citado na página 26.
- 118 OTHMAN, K. I. et al. Formation Mechanism of Barium Titanate by Solid-State Reactions. *International Journal of Scientific and Engineering Research*, v. 5, n. 7, p. 1460, 2014. ISSN 2229-5518. Citado na página 26.
- 119 HECTOR, A. L.; WIGGIN, S. B. Synthesis and structural study of stoichiometric $Bi_2Ti_2O_7$ pyrochlore. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 177, p. 139–145, 2004. Citado na página 26.
- 120 SEO, I.-T.; STEINER, S.; FRÖMLING, T. The effect of A site non-stoichiometry on $0.94(Na_yBi_x)TiO_3 - 0.06BaTiO_3$. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 37, n. 4, p. 1429–1436, 2017. Citado 7 vezes nas páginas 26, 38, 52, 53, 63, 67 e 83.
- 121 KIM, B.-H. et al. Electrical properties of $(1 - x)(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3 - xBaTiO_3$ synthesized by emulsion method. *Ceramics International*, v. 33, p. 447–452, 2007. Citado na página 26.
- 122 KITTEL, C. Theory of Antiferroelectric Crystals. *Physical Review*, v. 82, n. 5, p. 729–732, 1951. Citado na página 30.
- 123 MAHAJAN, A. et al. Effect of Phase Transitions on Thermal Depoling in Lead-Free $0.94(Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3) - 0.06(BaTiO_3)$ Based Piezoelectrics. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 121, p. 5709–5718, 2017. Citado na página 31.
- 124 CROSS, L. E. Relaxor ferroelectrics. *Ferroelectrics*, v. 76, n. 1, p. 241–267, 2011. Citado 4 vezes nas páginas 27, 28, 29 e 83.

- 125 YADAV, A. K.; GAUTAM, C. Dielectric behavior of perovskite glass ceramics. *Journal of Materials Science Materials in Electronics*, v. 25, n. 12, p. 5165–5187, 2014. Citado na página 33.
- 126 BURN, I.; SMYTH, D. M. Energy Storage in Ceramic Dielectrics. *Journal of Materials Science*, v. 7, n. 3, p. 339–343, 1972. ISSN 1573-4803. Citado na página 33.
- 127 THONGTHA, A. et al. Phase Formation, Microstructure and Electrical Properties of $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3 - (Bi_{0.5}K_{0.5})TiO_3 - BaTiO_3$ Systems Fabricated Using the Combustion Technique. *Ferroelectrics*, v. 490, n. 1, p. 103–117, 2016. Citado 7 vezes nas páginas 34, 35, 48, 55, 56, 77 e 83.
- 128 RASHAD, A. F. Z. Temperature stable electric field-induced strain in Er-doped BNT-BT-BKT ceramics. *Materials Letters*, v. 222, p. 180–182, 2018. Citado na página 34.
- 129 GE, R. F. et al. Large electro-strain response of La^{3+} and Nb^{5+} co-doped ternary $0.85Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3 - 0.11Bi_{0.5}K_{0.5}TiO_3 - 0.04BaTiO_3$ lead-free piezoelectric ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 724, p. 1000–1006, 2017. Citado na página 34.
- 130 LAM, K.; WANG, X.; CHAN, H. Lead-free piezoceramic cymbal actuator. *Sensors and Actuators A*, v. 125, p. 393–397, 2006. Citado 2 vezes nas páginas 35 e 36.
- 131 ZHANG, S. et al. Piezoelectric Properties in $(K_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3 - (Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3 - BaTiO_3$ Lead-Free Ceramics. *IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control*, v. 54, n. 5, p. 910–918, 2007. Citado na página 35.
- 132 JEON, Y. H. et al. Dielectric and ferroelectric properties of $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3 - (Bi_{0.5}K_{0.5})TiO_3 - BaTiO_3$ thin films deposited via chemical solution deposition. *Materials Letters*, v. 106, p. 63–66, 2013. Citado 2 vezes nas páginas 35 e 36.
- 133 ACHARYA, S. K. et al. Ferroelectric and piezoelectric properties of lead-free $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3 - Bi_{0.5}K_{0.5}TiO_3 - BaTiO_3$ -thin films near the morphotropic phase boundary. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 586, p. 549–554, 2014. Citado na página 35.
- 134 BENAVIDES, D. A. F. et al. Comparative Study of Ferroelectric and Piezoelectric Properties of BNT-BKT-BT Ceramics near the Phase Transition Zone. *Materials*, v. 361, n. 11, p. 1–16, 2018. Citado 2 vezes nas páginas 35 e 77.
- 135 OBILORA, U. et al. Study of the temperature dependence of the giant electric field-induced strain in Nb-doped BNT-BT-BKT piezoceramics. *Materials Research Bulletin*, v. 97, p. 385–392, 2018. Citado 5 vezes nas páginas 36, 58, 85, 89 e 90.
- 136 POTONGA, R. et al. Influence of carbon nanotubes on the performance of bismuth sodium titanate-bismuth potassium titanate-barium titanate ceramic/cement composites. *Ceramics International*, v. 43, p. S75–S78, 2017. Citado na página 36.
- 137 POTONGA, R. et al. Microstructure and performance of 1-3 connectivity environmental friendly lead-free BNBK -Portland cement composites. *Materials Research Bulletin*, v. 90, p. 59–65, 2017. Citado na página 36.
- 138 LI, H. et al. Effect of the Nb_2O_5 content on electrical properties of lead-free $BaTiO_3 - Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ ceramics. *Ceramics International*, 2013. Citado 2 vezes nas páginas 37 e 52.

- 139 JUN, Y.-K. et al. Dielectric and magnetic properties in Ta-substituted $BiFeO_3$ ceramics. *Journal of Materials Research*, v. 22, n. 12, p. 3397–3403, 2007. Citado na página 37.
- 140 WANG, H. et al. Growth and Dielectric Properties of Ta-Doped $La_2Ti_2O_7$ Single Crystals. *Crystals*, v. 113, n. 8, 2018. Citado na página 37.
- 141 ZHANG, H. et al. Electrical properties, defect chemistry and local lattice relaxation in Nb_2O_5 modified $0.94(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3 - 0.06BaTiO_3$ ferroelectrics. *Scripta Materialia*, v. 156, p. 32–36, 2018. Citado 2 vezes nas páginas 37 e 62.
- 142 YANG, F. et al. Defect chemistry and electrical properties of sodium bismuth titanate perovskite. *Journal of Materials Chemistry A*, The Royal Society of Chemistry, v. 6, p. 5243–5254, 2018. Citado 3 vezes nas páginas 37, 85 e 86.
- 143 GUO, Y. et al. Composition-induced antiferroelectric phase and giant strain in lead-free $(Na_y, Bi_z)Ti_{1-x}O_{3(1-x)} - xBaTiO_3$ ceramics. *Physical Review B*, v. 83, n. 5, p. 054118, 2011. Citado na página 38.
- 144 TSUNG-SHOYUEH; SACKS, M. Effect of Particle Size Distribution on the Sintering of Alumina. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 71, n. 12, p. 484–487, 1988. Citado na página 39.
- 145 KHALIL, N. Z. et al. Effect of Particle Size Distribution on SiC Ceramic Sinterability. *Materials Transactions*, v. 56, n. 11, p. 1827–1833, 2015. Citado na página 39.
- 146 CHAPPELL, J. S.; RING, T. A.; BIRCHALL, J. D. Particle size distribution effects on sintering rates. *Journal of Applied Physics*, v. 60, p. 383–391, 1986. Citado na página 39.
- 147 MA, J.; LIM, L. Effect of particle size distribution on sintering of agglomerate-free submicron alumina powder compacts. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 22, n. 13, p. 2197–2208, 2002. Citado na página 39.
- 148 BJØRK, R. et al. The effect of particle size distributions on the microstructural evolution during sintering. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 96, n. 1, p. 103–110, 2013. Citado na página 39.
- 149 KANG, X.-Y. et al. BNT-based multi-layer ceramic actuator with enhanced temperature stability. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 771, p. 541–546, 2019. Citado na página 39.
- 150 DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. *MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA Aplicações e preparação de amostras*: Materiais poliméricos, metálicos e semicondutores. Porto Alegre : EDIPUCRS, 2007, 2007. 11-12 p. ISBN 978-85-7430-70-2. Disponível em: <<http://bibliodigital.unijui.edu.br:8080/xmlui/handle/123456789/1447?show=full>>. Citado na página 40.
- 151 INGVAR, A. *Dielectric and Conductivity Studies of Polymer Electrolytes*. Tese (Doutorado) — Chalmers University of technology and University of Gothenburg, 1994. Citado 3 vezes nas páginas 41, 42 e 43.

- 152 JOSE, S. J. 1.2 Mechanical spectroscopy. In: *Mechanical Spectroscopy 2001*. Switzerland: Trans Tech Publications, 2001. (Materials Science Forum, v. 366), p. 32–73. Citado na página 43.
- 153 NOWICK, A. S.; BERRY, B. S. *Anelastic Relaxation in Crystalline Solids*. [S.l.]: Academic Press Inc., 1972. 1-15 p. Citado 2 vezes nas páginas 43 e 45.
- 154 P.MENARD, K.; MENARD, N. R. DYNAMIC MECHANICAL ANALYSIS IN THE ANALYSIS OF POLYMERS AND RUBBERS. In: *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. [S.l.: s.n.], 2015. p. 1–33. Citado 2 vezes nas páginas 43 e 45.
- 155 INC., P. *INTRODUCING THE DMA 8000*. [S.l.], 2012. 1-12 p. Disponível em: <www.perkinelmer.com>. Citado 3 vezes nas páginas 43, 44 e 45.
- 156 REVIERE, A. 9.1 Low frequency techniques. In: *Mechanical Spectroscopy 2001*. Switzerland: Trans Tech Publications, 2001. (Materials Science Forum, v. 366), p. 635–651. Citado 3 vezes nas páginas 43, 44 e 45.
- 157 MENARD, K. P. *DYNAMIC MECHANICAL ANALYSIS A Practical Introduction*. 2th. ed. [S.l.]: Taylor and Francis Group, 2008. 1-35 p. ISBN 978-1-4200-5312-8. Citado 3 vezes nas páginas 43, 44 e 45.
- 158 DIAS, F. da C. *USO DO SOFTWARE IMAGE J PARA ANALISE QUANTITATIVA DE IMAGENS DE MICROESTRUTURAS DE MATERIAIS*. 148 p. Dissertação (Mestrado) — Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, junho 2008. Citado na página 48.
- 159 JO, W. et al. On the phase identity and its thermal evolution of lead free $(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_3 - 6mol\%BaTiO_3$. *Journal of Applied Physics*, v. 110, p. 074106, 2011. Citado na página 51.
- 160 DULKIN, E. et al. Peculiar properties of phase transitions in $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3 - 0.06BaTiO_3$ lead-free relaxor ferroelectrics seen via acoustic emission. *Functional Materials Letters*, v. 10, n. 4, p. 1750048, 2017. Citado 3 vezes nas páginas 51, 52 e 80.
- 161 SILVA, P. et al. Analysis of the Phase Transitions in BNT-BT Lead-Free Ceramics Around Morphotropic Phase Boundary by Mechanical and Dielectric Spectroscopies. *Arch. Metall. Mater.*, v. 61, n. 1, p. 17–20, 2016. Citado na página 51.
- 162 NADERER, M. et al. The influence of Ti-nonstoichiometry in $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 34, p. 663–667, 2014. Citado 4 vezes nas páginas 52, 53, 62 e 67.
- 163 HOU, D. et al. Formation of sodium bismuth titanate-barium titanate during solid-state synthesis. *Journal of the American Ceramic Society*, p. 1–9, 2016. Citado 4 vezes nas páginas 52, 62, 67 e 68.
- 164 GAO, F. et al. Energy-Storage Properties of $0.89Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3 - 0.06BaTiO_3 - 0.05K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ Lead-Free Anti-ferroelectric Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 94, n. 12, p. 4382–4386, 2011. Citado 2 vezes nas páginas 58 e 93.
- 165 XU, Q. et al. Enhanced energy storage properties of $NaNbO_3$ modified $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ based ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 35, p. 545–553, 2015. Citado 3 vezes nas páginas 60, 85 e 93.

- 166 LI, Q. et al. Enhanced energy-storage properties of $(1-x)(0,7Bi_{0,5}Na_{0,5}TiO_3 - 0,3Bi_{0,2}Sr_{0,7}TiO_3) - xNaNbO_3$ lead-free ceramics. *Ceramics International*, v. 44, p. 2782–2788, 2018. Citado 2 vezes nas páginas 60 e 63.
- 167 XU, Q. et al. Energy-storage properties of $Bi_{0,5}Na_{0,5}TiO_3 - BaTiO_3 - KNbO_3$ ceramics fabricated by wet-chemical method. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 37, n. 1, p. 99–106, 2016. Citado 3 vezes nas páginas 60, 85 e 93.
- 168 SHTONDA, O.; LOBODA, S.; BOGOMOLOV, A. Structure and Dielectric Properties of Na and Ta Doped $CaCu_3Ti_4O_{12}$. *International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering OMEE-2014*, p. 47–48, 2014. Citado na página 64.
- 169 WANG, B. et al. Energy-storage properties of $(1-x)Bi_{0,47}Na_{0,47}Ba_{0,06}TiO_3 - xKNbO_3$ lead-free ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 585, p. 14–18, 2014. Citado 2 vezes nas páginas 85 e 93.
- 170 XU, Q. et al. High energy storage properties and dielectric behavior of $(Bi_{0,5}Na_{0,5})_{0,94}Ba_{0,06}Ti_{1-x}(Al_{0,5}Nb_{0,5})_xO_3$ lead-free ferroelectric ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 37, n. 1, p. 99–106, 2016. Citado 2 vezes nas páginas 85 e 93.
- 171 YANG, H. et al. Lead-free $BaTiO_3 - Bi_{0,5}Na_{0,5}TiO_3 - Na_{0,73}Bi_{0,09}NbO_3$ relaxor ferroelectric ceramics for high energy storage. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 37, n. 10, p. 3303–3311, 2017. Citado 2 vezes nas páginas 91 e 93.
- 172 XU, Q. et al. Energy-storage properties of $Bi_{0,5}Na_{0,5}TiO_3 - BaTiO_3 - KNbO_3$ ceramics fabricated by wet-chemical method. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 37, n. 1, p. 99–106, 2017. Citado na página 93.
- 173 CAO, W. et al. High-Energy Storage Density and Efficiency of $(1-x)[0,94NBT - 0,06BT] - xST$ Lead-Free Ceramics. *Energy technology*, v. 3, p. 1198–1204, 2015. Citado na página 93.