

**FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE
DOURADOS
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL**

MAYCON DOS SANTOS

**Análise da incorporação de elementos terras-raras na estrutura de
cerâmicas ferroelétricas livres de chumbo**

GOA – Grupo de Óptica Aplicada

TESE DE DOUTORADO

DOURADOS

2023

FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE
DOURADOS
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL

MAYCON DOS SANTOS

**Análise da incorporação de elementos terras-raras na estrutura de
cerâmicas ferroelétricas livres de chumbo**

Tese de Doutorado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, como um dos requisitos necessários para a obtenção do título de Doutor em Ciência e Tecnologia Ambiental, na área de concentração em Ciências Ambientais.

Orientador: Prof. Dr. Eriton Rodrigo Botero

DOURADOS
2023

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP).

S237a Santos, Maycon Dos

Análise da incorporação de elementos terras-raras na estrutura de cerâmicas ferroelétricas livres de chumbo. [recurso eletrônico] / Maycon Dos Santos. -- 2023.

Arquivo em formato pdf.

Orientador: Eriton Rodrigo Botero.

Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia Ambiental)-Universidade Federal da Grande Dourados, 2023.

Disponível no Repositório Institucional da UFGD em:
<https://portal.ufgd.edu.br/setor/biblioteca/repositorio>

1. KNN. 2. Dopagem. 3. Terras-raras. I. Botero, Eriton Rodrigo. II. Título.

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

©Direitos reservados. Permitido a reprodução parcial desde que citada a fonte.

Termo de Aprovação

Após apresentação, arguição e apreciação pela banca examinadora, foi emitido o parecer aprovado, para a tese intitulada: "**Análise da Incorporação de Elementos Terras-raras Na Estrutura de Cerâmicas Ferroelétricas Livres de Chumbo.**", de autoria de **MAYCON DOS SANTOS**, apresentada ao Programa de Doutorado em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Federal da Grande Dourados.

Documento assinado digitalmente



ERITON RODRIGO BOTERO
Data: 28/02/2023 17:56:28-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Prof. Dr. Eriton Rodrigo
Botero Presidente da Banca
Examinadora

Documento assinado digitalmente



FLAVIO PAULO MILTON
Data: 01/03/2023 10:23:52-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Prof. Dr. Flávio Paulo
Milton Membro
Examinador (UFGD)

Documento assinado digitalmente



HEBERTH JULIANO VIEIRA
Data: 02/03/2023 16:35:45-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

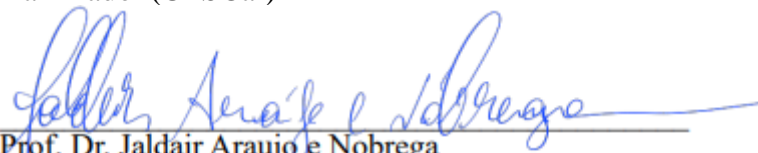
Prof. Dr. Heberth Juliano
Vieira Membro
Examinador (UFGD)

Documento assinado digitalmente



FABIO LUIS ZABOTTO
Data: 01/03/2023 16:01:05-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Prof. Dr. Fabio Luis
Zabotto Membro
Examinador (UFSCar)



Prof. Dr. Jaldair Araujo e Nobrega
Membro Examinador

Dourados/MS, 28 de fevereiro de 2023.

Dedico este trabalho a minha mãe.

*“Já vi o fim do mundo algumas vezes
E na manhã seguinte estava tudo bem”.*
Guessinger.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pela vida;

À minha mãe, por todo amor a mim transferido e por nunca ter duvidado de minha capacidade;

Aos meus irmãos, pelo apoio durante os dois anos da realização deste trabalho;

Ao meu orientador Dr. Eriton Rodrigo Botero, pelo apoio, pela força, pelas vezes em que foi necessário me chamar a atenção, pelos ensinamentos, pela amizade, pelo conhecimento a mim transferido, enfim, por sempre estar disponível todas as vezes em que precisei de ajuda. Por não ter desistido de mim. Muito obrigado;

Aos técnicos do curso de Física da UFGD, em especial a Eliene, pela disposição em ajudar todas as vezes em que precisei;

À técnica do GMF da UFSCar, Laís, por sua ajuda com as medidas de DRX e deposição de eletrodos por sputtering;

À CAPES, pela bolsa concedida para a realização desta pesquisa;

À UFGD e à UFSCar por ceder a estrutura necessária para que a realização do trabalho e tornasse possível.

RESUMO

O uso de materiais com propriedades piezoelétricas tem atraído cada vez mais o interesse de pesquisadores no campo científico e tecnológico. Porém, grande parte desses materiais possuem chumbo em sua composição, o que limita sua utilização devido à alta toxicidade. Dessa forma existe a necessidade de substituição destes materiais por outros de mesmas propriedades, porém sem a presença de chumbo em sua composição. Uma alternativa viável e cada vez mais estudada é o uso de materiais piezoelétricos do sistema niobato de sódio e potássio (KNN). O KNN é considerado um candidato promissor devido à sua alta temperatura de Curie, boas propriedades ferroelétricas e grandes coeficientes de acoplamento eletromecânico. Recentemente, óxidos de lantanídeos, como La_2O_3 , Nd_2O_3 e Yb_2O_3 têm sido usados como dopantes em sistemas piezoelétricos, inclusive nos livres de chumbo. A dopagem com elementos terras-raras gera defeitos pontuais, já que em geral possuem valência distinta, tanto no sítio A quanto no sítio B em função do seu raio atômico. Neste trabalho cerâmicas do sistema $(x)\text{KNbO}_3/(1-x)\text{NaNbO}_3$ dopadas com 1% em peso do óxidos La_2O_3 , Nd_2O_3 e Yb_2O_3 foram preparadas pela rota convencional de mistura de óxidos para diferentes estequiometrias ($x = 48$, $x = 50$ e $x = 52$) em torno do contorno de fase morfotrópico do KNN. As análises estruturais por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia RAMAN e difração de raios X mostraram a formação da fase perovskita desejada, porém com simetria variável em função do dopante terra-rara adicionado. Um estudo das propriedades ferroelétricas evidência que cada dopante adicionado gera um tipo de defeito no sistema. Tais defeitos variam de acordo com a estequiometria do KNN e do raio atômico do terra-rara utilizado como dopante.

Palavras-chave: KNN, dopagem, terras-raras.

ABSTRACT

Using materials with piezoelectric properties has increasingly attracted the interest of researchers in the scientific and technological fields. However, most of these materials have Lead in their composition, which limits their use due to their high toxicity. Thus, they need to replace these materials with others with the same properties but without Lead in their composition. A viable and increasingly studied alternative is piezoelectric materials from the sodium-potassium niobate (KNN) system. KNN is a promising candidate due to its high Curie temperature, good ferroelectric properties, and large electromechanical coupling coefficients. Recently, lanthanide oxides such as La_2O_3 , Nd_2O_3 , and Yb_2O_3 have been used as dopants in piezoelectric systems. Doping with rare-earth elements generates punctual defects since they generally have different valences at the A and B sites, depending on their atomic radius. In this work, ceramics of the $(x)\text{KNbO}_3/(1-x)\text{NaNbO}_3$ system doped with 1% by weight of the oxides La_2O_3 , Nd_2O_3 e Yb_2O_3 were prepared by the conventional route of mixing oxides for different stoichiometries ($x = 48$, $x = 50$ and $x = 52$) around the KNN morphotropic phase boundary. Structural analyzes by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), RAMAN spectroscopy, and X-ray diffraction showed the formation of the desired perovskite phase but with variable symmetry depending on the added rare-earth dopant. A study of ferroelectric properties shows that each added dopant generates a type of defect in the system. Such defects vary according to the KNN stoichiometry, and the atomic radius of the rare earth used as a dopant.

Keywords KNN, doping, rare-earth.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representações de: uma estrutura cristalina do tipo perovskita de um material ferroelétrico (adaptada da referência (BHALLA et al., 2000)).	22
Figura 2: (a) Estrutura perovskita tipo ABO ₃ . (b) Projeção da célula unitária ao longo do eixo b. (c) Projeção de quatro células unitárias omitindo os átomos de Nb e O. Fonte: (WANG et al., 2012).	23
Figura 3: Tendência de Ligação dos dopantes nos sítios A e B da estrutura perovskita ABO ₃ . em função do raio iônico, tomando por base o fator de tolerância. Fonte: Elaborado pelo autor.	25
Figura 4: Esquema representativo de uma cerâmica ferroelétrica a) não polarizada, b) no processo de polarização e c) polarizada. Fonte: (Zapata, 2015).	28
Figura 5: Representação de curva de histerese ferroelétrica. Fonte: (GAVELÁN, 2017).	29
Figura 6: Diagrama de fases do sistema $KNbO_3 - NaNbO_3$, onde: C, T, O e M indicam simetria cúbica, tetragonal, ortorrômbica e monoclinica, respectivamente; F, A, P para comportamento ferroelétrico, antiferroelétrico e paraelétrico; S e L correspondem aos estados sólido e líquido. Fonte: (Li et al, 2013).	33
Figura 7: Dependência da constante dielétrica com a temperatura das cerâmicas KNN. Nas temperaturas de 220 e 420°C ocorre aumento brusco do valor da constante dielétrica, o que significa transição da fase cristalina. Fonte: (ZHU, 2013).	35
Figura 8: O efeito da transição de fase morfotrópica exibe as transições da fase cristalina perovskita nas cerâmicas KNN com a temperatura, sendo as esferas vermelhas, azuis e pretas, representadas pelos cátions do sítios A e B e o ânion, respectivamente. Fonte (ZHU et al., 2013).	36
Figura 9: Fluxograma simplificado da síntese do KNN por reação em estado sólido empregada neste trabalho. Fonte: Elaborado pelo autor.	39
Figura 10: a) Molde e b) prensa e utilizados para densificação das amostras de KNN. Fonte: Elaborado pelo autor.	40
Figura 11: Etapas do processo de densificação das amostras de KNN puras e dopadas com La ₂ O ₃ , Nd ₂ O ₃ e Yb ₂ O ₃	40
Figura 12: Representação esquemática da análise de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Fonte: (DOURADO, 2006).	42

Figura 13: Representação da montagem experimental do circuito Sawyer-Tower para caracterização ferroelétrica. Fonte: (BOTERO, 2010).....	44
Figura 14: Gráfico de análise termogravimétrica mostrando a decomposição térmica do KNN48 de 30 a 1000°C em função da temperatura, juntamente com sua derivada em função da temperatura. Fonte: Elaborado pelo autor.	47
Figura 15 Gráfico de análise termogravimétrica mostrando a decomposição térmica do KNN50 de 30 a 1000°C em função da temperatura, juntamente com sua derivada em função da temperatura. Fonte: Elaborado pelo autor.	47
Figura 16 Gráfico de análise termogravimétrica mostrando a decomposição térmica do KNN52 de 30 a 1000°C em função da temperatura, juntamente com sua derivada em função da temperatura. Fonte: Elaborado pelo autor.	48
Figura 17: Espectros de FTIR do sistema KNN puro e dopado com La ₂ O ₃ , Yb ₂ O ₃ e Nd ₂ O ₃ . Fonte: Elaborado pelo autor.	49
Figura 18: Espectros de vibração Raman do sistema KNN puro. Fonte: Elaborado pelo autor.	52
Figura 19: Densidade de Arquimedes calculadas para as amostras de KNN puras e dopado com La ₂ O ₃ , Yb ₂ O ₃ e Nd ₂ O ₃ . Fonte: Elaborado pelo autor.	53
Figura 20: Picos de difração de raios-x da amostra KNN48 pura e dopado com La ₂ O ₃ , Yb ₂ O ₃ e Nd ₂ O ₃ . Fonte: Elaborado pelo autor.	55
Figura 21: Difração de raios-x da amostra KNN50 pura e dopado com La ₂ O ₃ , Yb ₂ O ₃ e Nd ₂ O ₃ . Fonte: Elaborado pelo autor.	56
Figura 22: Difração de raios-x da amostra KNN52 pura e dopado com La ₂ O ₃ , Yb ₂ O ₃ e Nd ₂ O ₃ . Fonte: Elaborado pelo autor.	56
Figura 23: Representação do Fator de Intensidade Ortorrômbica das amostras de KNN puras e.....	58
Figura 24: A) Tamanho do cristalito e B) Volume de célula unitária calculado para as amostras de KNN puras e dopado com La ₂ O ₃ , Yb ₂ O ₃ e Nd ₂ O ₃ .Fonte: Elaborado pelo autor.	59
Figura 25: Curvas de polarização em função do campo elétrico do KNN48 Puro e dopado dopado com La ₂ O ₃ , Yb ₂ O ₃ e Nd ₂ O ₃ . Fonte: Elaborado pelo autor.	60
Figura 26: Curvas de polarização em função do campo elétrico do KNN50 Puro e dopado com La ₂ O ₃ , Yb ₂ O ₃ e Nd ₂ O ₃ . Fonte: Elaborado pelo autor.	61
Figura 27: Curvas de polarização em função do campo elétrico do KNN52 Puro e dopado com La ₂ O ₃ , Yb ₂ O ₃ e Nd ₂ O ₃ . Fonte: Elaborado pelo autor.	61

Figura 28: Polarização de saturação das amostras de KNN Puras e dopadas com La_2O_3 , Yb_2O_3 e Nd_2O_3 . Fonte: Elaborado pelo autor.....	62
Figura 29: Polarização remanescente das amostras de KNN Puras e dopadas com La_2O_3 , Yb_2O_3 e Nd_2O_3 . Fonte: Elaborado pelo autor.....	63
Figura 30: Campo coercitivo das amostras de KNN Puras e dopadas com La_2O_3 , Yb_2O_3 e Nd_2O_3 . Fonte: Elaborado pelo autor.	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Raios iônicos dos elementos utilizados na realização desta pesquisa. Fonte: Elaborado pelo autor.	25
Tabela 2: Temperatura de fusão dos reagentes de partida. Fonte: (THONG <i>et al.</i> , 2019).	32
Tabela 3: Siglas referentes ao diagrama de fase do sistema KNbO ₃ – NaNbO ₃ . Fonte: elaborado pelo autor. (Fonte: Freitas, 2022).	34
Tabela 4: Precursores utilizados na síntese do KNN por mistura de óxidos. Fonte: Elaborado pelo autor.	38
Tabela 5: Grupos funcionais atribuídos aos diferentes números de onda para amostras KNN. Fonte: Elaborado pelo autor.	50
Tabela 6: Valores de área abaixo da curva das amostras de KNN puras e dopadas com Yb ₂ O ₃ , La ₂ O ₃ e Nd ₂ O ₃ , calculadas através dos dados de espectroscopia de FTIR.	51
Tabela 7: Frequências vibracionais Raman atribuídos aos diferentes números de onda para amostras	52
Tabela 8: Valores de densidade obtidos pelas amostras de KNN puras e dopadas com La ₂ O ₃ , Yb ₂ O ₃ e Nd ₂ O ₃ . Fonte: Elaborado pelo autor.	54
Tabela 9: Fator de Intensidade Ortorrômbica do KNN puro e dopado com com La ₂ O ₃ , Yb ₂ O ₃ e Nd ₂ O ₃ . Fonte: Elaborado pelo autor.	57
Tabela 10: valores da saturação de polarização e polarização remanescente das amostras analisadas. Fonte: Elaborado pelo autor.	62

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

KNN – Niobato de sódio e potássio

K – Potásio

Na – Sódio

KNNLa - Niobato de sódio e potássio dopado com Lantânio

KNNNd - Niobato de sódio e potássio dopado com Neodímio

KNNYb - Niobato de sódio e potássio dopado com Ytérbio

FTIR - Espectroscopia de Infravermelho pela Transformada de Fourier

T_c – Temperatura de *Currie*

DRX – Difractometria de raios-x

CMF – Contorno de fase morfotrópico

ICSD Inorganic Crystal Structure Database.

RE – Rare-Earths (Terras-raras).

UFSCar – Universidade Federal de São Carlos

GMF – Grupo de materiais ferroicos.

P_r – Polarização Remanescente

P_s – Polarização de saturação

E_c – Campo Coercitivo

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	7
RESUMO	8
ABSTRACT	9
LISTA DE FIGURAS	10
LISTA DE TABELAS	13
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS	14
SUMÁRIO	15
CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO	17
1. INTRODUÇÃO	17
CAPÍTULO II – FUNDAMENTOS TEÓRICOS	20
2. Fundamentos teóricos	20
2.1 Dopagem do sistema $K_{(x)}Na_{(1-x)}NbO_3$	20
2.2 A estrutura perovskita e a aceitação de dopantes.....	21
2.3 Materiais piezoelétricos e ferroeletricidade.....	26
2.4 O sistema $(x)KNbO_3/(1-x)NaNbO_3$	31
CAPÍTULO III - OBJETIVOS	37
3.OBJETIVOS	37
3.1 Objetivo Geral.....	37
3.2 Objetivos específicos.....	37
CAPÍTULO IV – MATERIAIS E MÉTODOS	38
4. MATERIAIS E MÉTODOS	38
4.1 Síntese do KNN por rota convencional de mistura de óxidos.....	38
4.2 Conformação e sinterização dos pós.....	39
4.3 Técnicas de Caracterização.....	41

4.3.1 Espectroscopia de Infravermelho pela Transformada de Fourier (FTIR).	41
4.3.2 Espectroscopia Raman	42
4.3.3 Densidade	43
4.3.4 Difração de raios X.....	43
4.5.5 Histerese Ferroelétrica	44
Capítulo V – Resultados e discussões	46
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	46
5.1 Análises Termogravimétricas.....	46
5.2 Espectroscopia de Infravermelho pela Transformada de Fourier e Espectroscopia Raman.....	49
5.3 Densidade.....	53
5.4 Difração de raios X	55
5.5 Histerese Ferroelétrica.....	60
6. CONCLUSÕES	65
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	66

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

Materiais com propriedades piezoelétricas livres de chumbo (*lead free*) têm atraído cada vez mais a atenção da indústria e de pesquisadores devido à sua ampla aplicabilidade, principalmente se considerar as questões ambientais como fatores relevantes. (RöDEL *et al.*, 2009; RATANAK *et al.*, 2021).

Uma alternativa aos materiais que possuem metais pesados como o chumbo em sua composição, como é o caso do titanato zirconato de chumbo (PZT), estão os niobatos, em especial o niobato de sódio e potássio, ou KNN, $(x)\text{KNbO}_3/(1-x)\text{NaNbO}_3$. O nióbio possui propriedades específicas que o torna atrativo em diversas aplicações. A possibilidade de melhoria da composição de um produto sem afetar negativamente suas demais propriedades, é uma grande vantagem desse material. A utilização do nióbio em matrizes cerâmicas produz um aumento na resistência mecânica do mesmo, sem prejudicar sua tenacidade ou conformabilidade, além de causar um baixo impacto ambiental (Lee *et al.*, 2020; RöDEL *et al.*, 2009). Logo, o KNN têm sido considerado um dos candidatos promissores com as características desejadas para essa substituição, como: baixo custo, alta temperatura de Curie, boas propriedades ferroelétricas, baixa ou nenhuma toxicidade (RöDEL *et al.*, 2015), grandes coeficientes de acoplamento eletromecânico, (LI *et al.*, 2016).

Dito isso, tanto as cerâmicas tradicionais como as cerâmicas livres de chumbo, possuem elevadas constantes dielétricas, o que possibilita uma maior abrangência de aplicação se combinada com a elevada flexibilidade e resistência a ruptura de rigidez dielétrica dos polímeros, tendendo a compensar, inclusive, a baixa constante dielétrica dos mesmos, e por conseguinte, seus baixos valores de densidade de energia (MOKHTARI *et al.*, 2021). Sendo assim, espera-se que os niobato de sódio e potássio que surgiram através da necessidade da substituição dos materiais convencionais baseados em chumbo possuam as seguintes características semelhantes às do PZT, por exemplo, com baixo custo; estrutura cristalina do tipo perovskita (ABO_3), a qual é uma das mais versáteis já que permite combinar facilmente íons em posições equivalentes da estrutura o que pode gerar uma ampla

variedade de propriedades físicas num mesmo material; e a existência de um contorno de fase morfotrópico (CFM), que é caracterizado pela coexistência de diferentes fases (estruturais ou elétricas) energeticamente comparáveis numa mesma composição do material, podendo suas propriedades ser potencializadas (PARIJA *et al.*, 2012; ZHU *et al.*, 2013).

Atualmente, o estudo dos materiais ferroelétricos livres de chumbo da família do KNN está centrado na otimização de suas propriedades ferroelétricas e piezoelétricas. (ZHU *et al.*, 2013). Porém, o principal problema das cerâmicas de KNN está relacionado com a dificuldade de densificação, devido principalmente à presença de elementos alcalinos que volatilizam em temperaturas próximas às requeridas para uma ótima densificação desses materiais (FANG., *et al.* 2011). Com a necessidade de se obter cerâmicas livres de chumbo de KNN e de melhorar suas propriedades (incluindo grau de densificação), e com a ideia de atingir a multifuncionalidade desses materiais, o efeito da dopagem deste sistema tem sido explorado com bons resultados (LEE, NAHM., 2019; WU, XIAO, ZHU.,2015). Neste contexto se destacam os óxidos de terras raras, que têm sido amplamente utilizados como dopantes doadores e receptores para esta classe de materiais (RUI *et al.*, 2021; TSUR *et al.*, 2001). Além disso, nos últimos anos materiais ferroelétricos tiveram aplicações em vários campos, desde equipamentos para utilização na médicos e até em dispositivos para armazenamento de informações. Sendo assim, os óxidos ferroelétricos dopados com terras raras são de interesse particular pois com eles pode-se fabricar dispositivos simples que tiram vantagens de suas propriedades óptico-elétricas e ópticas não-lineares (SHEN; LIU, Q.; LIU, Q.F., 2004) (ZANNEN *et al.*, 2014).

Efeitos dos dopantes, como a geração de defeitos pontuais e dipolos de defeito (íons e vacâncias dopantes/impurezas) formados em um sítio A ou sítio B, são típicos da dopagem com íons terras raras (ZHANG *et al.*, 2014). No caso das cerâmicas, há também a ocorrência de defeitos que geram a relaxação dielétrica, no caso do KNN, por exemplo, dopantes podem originar portadores de carga em vacâncias de oxigênio levando a ruptura dielétrica, em razão do aumento do transporte de cargas, da difusão atômica e da condutividade. Nesse caso, dependendo da energia de ionização em diferentes temperaturas, há variações na difusão de vacâncias de oxigênio, determinando o crescimento dos grãos cristalinos e ocasionando transições de fase difusa e transição de fase relaxora (LI *et al.*, 2020). O estudo das proporções K⁺/Na⁺ não está bem estabelecido, o que tem atraído cada vez mais interesse, a fim de buscar

uma melhor compreensão dos efeitos da estequiometria e dos sítios de ligação dos dopantes trivalentes, principalmente nas propriedades ferroelétricas e na densificação dos niobato de sódio e potássio. Com este mesmo objetivo, neste trabalho foram preparadas amostras de KNN puras e dopadas com 1% em peso de óxidos terras-raras La_2O_3 , Nd_2O_3 e Yb_2O_3 em diferentes estequiometrias em torno do contorno de fase morfotrópico do KNN e as propriedades foram avaliadas seguindo os efeitos da dopagem e a geração de defeitos no sistema em questão.

CAPÍTULO II – FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2. Fundamentos teóricos

2.1 Dopagem do sistema $K_{(x)}Na_{(1-x)}NbO_3$

As propriedades de compostos no estado sólido são determinadas pela sua estrutura cristalina e seus sítios de ligação. Através disso, defeitos na estrutura dos sólidos podem influenciar de forma significativa em diversas propriedades físico-químicas dos materiais como as eletrônicas, ópticas e magnéticas (CHEN, WANG, 2013). Estes defeitos são chamados de defeitos extrínsecos, e podem ser de diferentes tipos, como por exemplo, um átomo da matriz que está faltando (vacâncias) ou pode ser um átomo de um elemento diferente (dopantes ou impurezas) (CHEN, WANG, 2013). A incorporação intencional de impurezas, ou seja, introdução de íons dopantes na rede cristalina, tem sido amplamente usada para controlar diversas propriedades de materiais cerâmicos. Pesquisadores têm observado como a dopagem exerce uma grande influência no tamanho de célula unitária e volume de cristalito de diversos materiais, ou seja, é um respaldo fundamental para mostrar como a presença de dopantes podem modificar a estrutura cristalina, transição de fase, tamanho, a forma e a configuração eletrônica dos cristais (CHEN e WANG, 2013).

O sódio, o potássio e o nióbio têm valências +3, +3 e +5 respectivamente, o que por si só abre um amplo leque de substitutos aliovalentes. Autores como Quan *et al.* (QUAN *et al.*, 2015) afirmam que o raio dos íons substituintes tem um papel importante na modificação da estrutura do cristal, determinando as propriedades ópticas e ferroelétricas das cerâmicas obtidas. Indo ao encontro dessa informação, Muneeswaran *et al.* (MUNEESWARAN *et al.*, 2017) afirmam que as propriedades ferroelétricas e piezoelétricas do KNN são aprimoradas no contorno de fase morfotrópico (MPB), a qual separa as fases tetragonal e romboédrica obtidas da substituição nos sítios A e B de íons de diferentes raios.

Neste estudo, a incorporação de dopantes terras-raras foi utilizada com o objetivo de avaliar a alteração das propriedades do KNN. O efeito da dopagem deste

sistema tem sido explorado com bons resultados, abrindo uma alternativa interessante de materiais piezocerâmicos livres de chumbo (WANG, MALIC, 2018).

Os óxidos de terras raras têm sido amplamente utilizados como dopantes doadores e receptores para os materiais piezoelétricos e ferroelétricos livres de chumbo, como o BaTiO_3 (UREK, 2000; HENNINGS, 2001). Para esses ferroelétricos dopados, defeitos pontuais podem ser facilmente gerados, e os dipolos defeituosos (íons dopantes/impurezas e vacâncias) podem ser formados em um sítio A ou B se o equilíbrio puder ser alcançado (LI, MURTY, MUDINEPALLI, 2015).

No entanto, existem poucos relatos sistemáticos sobre as propriedades ferroelétricas e defeitos pontuais de cerâmicas baseadas em KNN dopadas com óxidos de terras raras (JO *et al.*, 2010). Além disso, os dipolos defeituosos em cerâmicas KNN dopadas com óxidos de terras raras têm ganhado cada vez mais interesse e ainda não estão bem estabelecidos (ZANG *et al.*, 2006). A adição de terras raras (Pr, Y, Yb, Dy, Eu, Sm), como dopantes nos sítios A e B nos materiais baseados em KNN tiveram o intuito de diminuir as vacâncias de oxigênio, intrínsecas destas composições, assim como, melhorar as respostas piezoelétricas e ferroelétricas. (WANG, *et al.*, 2011; DURUGKAR.; KATPATAL., 2016).

2.2 A estrutura perovskita e a aceitação de dopantes

Os materiais com estrutura perovskita são os que mais vêm sendo explorados nas últimas décadas, principalmente pelo fato de apresentarem excelentes propriedades, e serem mais fáceis de obter tanto na forma monocristalina, policristalina e de filmes finos. A fórmula química que representa os materiais com estrutura perovskita é a ABO_3 , onde A e B podem ser íons metálicos, e O são oxigênios, conectados na forma de um octaedro. Os sítios A possuem número de coordenação (NC) igual a 12, e são ocupados por íons de valência 1, 2 ou 3. Os sítios B, com $\text{NC} = 6$, são ocupados por íons de valência 3, 4 ou 5. Alguns exemplos de representações da estrutura perovskita ideal (simetria cúbica) são mostradas na Figura 1. Assumindo que os íons de uma estrutura perovskita, com simetria cúbica, são como esferas rígidas perfeitamente empacotadas, o parâmetro de rede a (tamanho da aresta), pode ser determinado pelas equações:

$$a = \frac{2(r_a + r_o)}{\sqrt{2}} \quad (\text{Eq. 1})$$

Ou,

$$a = 2(r_B + r_o) \quad \text{Eq. 2}$$

onde: r_a e r_B e r_o são os raios iônicos dos íons nos sítios A, B e do oxigênio, respectivamente, como representados na Figura 1.

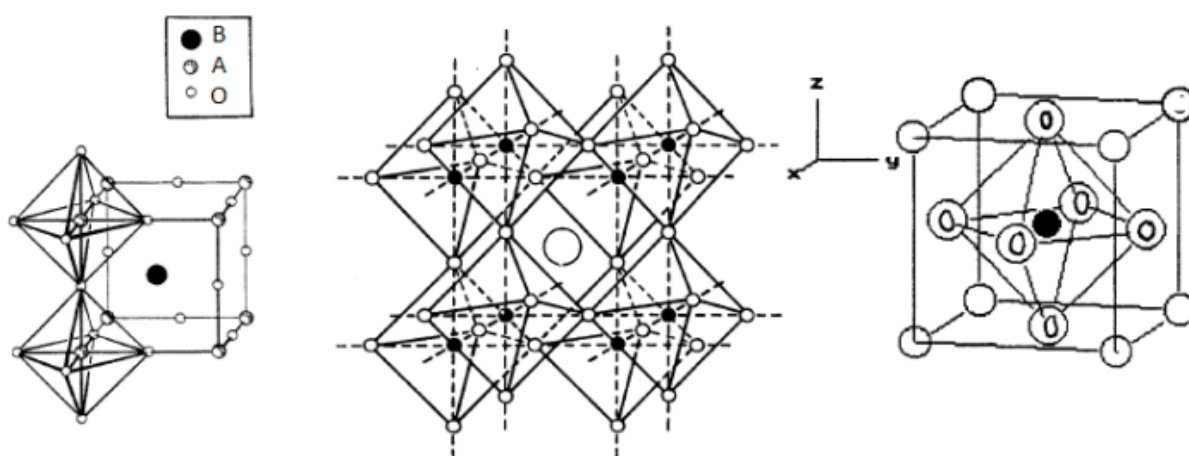


Figura 1: Representações de: uma estrutura cristalina do tipo perovskita de um material ferroelétrico (adaptada da referência (BHALLA *et al.*, 2000).

A estabilidade simétrica de uma estrutura perovskita é bastante baixa e, até o momento, não há uma completa compressão a respeito da origem das forças físicas ou do tratamento dessas forças atuantes sobre os íons. Porém a comunidade acadêmica já aceita que nas mudanças de fase o octaedro de oxigênios tende a se inclinar ou girar a fim de reduzir a energia do sistema. O processo que leva o conjunto de oxigênios a sua nova configuração não é totalmente entendido e tampouco obedece majoritariamente a uma única força. O que ocorre é uma espécie de competição entre as várias forças do sistema que se equilibram no melhor balanço estrutural da molécula.

O KNN apresenta uma estrutura cristalina perovskita do tipo ABO_3 . A representação da estrutura perovskita com os octaedros formados pelos átomos de oxigênio em torno do átomo do sitio B, ocupado pelo íon pentavalente Nb^{+5} e os sítios A, no vértice do cubo, ocupados pelos íons K^{+1} e Na^{+1} é mostrado na Figura 2.

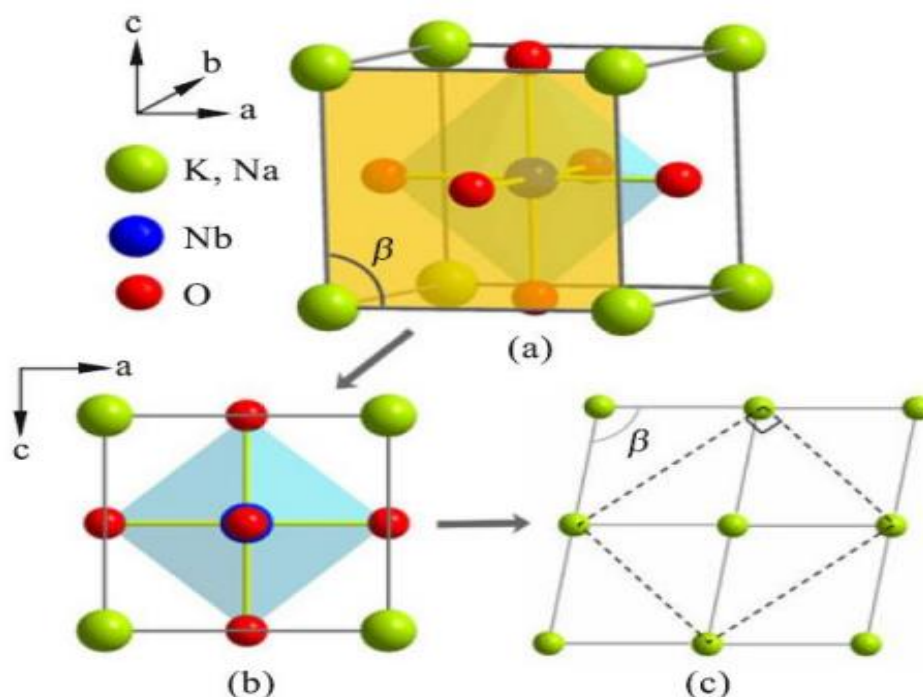


Figura 2: (a) Estrutura perovskita tipo ABO₃. (b) Projeção da célula unitária ao longo do eixo b. (c) Projeção de quatro células unitárias omitindo os átomos de Nb e O. Fonte: (WANG *et al.*, 2012).

Uma vez que a energia relacionada a mudança de simetria é relativamente baixa, bastam poucos graus para a molécula mudar o equilíbrio de forças e, conseqüentemente, suas propriedades. Alguns fenômenos como, por exemplo, a piezoelectricidade estão intimamente ligados a estas transições (GFAMa, 2018). Para estudar a estabilidade das perovskitas, Goldschmidt (GOLDSCHMIDT, 1926), introduziu o conceito de fator de tolerância (t), apresentado na equação 1:

$$t = \frac{Ra + Ro}{\sqrt{2} (R_B + Ro)} \quad (\text{Eq. 3})$$

onde:

Ra e R_B = Raio atômico do dopante do sítio A e B e;

Ro = Raio atômico do oxigênio.

Através do fator de tolerância considera que um átomo dopante é estável em uma estrutura perovskita, somente se a razão entre seu raio e os raios dos átomos

dos sítios A e B, respectivamente, for a mais próxima de 1. De modo que a ocupação dos dopantes entre os sítios A e B da estrutura perovskita do tipo ABO_3 é estabelecida como uma função de propriedades geométricas, como o tamanho de seus raios iônicos desses dopantes (DAOJIANG GAO *et al.*, 2009). Por ser uma estrutura eletricamente neutra, a incorporação de dopantes, no caso de dopagens com íons aliovalentes, gera defeitos estruturais, como vacâncias, a fim de se manter o equilíbrio de cargas do sistema (GAVELÁN, 2017). Assim, no caso da incorporação em uma estrutura perovskita, pode-se dividir a classe dos dopantes (segundo a valência do sítio em que são incorporados) em dois grupos (WAHID *et al.*, 2017):

1- dos aceitadores: elementos que são incorporados com valência menor do que do íon substituído. Para a compensação de cargas, ocorreria a formação de vacâncias de oxigênio, que se distribuiriam aleatoriamente na rede cristalina.

2- dos doadores: elementos que são incorporados com valência maior do que a do cátion substituído, induzindo a formação de vacâncias nos sítios A e/ou B (positivos) para a manutenção da eletroneutralidade. A formação de vacâncias nos sítios A provocaria a minimização das tensões da rede.

A distorção da cela unitária da estrutura perovskita cúbica ao longo de uma das direções [100], [110], [111], tanto pela ocupação de íons com diferentes raios, quanto pela ocupação aliovalente, que gera vacâncias, define a simetria da estrutura como tetragonal, ortorrômbica, romboédrica e monoclinica respectivamente (PRIYA, HAHM, 2012; KIZAKI *et al.*, 2006).

O fator de tolerância é uma ferramenta eficaz para dar uma tendência substitucional correta. A Tabela 1 apresenta os valores dos raios iônicos para os elementos utilizados na elaboração desta pesquisa, tanto para a síntese do KNN quanto para a sua dopagem.

Tabela 1: Raios iônicos dos elementos utilizados na realização desta pesquisa. Fonte: Elaborado pelo autor.

Elemento	Fator de Tolerância	Raios atômicos		
		Número de Coordenação		
		6	8	12
K^{+1}	-	1,8	1,51(A)	1,64
Na^{+1}	-	1,02	1,18 (A)	1,39
Nb^{+5}	-	0,64	0,74 (B)	**
La^{+3}	0,995	1,045	1,18 (A) ¹	1,32
Nd^{+3}	1,004	0,983	1,12 (A)	1,276
Yb^{+3}	1,03	0,868	0,86 (B) ²	1,199

A¹: Tendência de substituição no Sítio-A

B²: Tendência de substituição no sítio B

A Figura 3 traz uma representação da tendência de ligação dos dopantes em função de seus raios iônicos tomando por base os valores do fator de tolerância.

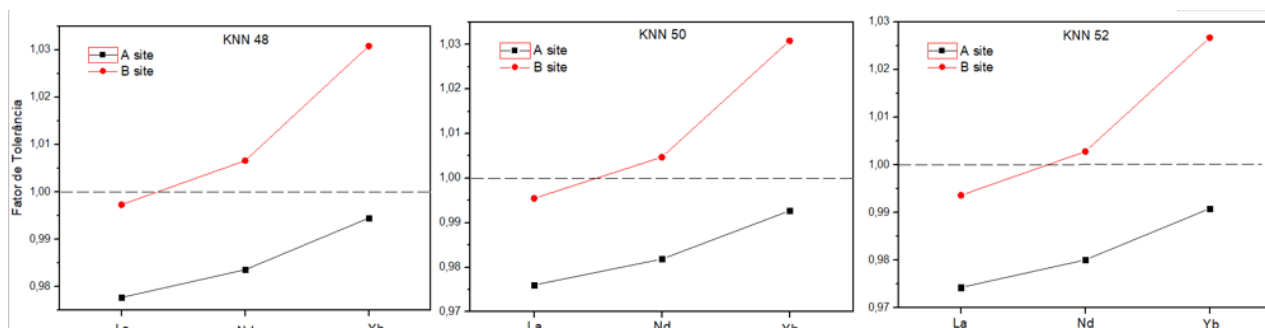


Figura 3: Tendência de Ligação dos dopantes nos sítios A e B da estrutura perovskita ABO_3 , em função do raio iônico, tomando por base o fator de tolerância. Fonte: Elaborado pelo autor.

De acordo com o cálculo dos fatores de tolerância, e ao se assumir uma deformação semelhante em ambos os sítios, é altamente esperado que a substituição ocorra em um sítio devido ter a um fator de tolerância que muito mais próximo de um do que a substituição em outro sítio. Assim no KNN, íons menores ocupam o sítio B (Nb^{+5}), e íons maiores ocupam o sítio A (K^{+1} , Na^{+1}) e íons intermediários podem ocupar ambos os sítios, com particionamento diferente para cada íon (RODEL *et al.*, 2009).

2.3 Materiais piezoelétricos e ferroeletricidade

Certos materiais têm a capacidade de gerar cargas dentro de sua estrutura cristalina quando são expostos a tensões por meios mecânicos. (MALIC, *et al.*, 2015). Este fenômeno exibido por certos materiais para converter o estresse mecânico em saída elétrica é denominado piezoeletricidade (THONG, *et al.*, 2019), cujo termo vem de “*Piezein*”, uma palavra grega que significa apertar ou pressionar.

A propriedade inerente a alguns desses materiais de desenvolver um deslocamento dielétrico (ou polarização) em resposta a uma força aplicada é conhecida como piezoeletricidade. (WEI, 2015). A piezoeletricidade é dividida em dois fenômenos principais: direto e indireto. A piezoeletricidade direta trata-se da conversão da energia mecânica em energia elétrica enquanto que na piezoeletricidade indireta, ocorre a deformação mecânica ao se aplicar um campo elétrico a um material piezoelétrico (THIRUVELSELVAM, 2018).

Materiais ferroelétricos são piezoelétricos com dois ou mais estados polarizados estáveis, com possível comutação entre estes estados aplicando um campo elétrico (DIAZ, 2018). Por apresentar propriedades piezoelétricas, ou seja, a habilidade de serem polarizados com a aplicação de uma tensão mecânica (efeito piezoeletrico) ou de se deformarem com a aplicação de um campo elétrico externo (efeito piezoeletrico inverso) (XU *et al.*, 2012), materiais ferroelétricos são amplamente utilizados na construção de dispositivos (UCHINO, 2000).

Para um material ser piezoeletrico, uma condição deve ser atendida: seu grupo cristalográfico não deve apresentar um centro de simetria. Há 20 grupos cristalográficos que não são centrossimétricos dentre os 32 grupos existentes, conseqüentemente, todo cristal pertencente a um desses grupos é piezoeletrico. Quando um cristal não centrossimétrico é submetido a uma pressão mecânica, ocorre um deslocamento assimétrico dos íons e uma modificação do dipolo elétrico interno. (TRIOUX, 2016). Os materiais ferroelétricos, cristalograficamente, podem ter estruturas do tipo perovskita, pirocloro, tungstênio bronze e de camadas de bismuto, com distintas simetrias (HAERTLING, 1999). Os materiais ferroelétricos possuem momentos de dipolo elétrico espontâneos, agrupados aleatoriamente em domínios ferroelétricos, que podem ser alinhados com a aplicação de um campo elétrico externo (inferior ao campo de ruptura dielétrica). Neste caso, devido à aleatoriedade de orientação dos domínios, a energia interna total do sistema é minimizada

(MOHIDDON, 2007). Assim, pode-se dizer que a característica essencial de um ferroelétrico não se deve ao fato de apresentar polarização espontânea, mas, preferencialmente, ao fato da polarização espontânea poder ser revertida pela aplicação de um campo elétrico externo.

Nos materiais piezoelétricos tem-se que a carga induzida por unidade de área depende linearmente da deformação aplicada. Esse efeito permite aplicação promissora em geradores, atuadores, sensores e transdutores. (WEI, 2015). O principal exemplo de uso de material piezoelétrico é o quartzo que é usado para controle de tempo e frequência em relógios, computadores e telefones celulares. Seu uso advém principalmente da sua alta estabilidade térmica e alta qualidade mecânica.

Além disso encontram-se materiais piezoelétricos nas áreas de ultrassonografia e testes não destrutivos. Seus principais representantes são as cerâmicas que desde os anos 60 se mostram materiais piezoelétricos fortes e até hoje podem ser encontradas em muitas aplicações da vida cotidiana. Por exemplo, o isqueiro emprega a deformação de uma cerâmica piezoelétrica para criar altas voltagens, levando a faíscas e ignição do gás. Os dentistas, a fim de melhorar o conforto do paciente, também usam instrumentos constituídos de motores piezoelétricos de forma a manter um controle preciso do movimento durante as raspagens dentárias. (TRIOUX, 2016).

Cerâmicas ferroelétricas são materiais policristalinos, ou seja, estão constituídas de muitos cristais, que por sua vez possuem domínios ferroelétricos com dipolos orientados em diferentes direções (VILLAFUERTE *et al.*, 2011). Por isso, uma cerâmica ferroelétrica, sem polarização externa, apresenta polarização espontânea nula, ou seja, os dipolos estão orientados em direções aleatórias de forma que a soma vetorial deles é zero (CULLITY, GRAHAM., 2009). Nessas condições, as cerâmicas não são piezoelétricas. Porém, com a aplicação de um campo elétrico externo é possível orientar os momentos de dipolo na direção do campo externo, os quais permanecerão parcialmente orientados quando o campo elétrico é retirado, gerando o que se chama de polarização remanescente (UCHINO, 2000). O processo de polarização de cerâmicas ferroelétricas pode ser visualizado na representação esquemática da Figura 4.



Figura 4: Esquema representativo de uma cerâmica ferroelétrica a) não polarizada, b) no processo de polarização e c) polarizada. Fonte: (Zapata, 2015).

Um requisito para o desenvolvimento da ferroeletricidade é que a inversão da polarização ocorra abaixo do campo de ruptura dielétrica do material. Trata-se de um fenômeno que depende da temperatura e do campo elétrico aplicado. O mecanismo de polarização envolve a nucleação e o crescimento dos domínios ferroelétricos e que todos os momentos dipolares tenham a mesma orientação. Dispositivos de memória utilizam a histerese associando os estados de polarização $+Pr$ e $-Pr$ com o valor booleano 1 e 0, que é a base para a maioria dos circuitos lógicos atuais. Nesse contexto, a condutividade, cargas internas e defeitos internos podem prejudicar o efeito ferroelétrico e reduzir a aplicabilidade desses materiais (NABER *et al.*, 2010).

O comportamento ferroelétrico é apreciável abaixo de uma temperatura crítica denominada temperatura de Curie (T_c), ou seja, a polarização só ocorre em um determinado intervalo de temperatura e abaixo de T_c (HAERTLING, 1999). A polarização pode ter 3 origens: eletrônica, iônica e relacionada à reorientação de dipolos permanentes, já existentes no material. A contribuição de cada tipo de polarização depende da frequência do campo elétrico aplicado (CALIMAN, 2016). No caso das cerâmicas, há também a ocorrência de defeitos que geram a relaxação dielétrica, no caso do KNN, por exemplo, dopantes podem originar portadores de carga em vacâncias de oxigênio levando a ruptura dielétrica, em razão do aumento do transporte de cargas, da difusão atômica e da condutividade.

Nesse caso, dependendo da energia de ionização em diferentes temperaturas, há variações na difusão de vacâncias de oxigênio, determinando o crescimento dos grãos cristalinos e ocasionando transições de fase difusa e transição de fase relaxora (LI *et al.*, 2020; LV, HAO *et al.*, 2020).

A relação entre a polarização P e o campo elétrico E num material ferroelétrico apresenta uma curva chamada de histerese ferroelétrica, a qual é apresentada na Figura 5 que é a característica mais importante dos cristais ferroelétricos (JONA, 1962).

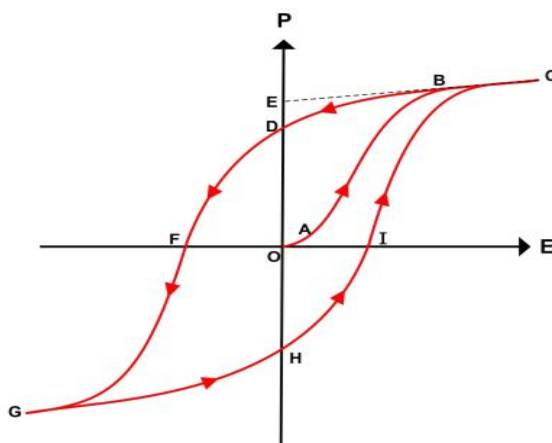


Figura 5: Representação de curva de histerese ferroelétrica. Fonte: (GAVELÁN, 2017).

Ao aplicar um pequeno campo elétrico a um material ferroelétrico na direção positiva (do eixo x), é obtida uma relação linear entre a polarização P e o campo elétrico aplicado E , devido ao campo aplicado não ser suficientemente grande para mudar qualquer domínio, e o cristal apresentar o comportamento de um dielétrico linear (trecho OA da Figura 5). Ao aumentar a intensidade do campo elétrico, os domínios negativos mudam para a direção positiva e a polarização aumenta rapidamente (trecho AB), até chegar ao estado de saturação (trecho BC), na qual o cristal fica composto por um único domínio (KARAKUSCU, *et al.*, 2012).

Diminuindo a intensidade do campo elétrico, a polarização não volta para zero, mas segue o caminho CD . Quando o campo elétrico é reduzido à zero, alguns domínios ainda permanecem alinhados na direção positiva e o cristal apresenta uma polarização remanente P_r (ponto D). A extrapolação da porção linear BC até o eixo representa a polarização espontânea P_s (ponto E) e o valor do campo elétrico para reduzir P até zero (ponto F) é chamado campo coercivo E_c . Invertendo-se o campo na direção negativa, produz-se um alinhamento completo dos dipolos nesta direção (trecho FG), assim o ciclo pode ser completado reduzindo o campo até zero (GH) e depois invertendo a direção do campo elétrico outra vez (HI). Desta forma o a distância OI é também o campo coercivo ($OF = OI$) (M'PEKO, FRANCIS, RAJ, 2014).

As cerâmicas ferroelétricas mais comuns possuem óxido de chumbo em sua formulação e são materiais amplamente utilizados em transdutores, atuadores, e transformadores por causa do alto desempenho de suas propriedades piezoelétricas (SAITO *et al*, 2004). Contudo, devido a problemas toxicológicos na síntese e/ou

problemas na utilização de materiais cujo componente principal são metais pesados, há a necessidade de se buscar outras soluções alternativas para substituir estas cerâmicas chamadas de convencionais (SAITO *et al.*, 2004; ALVES *et al.*, 2009; WANG, *et al.*, 2014). Porém, devido ao baixo coeficiente piezoelétrico (d_{33}) que os sistemas livres de chumbo apresentam, ainda há muitos passos para tornar estes materiais tão competitivos quanto os conhecidos piezoelétricos convencionais, como o PZT e PLZT (MALIC, *et al.*, 2015).

Mais comumente conhecidos, os materiais ferroelétricos que possuem transições de fase (as quais podem ser entre fases ferroelétricas diferentes ou ferroelétrica-paraelétrica) acompanhadas por transformações estruturais são chamados de “displacivos” (JONA, SHIRANE, 1993). Nesses casos, as transições são, geralmente, caracterizadas por variações abruptas, ou máximos, em propriedades mensuráveis desses materiais, tais como: calor específico, constante dielétrica e coeficientes de expansão térmica, em temperaturas críticas (M’PEKO, FRANCIS, RAJ, 2014).

Uma descrição para o comportamento dos ferroelétricos, na região da transição de fase, foi proposta por Devonshire baseado na teoria de Landau-Ginzburg (DEVONSHIRE, 1949). Especificamente, observa-se na curva da permissividade elétrica em função da temperatura, uma anomalia (um máximo) em TC (temperatura de transição ou de Curie), enquanto o valor da polarização espontânea cai a zero abruptamente, ou de maneira lenta, em transições de fase de primeira e segunda ordem, respectivamente, a partir desta temperatura. Para temperaturas acima de TC, esses materiais estão na fase paraelétrica (apolar), e o comportamento da parte real da susceptibilidade elétrica (χ) pode ser descrito, em função da temperatura, pela lei de Curie-Weiss (Equação 4):.

$$X = \frac{C}{(T - T_c)} \quad \text{Eq.4}$$

onde C é a constante de Curie, característica de cada material.

Contudo, a maioria dos materiais ferroelétricos apresenta transições de fase com picos de permissividade elétrica mais alargados do que os previstos por Devonshire (o que caracteriza uma transição de fase difusa). Transições difusas podem ocorrer, principalmente, devido a anisotropias no crescimento dos grãos,

flutuações composicionais, defeitos pontuais cristalinos e/ou devido ao comportamento conhecido como relaxor (THONG, 2019). Materiais ferroelétricos relaxores (FR) são conhecidos, também, por apresentarem uma forte dispersão da resposta dielétrica com a frequência, de modo que as temperaturas de máximo das partes real e imaginária da constante dielétrica não coincidem e não é verificado o comportamento de Debye para a dispersão do máximo das curvas de permissividade elétrica. Por outro lado, a dispersão com a frequência ocorre de maneira distinta nas curvas da parte real e da parte imaginária da permissividade elétrica. Enquanto que os valores da parte real diminuem, os da parte imaginária aumentam em função da frequência (JIANCHAO et al., 2019).

2.4 O sistema $(x)\text{KNbO}_3/(1-x)\text{NaNbO}_3$

O sistema $(x)\text{KNbO}_3/(1-x)\text{NaNbO}_3$, ou $\text{K}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$ (niobato de sódio e potássio, abreviado KNN) é um dos sistemas mais promissores para a produção de cerâmicas piezoelétricas livres de chumbo (WEE, 2003; ELV, 2000; PANDA, 2009). A solução sólida do material ferroelétrico KNbO_3 e do antiferroelétrico NaNbO_3 , foi reportado por Egerton e colaboradores em 1959 (EGERTON et al., 1959) é derivado de uma combinação de estrutura perovskita simples de KNbO_3 (KN) e NaNbO_3 (NN). Este sistema possui fase puramente ferroelétrica até aproximadamente 90% de NaNbO_3 (SHOMRAT, *et al.*, 2015) e possui alta temperatura Curie (T_c), 420° C (MAZIATI AKMAL *et al.*, 2015). O método comumente utilizado na síntese de KNN é a reação em estado sólido: mistura dos óxidos precursores seguido de tratamento térmico para posterior reação (ATTIA *et al.*, 2005).

O principal problema das cerâmicas de KNN está relacionado com a dificuldade de densificação, devido principalmente à presença de elementos alcalinos que volatilizam em temperaturas próximas às requeridas para uma ótima densificação desses materiais (JESUS *et al.*, 2016). Através da Tabela 2 pode-se ter uma percepção melhor acerca da temperatura de fusão para os elementos precursores utilizados na síntese do KNN.

Tabela 2: Temperatura de fusão dos reagentes de partida. Fonte: (THONG *et. al.*, 2019).

Reagente	Temperatura de fusão (°C)
Nb ₂ O ₅	1465
Na ₂ CO ₃	854
K ₂ CO ₃	901
KNbO ₃	1039
NaNbO ₃	1412
Sistema K ₂ O-Nb ₂ O ₅	794 (limite solidus)
Sistema Na ₂ O-Nb ₂ O ₅	830 (limite solidus)
Sistema K ₂ CO ₃ -Na ₂ CO ₃	710 (limite solidus)

Cerâmicas de KNN densificadas através do método de sinterização convencional apresentam densidades relativas próximas a 92%, com coeficiente piezoelétrico $d_{33} \sim 80 \text{pC/N}^{14}$. Já com o método de prensagem a quente e *spark plasma* podem-se obter densidades relativas próximas a 99% e coeficientes piezoelétricos d_{33} de $\sim 127^6$ e 148pC/N^{14} , respectivamente (SAID, 2017). No entanto, essas técnicas de obtenção exigem equipamentos caros e sofisticados, que não são adequados para a fabricação em escala industrial. Pelo método *spark plasma* e prensagem a quente as temperaturas utilizadas chegam a ser até 200°C mais baixas, o que causa a não-volatilização ou menor volatilização dos elementos alcalinos, gerando menos vacâncias na estrutura, aumentando assim sua capacidade de densificação.

Através do diagrama de fases apresentado na Figura 6, pode-se observar que próximo a $x = 0,5$ (KNN50), existe um contorno de fase morfotrópico (MPB) que separa duas fases ortorrômbicas com diferentes inclinações dos octaedros de oxigênio (*tilt*) em temperatura ambiente (F_{O1} e F_{O2}), e duas fases tetragonais (F_{T1} e F_{T2}) em temperaturas mais altas, até 400°C.

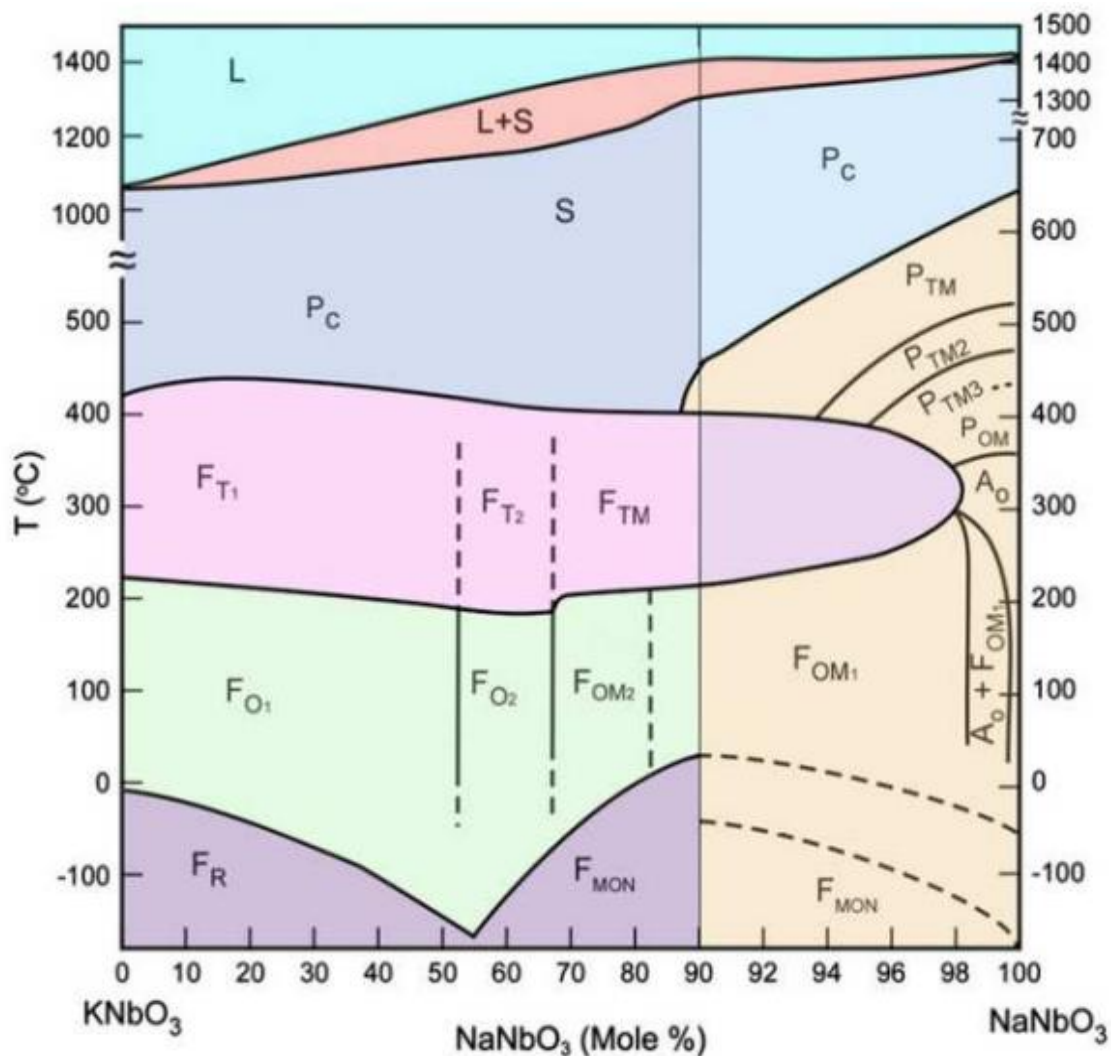


Figura 6: Diagrama de fases do sistema $KNbO_3 - NaNbO_3$, onde: C, T, O e M indicam simetria cúbica, tetragonal, ortorrômbica e monoclinica, respectivamente; F, A, P para comportamento ferroelétrico, antiferroelétrico e paraelétrico; S e L correspondem aos estados sólido e líquido. Fonte: (Li et al, 2013).

A nomenclatura usada na Figura 6 é definida como C, T, O e M para simetria cúbica, tetragonal, ortorrômbica e monoclinica, respectivamente; F, A, P indicam comportamento ferroelétrico, antiferroelétrico e paraelétrico; S e L correspondem a estado sólido e líquido. A Tabela 3 sumariza todas as siglas encontradas no diagrama de fases. A presença do contorno de fase morfotrópico em materiais ferroelétricos pode favorecer a maximização das propriedades piezoelétricas, dielétricas e mecânicas, já que a coexistência de simetrias cristalinas favorece a polarização do material (SAFARI, 2008).

Tabela 3: Siglas referentes ao diagrama de fase do sistema KNbO₃ – NaNbO₃. Fonte: elaborado pelo autor. (Fonte: Freitas, 2022).

Sigla	Fase
L	Líquida
L + S	Líquida + Sólida
S	Sólida
P _C	Paraelétrica cúbica
F _{T1}	Ferroelétrica tetragonal
F _{T2}	Ferroelétrica tetragonal entre $x_{Na} = 0,525$ e $x_{Na} = 0,675$
F _{TM}	Ferroelétrica tetragonal-monoclínica
F _{O1}	Ferroelétrica ortorrômbica
F _{O2}	Ferroelétrica ortorrômbica entre $x_{Na} = 0,525$ e $x_{Na} = 0,675$ com contorno de fase independente da temperatura
F _{OM}	Ferroelétrica ortorrômbica-monoclínica entre $x_{Na} = 0,675$ e $x_{Na} = 0,825$ com contorno de fase independente da temperatura
F _R	Ferroelétrica romboédrica
F _{MON}	Ferroelétrica monoclínica

Valores elevados de coeficiente piezoelétrico para o KNN são geralmente explicados pela existência de uma região de fase morfotrópica, nos contornos de fase O-T e R-T, por exemplo, assim como nas cerâmicas à base de chumbo. Isso deve-se a maior anisotropia gerada na região morfotrópica, provocada por diferentes composições ou dopagens, e com isso, a energia livre tem maior facilidade de provocar rotações nos domínios. Nesse contexto, um dos fenômenos intrínsecos da piezoelectricidade do KNN se refere a presença desses domínios ferroelétricos na forma lamelar em estruturas multifásicas, em que quanto menor a dimensão dos domínios, maior é o coeficiente piezoelétrico (THONG , 2019).

Assim, tanto o contorno de fase O-T como o R-O exibem elevada dependência do coeficiente piezoelétrico em relação a temperatura, que são aspectos típicos do contorno de fase morfotrópico. Se comparar com o PZT, que possui um contorno de

fase R-T com baixa dependência da temperatura, para ter características similares o KNN precisa de contornos de fase R-T e elevada estabilidade térmica para que possa ter maior viabilidade de aplicação comercial (WU, 2015). Como a função da proporção de K/Na na estrutura cristalina do KNN ainda não é totalmente compreendida (YANG, 2017), pesquisas recentes são desenvolvidas avaliando a influência da proporção de K/Na sobre a formação de fases. Em geral, verifica-se que a distorção do NbO₆ octaédrico em razão da incorporação de sódio é responsável pela transição de fase O-T mediante a calcinação, com o favorecimento de propriedades piezoelétricas (YANG, 2017).

As propriedades dielétricas são influenciadas pela estrutura cristalina, principalmente, pelo efeito. A temperatura ambiente as cerâmicas KNN possuem simetria ortorrômbica e à medida que se aumenta a temperatura, sua constante dielétrica também assume valores maiores até 220°C, onde ocorre um aumento brusco seguido de uma queda acentuada no valor da constante dielétrica, i.e., um ponto de máximo local, conforme exibido na Figura 7.

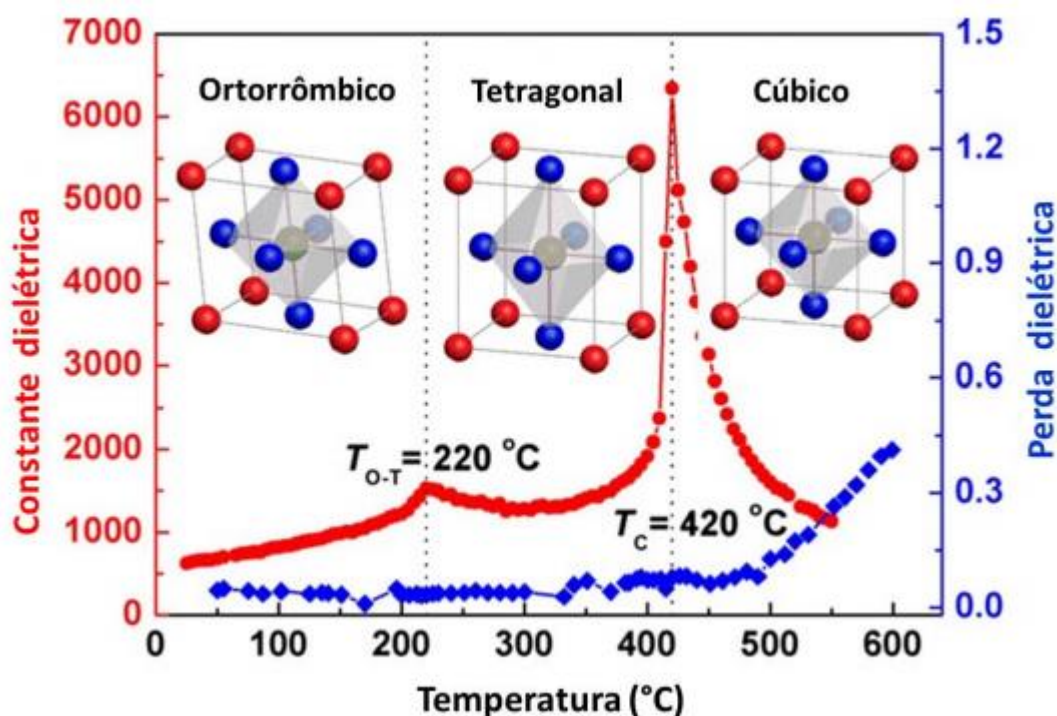


Figura 7: Dependência da constante dielétrica com a temperatura das cerâmicas KNN. Nas temperaturas de 220 e 420°C ocorre aumento brusco do valor da constante dielétrica, o que significa transição da fase cristalina. Fonte: (ZHU, 2013).

A proporção de K/Na na estrutura perovskita em aproximadamente 1:1 atinge os valores máximos das constantes piezoelétricas e dielétricas devido a fronteira entre as duas fases ortorrômbicas F_{01} e F_{02} (ZHU et al., 2013). Além disso, o aprimoramento das mesmas propriedades também ocorre devido à transição de fase polimórfica. Desta forma, o efeito dessa transição de fase polimórfica representa como as transições de fase dependem da temperatura (Figura 8), enquanto o MPB representa como as transições de fases variam com a composição química do material (VILLAFUERTE, 2011).

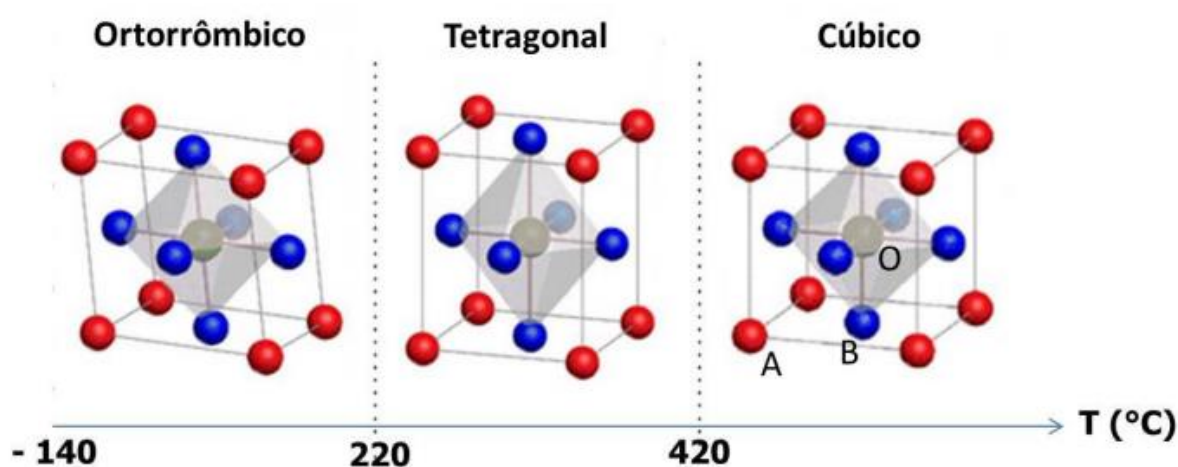


Figura 8: O efeito da transição de fase morfotrópica exibe as transições da fase cristalina perovskita nas cerâmicas KNN com a temperatura, sendo as esferas vermelhas, azuis e pretas, representadas pelos cátions do sítios A e B e o ânion, respectivamente. Fonte (ZHU et al., 2013).

Essa anomalia no valor da constante dielétrica significa transição da estrutura cristalina ortorrômbica para a tetragonal das cerâmicas KNN. Na estrutura perovskita ABO_3 o corpo cerâmico KNN possui algumas dopagens já investigadas, sendo no sítio-A vários cátions podem ser adicionados, como, Li^+ , Ba^{2+} , La^{3+} e Ba^{3+} , enquanto no sítio-B é possível introduzir Ti^{4+} , Sb^{5+} ou Ta^{5+} , dentre outros. As contribuições mais significativas foram devido às dopagens de Li^+ e Ta^{5+} que provocaram alterações na temperatura do efeito da transição de fase polimórfica (VILLAFUERTE, 2011).

CAPÍTULO III - OBJETIVOS

3.OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo a síntese de cerâmicas livres de chumbo KNN puras e dopadas com óxidos terras-raras trivalentes, por meio do método convencional de mistura de óxidos, e o estudo do efeito da dopagem em suas propriedades estruturais e ferroelétricas.

3.2 Objetivos específicos

- Sintetizar as cerâmicas KNN com diferentes estequiometrias através do método de mistura de óxidos;
- Dopar as cerâmicas KNN com óxidos terras-raras trivalentes – La_2O_3 , Nd_2O_3 e Yb_2O_3 ;
- Sinterizar as cerâmicas sintetizadas de acordo com a temperatura pré-estabelecidas;
- Caracterizar as amostras através das técnicas de FTIR, Raman, densidade, DRX e histerese ferroelétrica;
- Verificar a influência dos dopantes nas propriedades das cerâmicas;
- Relacionar a mudanças nas propriedades com os possíveis sítios de ocupação dos dopantes.

CAPÍTULO IV – MATERIAIS E MÉTODOS

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Síntese do KNN por rota convencional de mistura de óxidos

Os reagentes precursores utilizados na preparação das cerâmicas KNN, estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4: Precursores utilizados na síntese do KNN por mistura de óxidos. Fonte: Elaborado pelo autor.

Reagente	Fórmula estrutural	Marca	Pureza
Carbonato de sódio	Na_2CO_3	Alphatec	98,5%
Carbonato de potássio	K_2CO_3	L.S. Chemicals	99,0%
Pentóxido de nióbio	Nb_2O_5	CBMM	-
Óxido de lantânio	La_2O_3	Sigma Aldrich	99,9%
Óxido de neodímio	Nd_2O_3	Sigma Aldrich	99,9%
Óxido de Ytérbio	Yb_2O_3	Sigma Aldrich	99,9%

Os reagentes de partida foram previamente tratados termicamente a 500°C por 3h, a fim de remover impurezas e umidade. Neste trabalho foi utilizado o método de convencional de mistura de óxidos, chamado de reação em estado sólido, para a obtenção das cerâmicas. O método consiste nas seguintes etapas:

- primeiramente, os reagentes foram pesados de acordo com a estequiometria desejada e adicionados à um pote contendo esferas de zircônio;
- foi, então, adicionado H_2O destilada e o material foi levado ao moinho de jarro por 3h.
- a amostra foi removida das esferas com auxílio de H_2O destilada e levada à estufa a 60°C até secagem completa.
- o pó resultante foi macerado, peneirado e levado à mufla para calcinação a 750°C por 3h.

- a amostra foi macerada e adicionada novamente ao pote com esferas de zircônio com 60% do seu peso de água destilada e levado ao moinho de jarros por mais 24h.
- em seguida a amostra foi removida das esferas e levada à estufa a 60°C, até secagem completa, para posterior maceração e peneiragem.

A Figura 9 exemplifica a rota de síntese utilizada para obtenção do KNN puro e dopado.

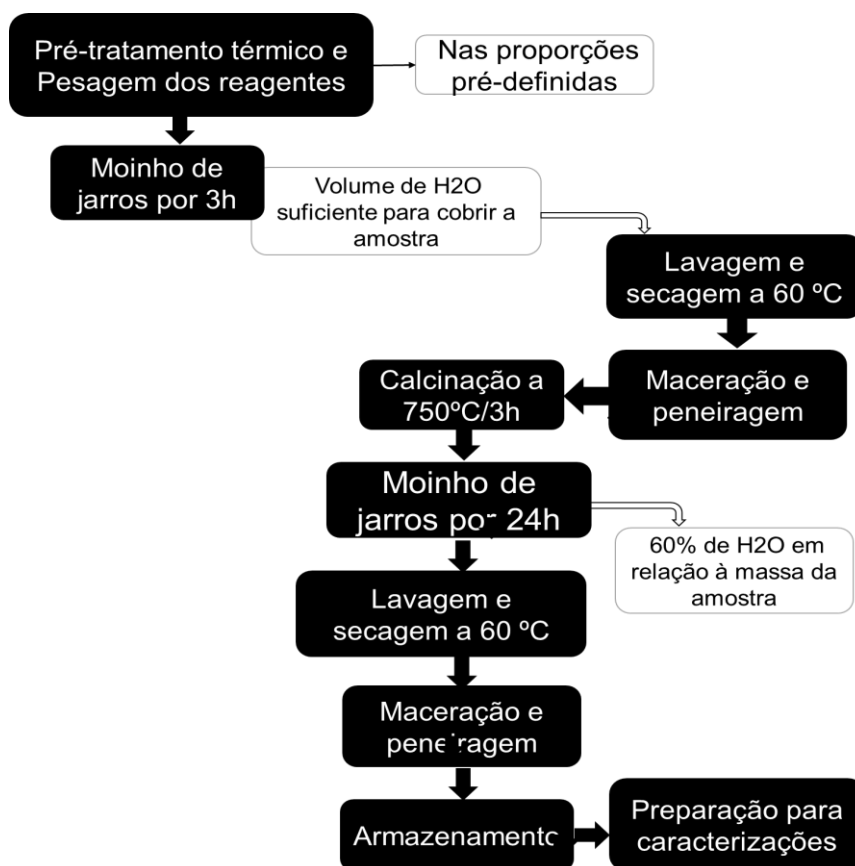


Figura 9: Fluxograma simplificado da síntese do KNN por reação em estado sólido empregada neste trabalho. Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2 Conformação e sinterização dos pós

A densificação dos pós foi realizada em parceria com o GMF da UFSCar. Para a conformação, 1g amostra foi adicionado em um béquer com 3% (em peso) do polímero polivinil butiral (PVB) diluído em acetona. Em seguida, as soluções foram adicionadas em moldes e levadas à prensa uniaxial com pressão de 2T.

A Figura 10 A) apresenta o molde de 1mm e a Figura 10 B) apresenta a prensa uniaxial utilizada para prensagem dos pós. Posteriormente foi utilizada uma prensa isostática com pressão de aproximadamente 30 toneladas, para formação das pastilhas.

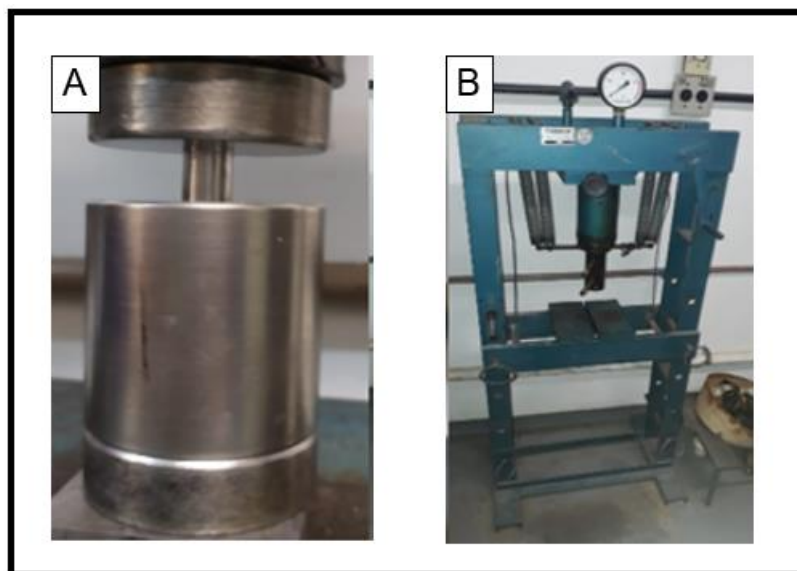
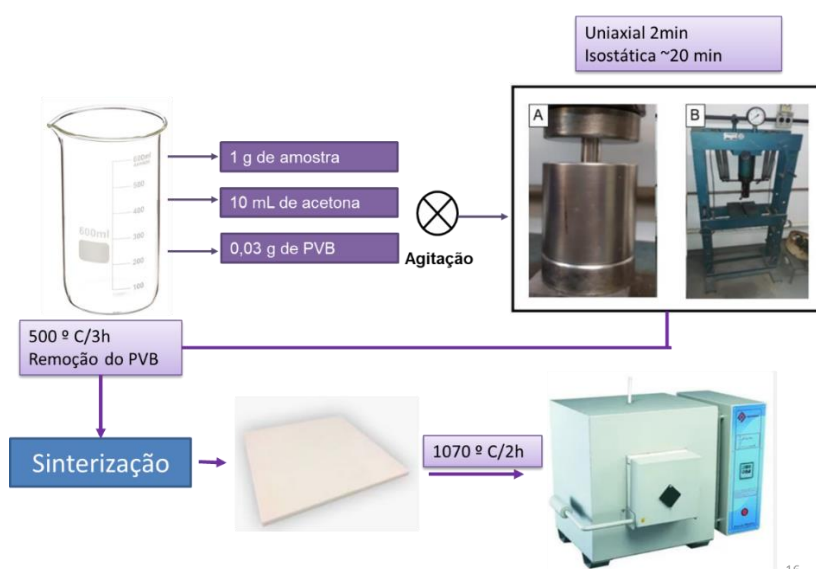


Figura 10: a) Molde e b) prensa e utilizados para densificação das amostras de KNN. Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 11 exemplifica o processo de densificação das amostras de KNN puras e dopadas.



16

Figura 11: Etapas do processo de densificação das amostras de KNN puras e dopadas com La_2O_3 , Nd_2O_3 e Yb_2O_3

A densificação, por meio da sinterização convencional, foi realizada na temperatura de 1070 °C por 2 h (ROSA *et al.*, 2018; (TELLIER *et al.*, 2009). As amostras foram sinterizadas em um forno tipo mufla em cadinhos de alumina fechados por uma tampa, sendo colocado no interior do cadinho uma camada do pó calcinado da mesma composição, a qual gera uma atmosfera dos componentes voláteis, e assim, espera-se compensar as possíveis perdas por volatilização parcial dos elementos alcalinos do material em si (ZAPATA, 2017., Wang *et al.*, 2015).

Após a sinterização, os corpos cerâmicos foram cortados com auxílio de uma serra de precisão com disco diamantado. Posteriormente, as amostras foram lixadas e polidas de forma mecânica até que atingissem aproximadamente 0,7mm.

4.3 Técnicas de Caracterização

4.3.1 Espectroscopia de Infravermelho pela Transformada de Fourier (FTIR).

A espectroscopia FTIR é baseada na interferometria, sendo assim se difere fundamentalmente da tecnologia convencional, ela faz uso de toda faixa espectral da fonte luminosa. Algumas das vantagens dessa técnica em relação as outras inclui a alta energia luminosa na amostra, determinação exata do comprimento de onda, uma melhora sistemática da relação sinal-ruído, alta resolução espectral, rapidez na aquisição dos espectros, além de ser um método não destrutivo.

A região, do infravermelho, mais utilizada é a faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , sendo de grande utilidade nas áreas das ciências para a identificação de estruturas de moléculas. As ligações químicas dos compostos possuem frequências de vibração específicas, as quais correspondem aos níveis de energia da molécula. A radiação infravermelha quando absorvida converte-se em energia de vibração molecular, que pode ser detectada por um sensor capaz de transformar a energia radiante incidente em sinal mensurável, geralmente elétrico. O espectro infravermelho obtido fornece bandas características de determinados grupos funcionais, que permite obter informações sobre a molécula em estudo (SILVERSTEIN, 2000).

O diferencial da Espectroscopia por Transformada de Fourier é que ela faz uso de um dispositivo óptico chamado de interferômetro que mede todas as frequências de infravermelho simultaneamente. Por meio deste dispositivo o FT-IR oferece algumas vantagens sobre os espectrômetros dispersivos como: maior velocidade e

sensibilidade na realização da medida, maior intensidade no detector, calibração automática, não há luz dispersa e não há aquecimento. A Figura 12 mostra o diagrama esquemático da análise de Infravermelho por Transformada de Fourier com o interferômetro e um computador conectado para o cálculo da transformada de Fourier do interferograma que resulta no espectro (DOURADO, 2006).

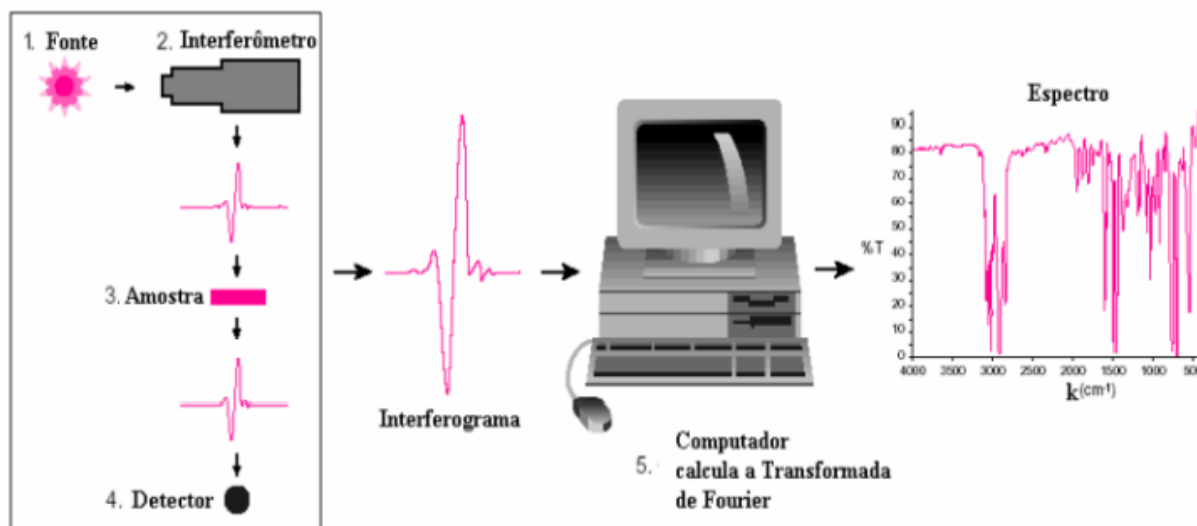


Figura 12: Representação esquemática da análise de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Fonte: (DOURADO, 2006).

Esta técnica foi utilizada com o objetivo de determinar os grupos vibracionais característicos para o KNN e para detectar possíveis grupos que possam ser atribuídos aos terras-raras lantânio, itérbio e neodímio, utilizados nesse estudo. Para a caracterização das amostras na forma de pó foi utilizado um espectrômetro modelo FT/IR-4100, Jasco Corporation, a temperatura ambiente, com resolução de 2 cm^{-1} , 200 varreduras por medida e região espectral de 4000 a 400 cm^{-1} . Os pós cerâmicos foram analisados sob forma de pastilhas de KBr com 5% de amostra.

4.3.2 Espectroscopia Raman

Neste trabalho, os estudos de espectroscopia Raman para os pós de KNN foram realizados Espectrômetro Jobin Yvon T64000 triplo (três grades de difração), com detector CCD refrigerado por nitrogênio líquido, laser de Ar (linha de 514.5 nm), resolução $\sim 2\text{ cm}^{-1}$, um forno para microscópio (*hot stage*) da marca *Linkam* e software

LabSpec. A medida foi realizada no Departamento de Física da UFSCar, em parceria com o professor Dr. Jaldair Araújo e Nóbrega.

Esta técnica foi utilizada com a finalidade de detectar os íons Na^+ e K^+ por possuírem baixa intensidade de vibração, entre 200 e 400 cm^{-1} , que não podem ser observados por FTIR.

4.3.3 Análises Termogravimétricas

A análise termogravimétrica foi realizada com o objetivo de delimitar a temperatura de calcinação das amostras. A medida foi realizada de 30 a 100°C, com rampa de aquecimento de 5°C por minuto e em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 20 mL/min. O equipamento utilizado foi o STA6000 da PerkinElmer, as análises foram realizadas pelo Laboratório de Análises Térmicas da UFGD.

4.3.3 Densidade

A densidade dos corpos cerâmicos obtidos neste trabalho foi realizada através do método de Arquimedes. Para a medida foi utilizada uma balança analítica da marca Bel M214-AIH (4 casas) - 0,1mg, 220g. O fluido utilizado foi a água destilada a temperatura ambiente. A densidade relativa foi calculada usando-se a densidade aparente medida e a densidade teórica obtida a partir da literatura.

4.3.4 Difração de raios X

A difração de raios X é uma técnica confiável para a análise da estrutura cristalina dos materiais, que pode fornecer informação do tipo e quantidades das fases presentes na amostra, pequenas distorções na cela unitária, tamanho do cristal, macro e micro stress, orientação preferencial de um cristal, etc. Esta técnica não destrutiva consiste em incidir um feixe com comprimento de onda na faixa de raios X sob um material com determinado ângulo de incidência e registrar os feixes difratados pela amostra através de um detector de radiação.

As medidas foram realizadas em parceria com o grupo GMF do Departamento de Física da UFSCar, usando o difratômetro XDR-6000 Shimadzu. Os espectros

foram coletados com radiação $K\alpha$ de um alvo de cobre com 2θ , varredura do tipo contínua, a $2^\circ/\text{min}$.

4.5.5 Histerese Ferroelétrica

A obtenção das curvas de polarização em função do campo elétrico, também chamada de caracterização ferroelétrica, foi realizada pelo Grupo de Óptica Aplicada da Universidade Federal da Grande Dourados (UFGD) em parceria com o Grupo de Materiais Ferrosos (GMF) do Departamento de Física da UFSCar.

Para isso, foi utilizado um amplificador de sinal marca TREK, modelo 610E, e um osciloscópio digital da marca Agilent Technologies Infiniivision, modelo DSO-X 2012A, como gerador de funções e osciloscópio. As medidas foram feitas baseando-se em um circuito de dois ramos (capacitivo e resistivo) do tipo Sawyer-Tower, representado na Figura 13.

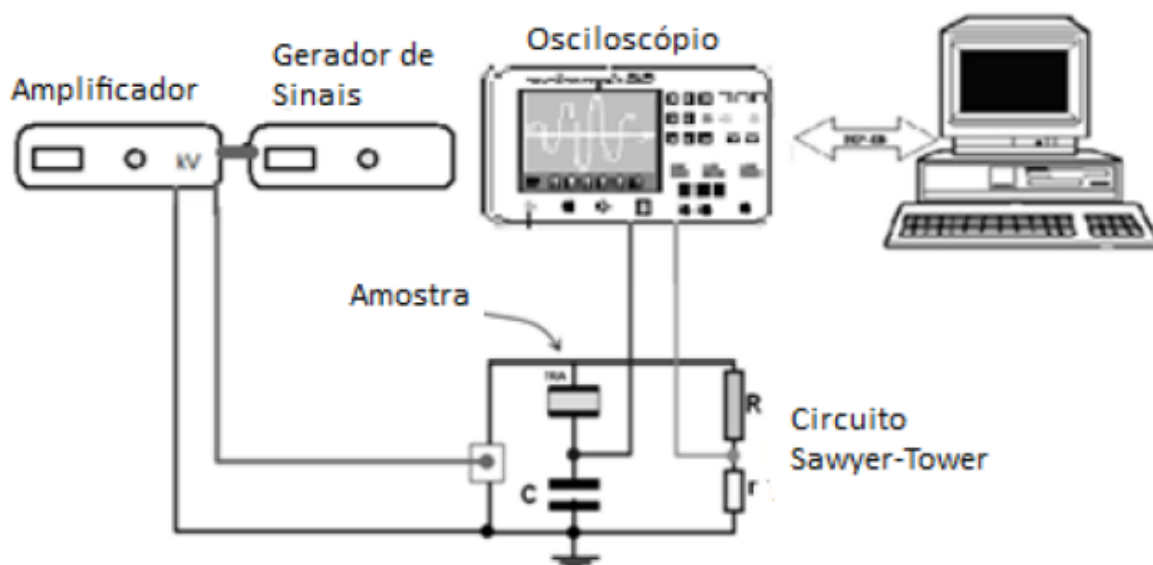


Figura 13: Representação da montagem experimental do circuito Sawyer-Tower para caracterização ferroelétrica. Fonte: (BOTERO, 2010).

Cada amostra com eletrodos é colocada em série com um capacitor C de capacitância conhecida (superior a capacitância da amostra), tal que é possível conhecer a polarização da amostra a partir da tensão nos terminais desse capacitor C . Com isso, tem-se em um canal do osciloscópio a polarização obtida na amostra (canal Y). E em outro canal tem-se a leitura da tensão aplicada em uma determinada

frequência (canal X), a partir do resistor R , o que possibilita conhecer o valor da tensão real [80].

A tensão real aplicada na amostra (V_R) é determinada pelo campo elétrico (E), conhecendo a espessura d da amostra, isto é:

$$E = \frac{V_R}{d} \quad \text{Eq. 5}$$

Como os resistores R e r estão em série, a corrente elétrica é constante, assim:

$$V_R = \frac{R}{r} V_r \quad \text{Eq. 6}$$

Substituindo a equação (5) na equação (2):

$$E = \frac{R}{r} \frac{V_r}{d} \quad \text{Eq. 7}$$

E a polarização na amostra (P) se relaciona com a capacitância (C) do capacitor conectado em série por meio da equação (5):

$$q_a = CV_c = PA \quad \text{Eq. 8}$$

Onde V_c é a tensão no capacitor C , q_a é a carga na amostra e A é a área dos eletrodos da amostra

Para as medidas, foi realizada a deposição de eletrodo de ouro via *sputtering* em todas as amostras. Para a realização das medidas, a frequência foi mantida em 100 Hz e a variável analisada foi o campo elétrico. Foram realizadas diversas medidas, com início de campo de 0,1kV até o limite suportando pelas amostras sem que houvessem deformações nos gráficos. Conforme aumentava-se o valor do campo aplicado, as amostras, passaram a apresentar perfil típico esperado de um loop de histerese. Assim, estabeleceu-se o limite de 4,0 kV/mm e frequência de 100Hz à temperatura ambiente, e as amostras foram submersas em banho de óleo de silicone durante a realização das medidas.

Capítulo V – Resultados e discussões

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Análises Termogravimétricas

As análises termogravimétricas foram realizadas com o objetivo de delimitar a temperatura de calcinação das amostras estudadas. As Figuras 14, 15 e 16 mostram o perfil termogravimétrico das amostras analisadas, lembrando que essa medida foi realizada apenas nas amostras puras com a finalidade de estabelecer uma temperatura padrão para todas as demais amostras. Pode-se analisar que para todas as amostras, a primeira perda de massa ocorre logo no início da reação de forma acentuada até 120°C. Essa perda corresponde a aproximadamente 7% para todas as composições estudadas. Isso acontece devido à evaporação da água agregada por higroscopia. Após isso, a perda continua até aproximadamente 300°C de forma lenta ou mais suave. Este fato ocorre para todas as concentrações sugeridas, como pode ser verificado por TG, quanto DTG (com a brusca variação que ocorre logo no início do gráfico e mais lenta posteriormente). Deste modo, a variação gráfica inicial representa ou a água acumulada por higroscopia ou umidade acumulada na amostra e assim a perda inicial de massa representa a quantidade total de água desprendida da amostra até uma temperatura de $\approx 120^{\circ}\text{C}$.

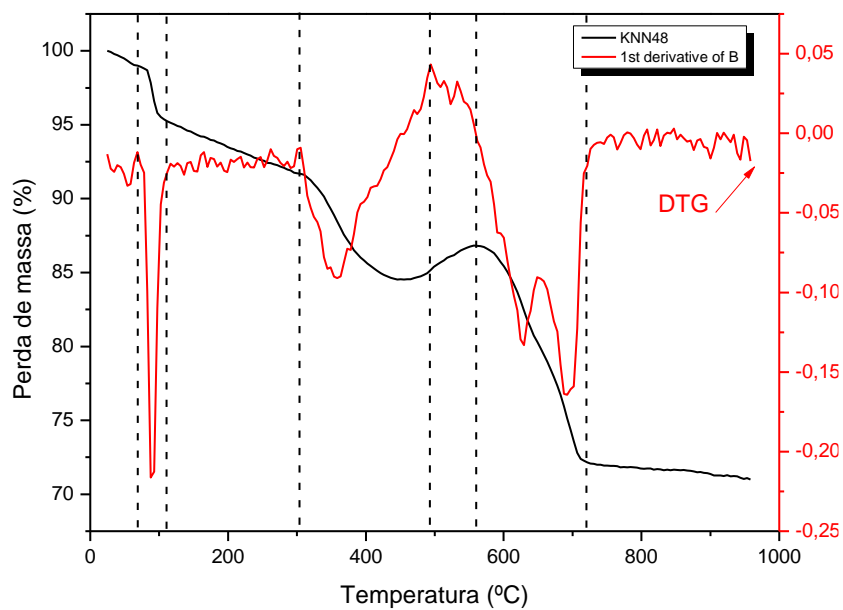


Figura 14: Gráfico de análise termogravimétrica mostrando a decomposição térmica do KNN48 de 30 a 1000°C em função da temperatura, juntamente com sua derivada em função da temperatura. Fonte: Elaborado pelo autor.

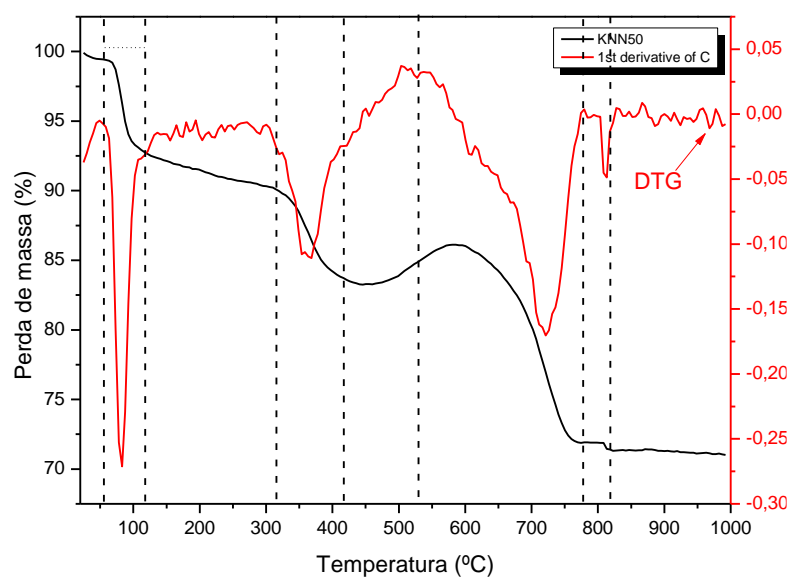


Figura 15 Gráfico de análise termogravimétrica mostrando a decomposição térmica do KNN50 de 30 a 1000°C em função da temperatura, juntamente com sua derivada em função da temperatura. Fonte: Elaborado pelo autor.

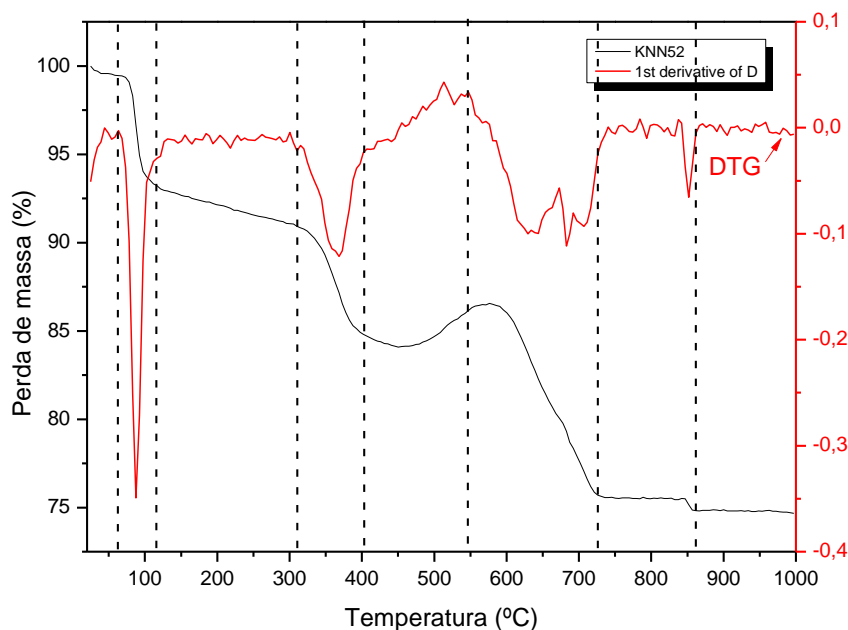


Figura 16 Gráfico de análise termogravimétrica mostrando a decomposição térmica do KNN52 de 30 a 1000°C em função da temperatura, juntamente com sua derivada em função da temperatura. Fonte: Elaborado pelo autor.

As seguintes etapas foram destacadas pela TG e DTG das amostras para a cerâmica KNN:

- Etapa 1 - 35°C até 120°C: perda de umidade, aquela que foi absorvida pelos carbonatos ou despreendida e liberada pela mistura dos reagentes óxidos e carbonatos acumulados por higroscopia.
- Etapa 2 - 120°C a aprox. 360°C: há uma menor perda de massa, ocorrendo um processo exotérmico, devido à primeira mudança de fase que ocorre nesta etapa com o aumento da temperatura. São as mudanças nos parâmetros de rede da estrutura ortorrômbica, que passam a variar de tamanho; MALIČ *et al.* (2015); ROJAC *et al.* (2005).
- Etapa 3 - 360°C a aproximadamente 650°C: redução de massa devido à volatilização dos carbonatos. Reações no estado sólido que desprendem voláteis e prejudicam nessa fase a qualidade da densificação. É uma etapa indesejada, mas inevitável, devido à fase líquida não desejada, havendo a decomposição dos carbonatos, o que pode prejudicar tanto a estequiometria, quanto a densidade do material, podendo haver inclusive formação de fases intermediárias indesejadas. Algumas formações de segunda fase que possam ser identificadas no DRX são justificadas nesta faixa de temperatura.

- Etapa 4 - 700°C a ~ 820°C: estabilidade da amostra. Faixa de temperatura para a qual ocorre a menor perda de massa. Esta faixa indica as possibilidades para calcinação e obtenção dos pós-precursores. É a região no gráfico onde há a menor variação de massa e para a qual foram definidas as temperaturas de calcinação deste trabalho: 750 °C.

Temperaturas superiores a 1000°C resultam na fase líquida que é desejada a altas temperaturas, para a qual são utilizadas para a densificação. Nesta etapa, a reação de estado sólido entre os elementos alcalinos K^+ e Na^+ e Pentóxido de Nióbio (Nb_2O_5) resulta no Niobato de Sódio Potássio (KNN).

5.2 Espectroscopia de Infravermelho pela Transformada de Fourier e Espectroscopia Raman

Os espectros de FTIR das amostras estão expostos na Figura 17.

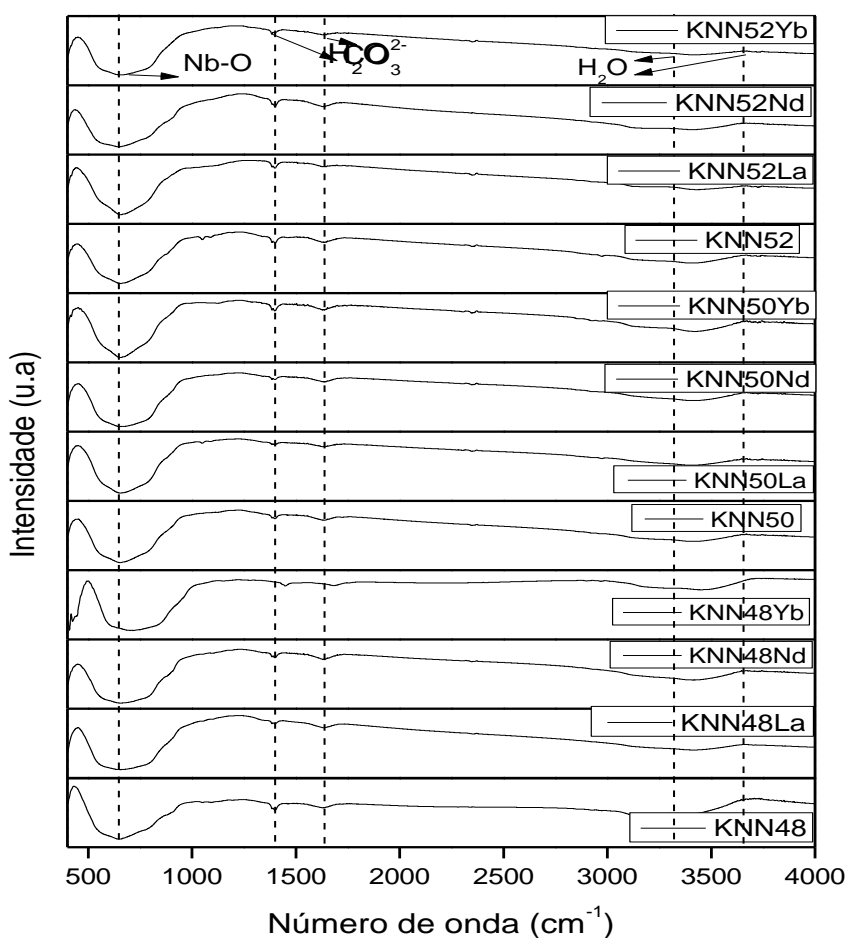


Figura 17: Espectros de FTIR do sistema KNN puro e dopado com La_2O_3 , Yb_2O_3 e Nd_2O_3 . Fonte: Elaborado pelo autor.

Pode-se observar através dos dados obtidos que o número de picos de transmitância de infravermelho foi semelhante para todas as amostras. A tabela 5 mostra os grupos funcionais observados e seus respectivos números de onda.

Tabela 5: Grupos funcionais atribuídos aos diferentes números de onda para amostras KNN. Fonte: Elaborado pelo autor.

Número de Onda (cm^{-1})	Grupo Funcional
670 cm^{-1}	Nb-O ₆
1390 cm^{-1}	CO ₃ ⁻²
1630 cm^{-1}	CO ₃ ⁻²
3165 cm^{-1}	H ₂ O
3640 cm^{-1}	H ₂ O

A ampla banda de transmitância que é detectada em torno de 670 cm^{-1} é o pico característico de KNN atribuído ao NbO₆ octaédrico. Observam-se dois picos, em 3165 cm^{-1} e 3640 cm^{-1} , que podem ser identificadas como água estrutural (TRODAHL *et al.*, 2008), e que podem ser associadas à umidade relativa do ar no momento da realização das medidas, ou até mesmo da própria umidade presente na amostra. Os picos que se apresentaram entre 1390 cm^{-1} e 1630 cm^{-1} são as bandas associadas aos carbonatos (CO₃⁻²). Esses picos associados aos carbonatos estão relacionados aos reagentes precursores do sódio (carbonato de sódio – Na₂CO₃) e do Potássio (carbonato de potássio – K₂CO₃). Nesse caso, a presença dos carbonatos confirma que não ocorreu a completa reação química na temperatura de calcinação de 750 °C durante 3h, indicando que apesar de a temperatura de calcinação do material ser suficiente para assegurar a existência da estrutura perovskita através das bandas do nióbio octaédrico (NbO₆) em 670 cm^{-1} , essa temperatura não foi suficiente para remover a fração orgânica dos reagentes precursores. A presença de grupos carbonatos (CO₃⁻²) nas amostras podem afetar diretamente em suas propriedades ferroelétricas devido a esses possuírem elétrons livres, o que acarreta condutividade elétrica (CAO *et al.*, 2012;

Não foi possível observar a presença de picos característicos dos dopantes, porém, de acordo com (KHORRAMI *et al.*, 2017), a incorporação dos terras-raras pode ser confirmada através do cálculo da área abaixo da curva na região dos octaedros da estrutura cristalina do material analisado. Para o KNN, a região utilizada para o cálculo está situada em 670 cm^{-1} , correspondente ao Nb-O₆. A diminuição dos valores

das áreas indica que os dopantes se difundiram na rede e melhoraram sua estrutura cristalina. A Tabela 6 traz os valores de área abaixo da curva para as amostras de KNN puras e dopadas com óxidos terras-raras.

Tabela 6: Valores de área abaixo da curva das amostras de KNN puras e dopadas com Yb_2O_3 , La_2O_3 e Nd_2O_3 , calculadas através dos dados de espectroscopia de FTIR.

Amostra	Área abaixo da curva (u.a)
KNN48Puro	$4,12 \times 10^4$
KNN48Yb	$2,43 \times 10^4$
KNN48Nd	$3,12 \times 10^4$
KNN48La	$2,14 \times 10^4$
KNN50Puro	$3,44 \times 10^4$
KNN50Yb	$1,32 \times 10^4$
KNN50Nd	$1,41 \times 10^4$
KNN50La	$1,83 \times 10^4$
KNN52Puro	$2,76 \times 10^4$
KNN52Yb	$1,04 \times 10^4$
KNN52Nd	$1,75 \times 10^4$
KNN52La	$1,12 \times 10^4$

Os dados apresentados mostram que houve a diminuição dos valores para todas as amostras dopadas quando comparadas às amostras puras, isso confirma a ideia de que os terras-raras se difundiram na região dos octaedros, incorporando na estrutura cristalina das de todas as amostras dopadas. Essa diminuição de área das amostras puras em relação às dopadas demonstra a presença de uma estrutura cristalina mais estável, em razão da maior decomposição dos carbonatos, como apontado por KHORRAMI *et al.* (2017).

Os espectros de vibração Raman das amostras estão expostos na Figura 18. Para essa técnica, as medidas foram realizadas apenas nas amostras puras já que os alvos de investigação são os modos de vibração para o Na^+ e K^+ presentes em todas as amostras. A literatura mostra que esses elementos apresentam valores de vibração entre 200 e 400 cm^{-1} , que está fora do espectro do FTIR utilizado nas medidas. As frequências vibracionais Raman e seus respectivos números de onda podem ser observados na Tabela 7.

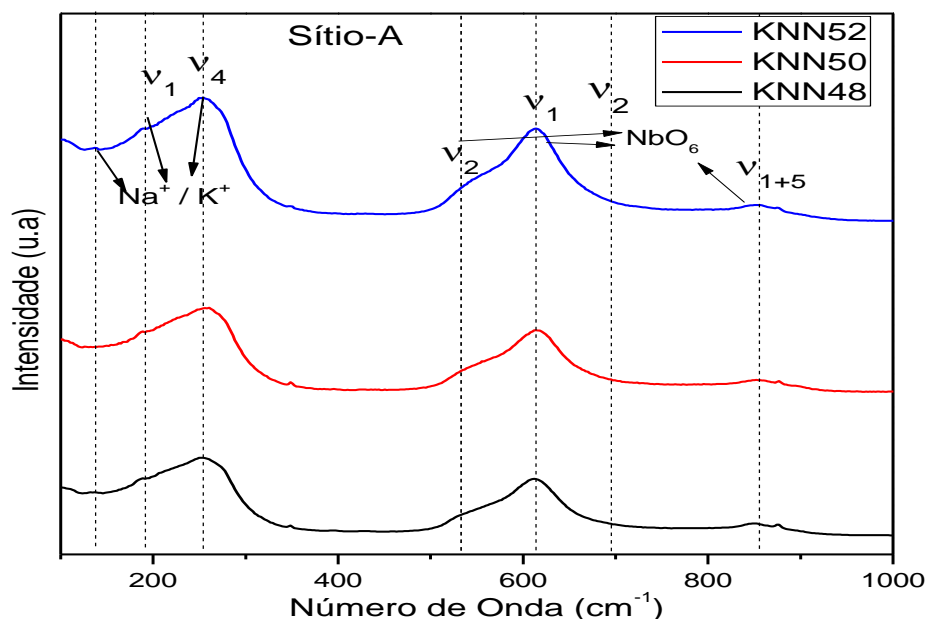


Figura 18: Espectros de vibração Raman do sistema KNN puro. Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 7: Frequências vibracionais Raman atribuídos aos diferentes números de onda para amostras KNN. Fonte: Elaborado pelo autor.

Número de Onda (cm^{-1})	Grupo Funcional
136 cm^{-1}	Na^+ / K^+
191 cm^{-1}	Na^+ / K^+
253 cm^{-1}	Na^+ / K^+
856 cm^{-1}	NbO_6
514 cm^{-1}	O-Nb-O .
632 cm^{-1}	O-Nb-O .

Os modos de frequência mais baixas (abaixo de 200 cm^{-1}) são atribuídos aos modos de translação dos cátions dos sítios A, Na^+/K^+ , e à rotação do octaedro NbO_6 ou aos modos de libração (movimento oscilatório de um corpo sem energia suficiente para efetuar uma rotação completa) do NbO_6 , enquanto a banda em 860 cm^{-1} é atribuída aos modos vibracionais internos do octaedro NbO_6 (FISCHER *et al.*, 2010). O pico localizado entre 136 cm^{-1} e 253 cm^{-1} (modo externo), resultante da sobreposição de três modos de vibração, é relacionado ao movimento relativo dos íons K^+ e Na^+ em relação ao NbO_6 octaédrico (SILVERSTEIN *et al.*, 2006; (KUMARI *et al.*, 2015).

Como nenhum desses modos retém simetria pura, eles são chamados de i , com $i = 1-5$. Os modos V_1 , V_2 e V_5 são os modos de respiração ou flexão do octaedro de

oxigênio, enquanto os modos V_3 e V_4 são os modos de alongamento e flexão da ligação Nb-O LOPEZ-JUAREZ *et al.*, (2014). O outro pico largo que é observado entre 514 cm^{-1} e 632 cm^{-1} , contém dois picos sobrepostos que são atribuídos ao movimento de flexão das ligações O–Nb–O.27– [30]. Além disso, outro pico localizado em cerca de 856 cm^{-1} está relacionado à vibração de alongamento das ligações Nb–O (KHORRAMI *et al.*, 2015).

Através da análise dos espectros das amostras estudadas, percebe-se que houve formações cristalinas em todas as com proporções K/Na estudadas, isso pode ser confirmado pela presença de bandas definidas de NbO_6 em todas as amostras analisadas. O que corrobora com as análises de FTIR para compreender que houve a total incorporação dos dopantes na estrutura do KNN em todas as composições.

5.3 Densidade

As densidades das cerâmicas puras e dopadas com diferentes óxidos de terras-raras são apresentadas na Figura 19 e na Tabela 8. A referência utilizada para resultados com uma boa qualidade na densidade é um valor ideal igual a $4,50\text{ g/cm}^3$, conforme literatura (FISHER *et al.*, 2010).

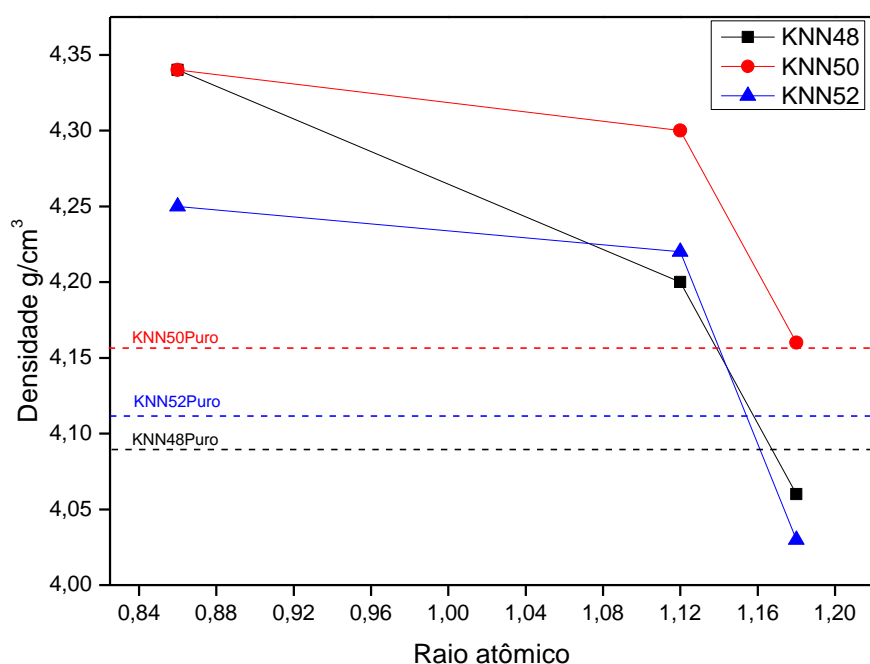


Figura 19: Densidade de Arquimedes calculadas para as amostras de KNN puras e dopado com La_2O_3 , Yb_2O_3 e Nd_2O_3 . Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 8: Valores de densidade obtidos pelas amostras de KNN puras e dopadas com La_2O_3 , Yb_2O_3 e Nd_2O_3 . Fonte: Elaborado pelo autor.

Amostra	Densidade de Arquimedes (g/cm^3)	Densidade Relativa (%)
KNN48	$4,08 \pm 0,01$	90,7
KNN48La	$4,20 \pm 0,09$	93,28
KNN48Nd	$4,06 \pm 0,01$	90,13
KNN48Yb	$4,34 \pm 0,03$	96,34
KNN50	$4,16 \pm 0,01$	92,42
KNN50La	$4,30 \pm 0,09$	95,45
KNN50Nd	$4,10 \pm 0,09$	92,44
KNN50Yb	$4,34 \pm 0,03$	96,47
KNN52	$4,10 \pm 0,09$	91,84
KNN52La	$4,20 \pm 0,08$	93,66
KNN52Nd	$4,03 \pm 0,04$	90,30
KNN52Yb	$4,25 \pm 0,03$	94,48

Os materiais baseados em KNN possuem uma desvantagem significativa, que é a dificuldade de densificação da cerâmica, principalmente quando se usa método de sinterização convencional. A densificação pode ser melhorada com dopagem, que pode ser compensada pela criação de vagas no sítio A ou B da perovskita ABO_3 e isso resultaria na difusão aprimorada de íons durante a sinterização. Entretanto para as amostras deste trabalho, os valores de densidade podem ser considerados altos, pois estão cerca de 93% da densidade teórica, segundo a referência (ISHIZAWA, et al., 2010; ZUO et al., 2015)

No presente estudo se pode observar um padrão de aumento ou diminuição da densidade das amostras em função dos dopantes, de acordo com possivelmente os sítios de ligação/raio iônico dos dopantes. Um átomo tende a se ligar a um sítio cujo raio seja mais próximo que o seu para o mesmo número de coordenação. Como observado na seção 4.2.4, o raio iônico do Yb^{+3} tem valor mais próximo ao valor do raio iônico do Nb^{5+} , o que indica que ele tende a se ligar no sítio B da estrutura do KNN. Já os raios de Nd^{+3} e do La^{+3} tem valores mais próximos do K^+ e Na^+ , o que indica que o neodímio e o lantânio tendem a se ligar no sítio A (JO et al., 2010).

Assim, os maiores valores de densidade foram observados em duas amostras em que os dopantes tendem a se ligar no sítio B, são elas KNN50Yb e KNN48Yb, com valores relativos acima de 96% em relação ao KNN50 puro. O aumento da densidade devido à adição de Yb^{+3} pode ser atribuído à formação de vacâncias de oxigênio induzidas pela substituição de Yb^{+3} . Essas vacâncias ajudam a aumentar a transferência de massa, melhorar o crescimento do grão e aumentar o tamanho do grão, que resultam em melhores valores de densificação (WANG, *et al.*, 2011).

O menor valor foi observado na amostra KNN52Nd, com 90% em relação à densidade teórica. Novas análises devem ser realizadas para compreender a dinâmica de incorporação dos íons La^{+3} , já que as amostras KNN50La também apresentaram valores de densidade relativa próximos à 96%, e os íons dopantes com tendência de ligação preferencialmente nos sítios A.

5.4 Difração de raios X

As Figuras 20, 21 e 22 apresentam os perfis de difração das cerâmicas KNN puras e dopadas com os óxidos terras-raras, comparados com a ficha catalográfica *Inorganic Crystal Structure Database* –ICSD#186332, correspondente à estrutura ortorrômbica (Bmm2) (ISHIZAWA, *et al.*, 2010).

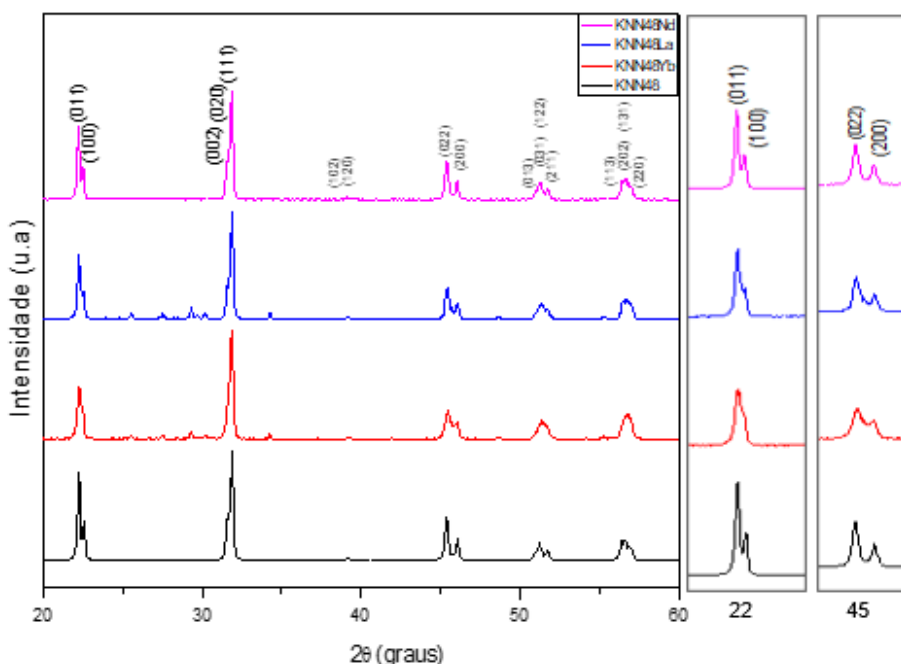


Figura 20: Picos de difração de raios-x da amostra KNN48 pura e dopado com La_2O_3 , Yb_2O_3 e Nd_2O_3 .
Fonte: Elaborado pelo autor.

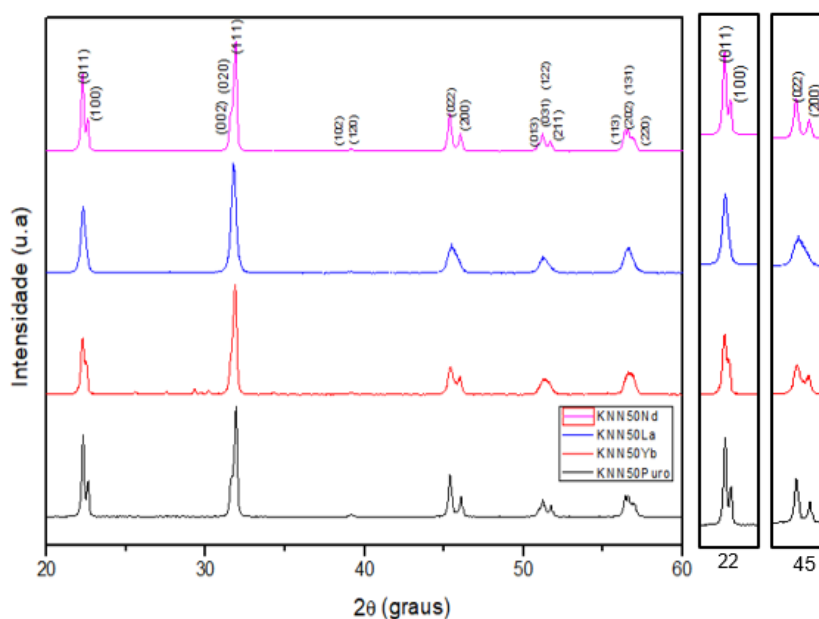


Figura 21: Difração de raios-x da amostra KNN50 pura e dopado com La_2O_3 , Yb_2O_3 e Nd_2O_3 . Fonte: Elaborado pelo autor.

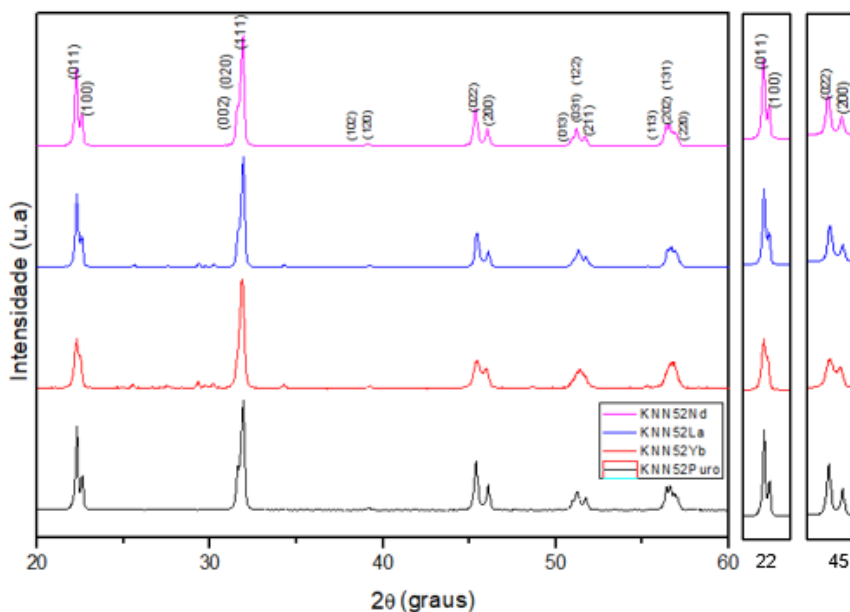


Figura 22: Difração de raios-x da amostra KNN52 pura e dopado com La_2O_3 , Yb_2O_3 e Nd_2O_3 . Fonte: Elaborado pelo autor.

Todas as amostras apresentam estrutura monofásica do tipo perovskita. Isso sugere que os óxidos terras-raras se difundiram nas redes do KNN para formar uma solução sólida. Pôde-se observar que, com exceção da amostra KNN50La, todas as demais apresentaram dois picos em aproximadamente 22° e 45° , que foram então indexados com base na simetria ortorrômbica (ISHIZAWA, *et al.*, 2010).

(DAOJIANG GAO *et al.*, 2009) estudaram os efeitos da dopagem do KNN com diferentes concentrações de La⁺³ e observou que à medida em que se aumenta a concentração de La⁺³, os dois picos de difração próximos a 45° começam a se fundir gradualmente em um único pico, o que indica que a cerâmica tem uma tendência a se transformar em outra fase, por exemplo, pseudocúbica, em maiores níveis de substituição de La⁺³. Esse evento pode ser observado na Figura 21, em que a amostra dopada com lantânio apresentou a fusão dos picos em 45°, o que confirma esse comportamento relatado na literatura (DAOJIANG GAO *et al.*, 2009). Essa transição de fase ortorrômbica-pseudocúbica pode explicar o aumento dos valores da densidade relativa, que foi inferior para as amostras dopadas com lantânio quando comparadas à amostra KNN50La.

A relação entre as intensidades dos picos de difração encontrados em aproximadamente 22° (I_{011} e I_{100}) e em 45° (I_{022} e I_{200}), está diretamente relacionada com a quebra simetria cúbica do material. Então, com o objetivo de quantificar essa quebra de simetria, foi empregado o cálculo do Fator de Intensidade Ortorrômbica (α_{orto}), que é obtido através da Equação 9 (SKIDMORE *et al.*, 2007).

$$\alpha_{orto} = \frac{\left(\frac{I_{011}}{I_{100}}\right) + \left(\frac{I_{022}}{I_{200}}\right)}{2} \quad (\text{Eq. 9})$$

Onde:

I_{011} e I_{100} = Intensidade do pico em 22° Theta e;

I_{022} e I_{200} = Intensidade do pico em 45° Theta.

A Tabela 9 e a Figura 23 apresentam os valores do Fator de Intensidade Ortorrômbica para todos os casos.

Tabela 9: Fator de Intensidade Ortorrômbica do KNN puro e dopado com com La₂O₃, Yb₂O₃ e Nd₂O₃. Fonte: Elaborado pelo autor.

Amostra	α_{orto} calculado
KNN48	1,70
KNN48La	1,81
KNN48Nd	3,2

KNN48Yb	1,73
KNN50	1,70
KNN50La	--*
KNN50Nd	3,31
KNN50Yb	1,71
KNN52	1,70
KNN52La	1,83
KNN52Nd	3,32
KNN52Yb	1,6

(*) Valor não calculável devido ausência de diferença de intensidade entre picos

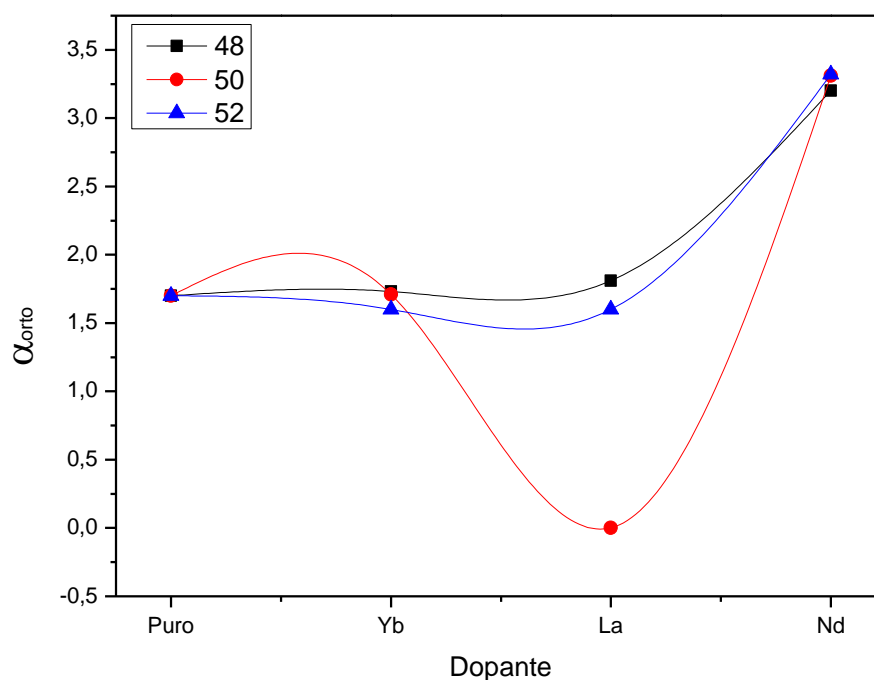


Figura 23: Representação do Fator de Intensidade Ortorrômbica das amostras de KNN puras e dopado com La_2O_3 , Yb_2O_3 e Nd_2O_3 . Fonte: Elaborado pelo autor.

Todas as amostras puras apresentaram valor de α_{orto} de 1,70, o que indica que todas apresentaram estruturas similares quando comparadas às amostras dopadas, mesmo variando a estequiometria em torno do contorno de fase morfotrópico.

A incorporação de íons Nd^{+3} contribuíram para o aumento da diferença entre os parâmetros de rede c e a , fazendo com o valor de α_{orto} ficasse quase duas vezes maior quando comparadas às amostras puras. O contrário pode ser observado para a incorporação de Yb^{+3} , principalmente para a amostra KNN52Yb, que apresentou valor de α_{orto} inferior ao das amostras puras, o que caracteriza que esta dopagem

apresentou estrutura menos ortorrômbica e mais próxima de cúbica. Assim observa-se que a tendência de ocupação dos íons nos sítios A causam mais distorções da cela unitária que a incorporação dos íons nos sítios B, favorecendo, no caso, a polarização do material.

A partir dos dados de difração de raios X também foram calculados o tamanho médio de cristalito e o volume da célula unitária. Para determinação do tamanho do cristalito, foi utilizada a Equação de *Scherrer* (Equação 10).

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad \text{Eq. 10}$$

Onde:

D = Tamanho do cristalito;

K = Constante que depende da simetria de reflexão, em geral utiliza-se 0,9 ou 1;

λ = comprimento e ondas de raios-x;

β = Alargamento do pico de difração a meia altura.

As Figuras 24 A) e B) apresentam o tamanho de cristalito e volume de célula unitária obtidos para as amostras analisadas.

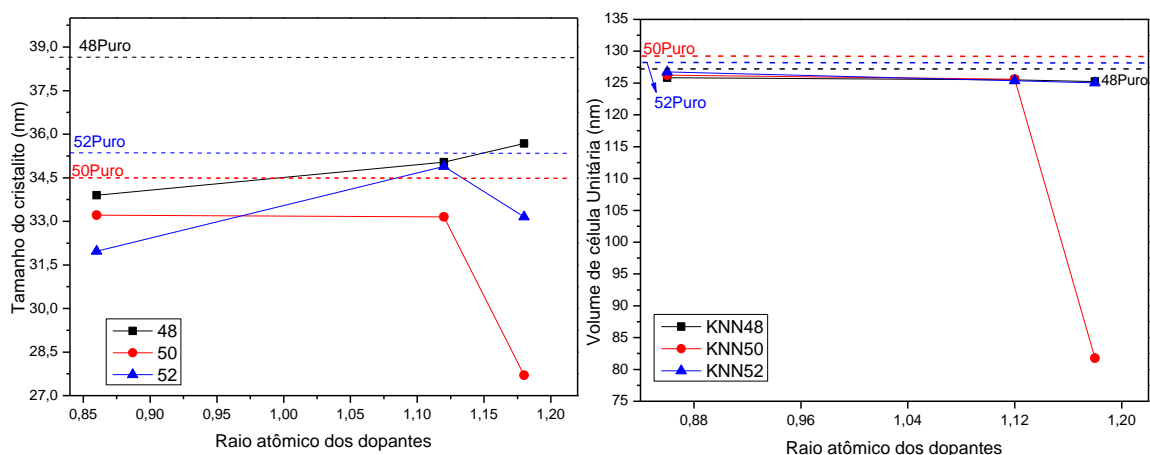


Figura 24: A) Tamanho do cristalito e B) Volume de célula unitária calculado para as amostras de KNN puras e dopado com La_2O_3 , Yb_2O_3 e Nd_2O_3 . Fonte: Elaborado pelo autor.

Os íons La^{3+} se ligarem-se predominantemente em sítios-A (K,Na) e induzem o encolhimento da célula unitária e a maior distorção para a simetria ortorrômbica no caso das amostras com Nd^{3+} , enquanto Yb^{3+} tende a ocupar o sítio-B (Nb) e causou

o aumento do volume da célula unitária e redução da ortorrômbicidade, principalmente pelo fato da ocupação ser em um sítio menor que seu raio iônico.

Não se observa diferença na relação entre a intensidade de picos a $\sim 22^\circ$ theta e $\sim 45^\circ$ theta para a amostra KNN50La e, devido a isso, não foi possível calcular o valor de intensidade ortorrômbica para essa amostra. Isso indica que a incorporação do La_2O_3 na estequiometria $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$, interferiu na transição estrutural da amostra. Outro ponto observado para essa amostra indicou que a transição estrutural para menor simetria (ortorrômbica-cúbica), ocasionando a diminuição do volume de célula e do tamanho do cristalito.

5.5 Histerese Ferroelétrica

As curvas de polarização elétrica em função do campo elétrico oscilante, das amostras de KNN48 KNN50 e KNN52 puras e dopadas com La_2O_3 , Yb_2O_3 e Nd_2O_3 são apresentadas nas Figuras 25, 26 e 27. Devido às amostras KNN48Puro e KNN52Puro apresentarem alta condutividade, não foi possível obter uma curva de histerese saturada em nenhuma medida realizada para essas amostras.

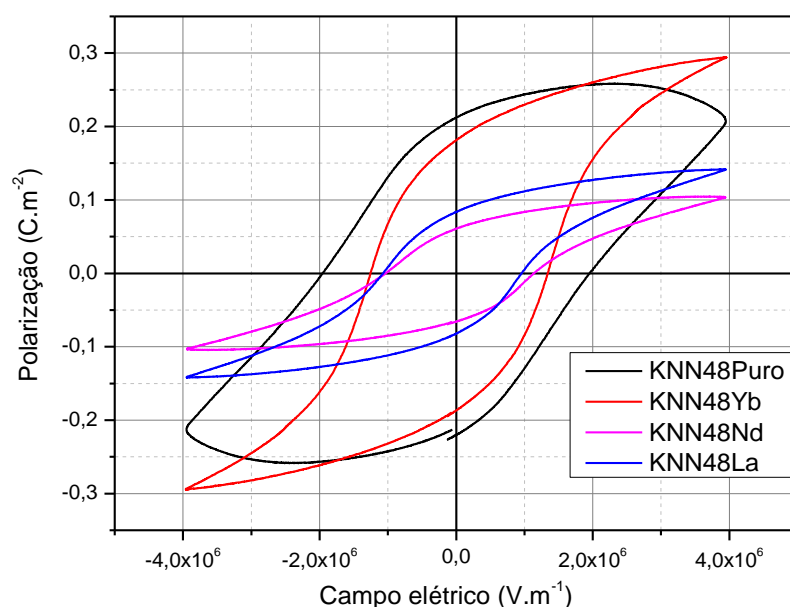


Figura 25: Curvas de polarização em função do campo elétrico do KNN48 Puro e dopado dopado com La_2O_3 , Yb_2O_3 e Nd_2O_3 . Fonte: Elaborado pelo autor.

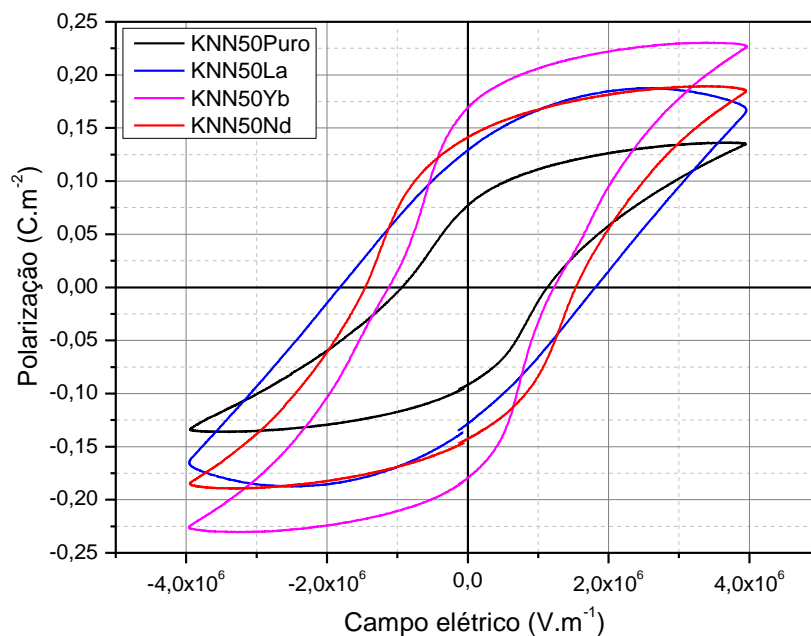


Figura 26: Curvas de polarização em função do campo elétrico do KNN50 Puro e dopado com La_2O_3 , Yb_2O_3 e Nd_2O_3 . Fonte: Elaborado pelo autor.

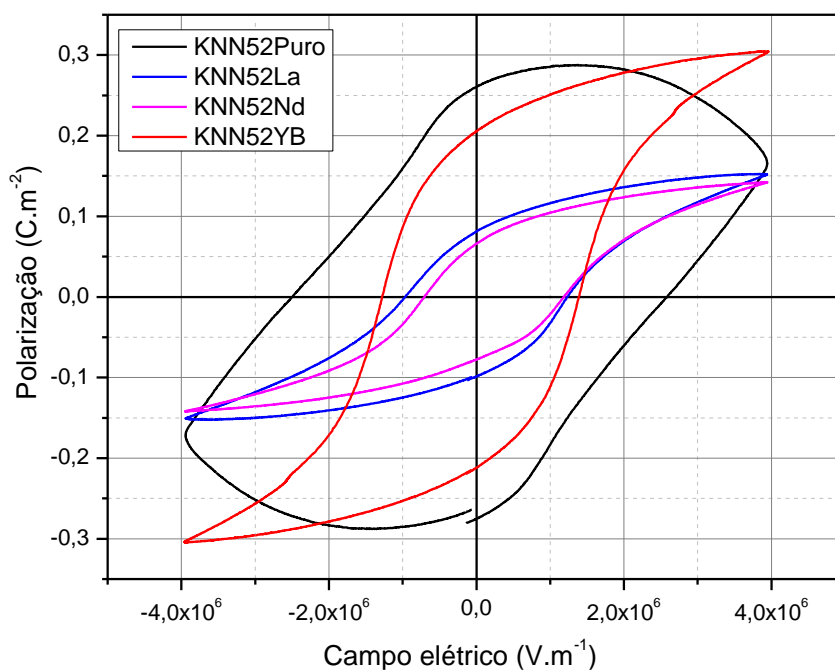


Figura 27: Curvas de polarização em função do campo elétrico do KNN52 Puro e dopado com La_2O_3 , Yb_2O_3 e Nd_2O_3 . Fonte: Elaborado pelo autor.

A influência dos dopantes sobre a sobre os valores polarização remanescente, a polarização de saturação e o campo coercitivo das cerâmicas podem ser analisadas mediante a Tabela 10.

Tabela 10: valores da saturação de polarização e polarização remanescente das amostras analisadas. Fonte: Elaborado pelo autor.

Amostra	P_s ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_c (KV/cm)
KNN48	0,31	0,21	0,97
KNN48La	0,11	0,08	0,53
KNN48Nd	0,08	0,06	0,52
KNN48Yb	0,22	0,18	0,62
KNN50	0,11	0,07	0,47
KNN50La	0,20	0,12	0,90
KNN50Nd	0,21	0,16	0,56
KNN50Yb	0,17	0,14	0,73
KNN52	0,40	0,26	1,24
KNN52La	0,12	0,08	0,48
KNN52Nd	0,10	0,06	0,35
KNN52Yb	0,25	0,20	0,63

As Figuras 28, 29 e 30 trazem as variações dos valores de das polarizações de saturação (P_s), remanescente (P_r) e campo coercitivo (E_c) para as amostras analisadas.

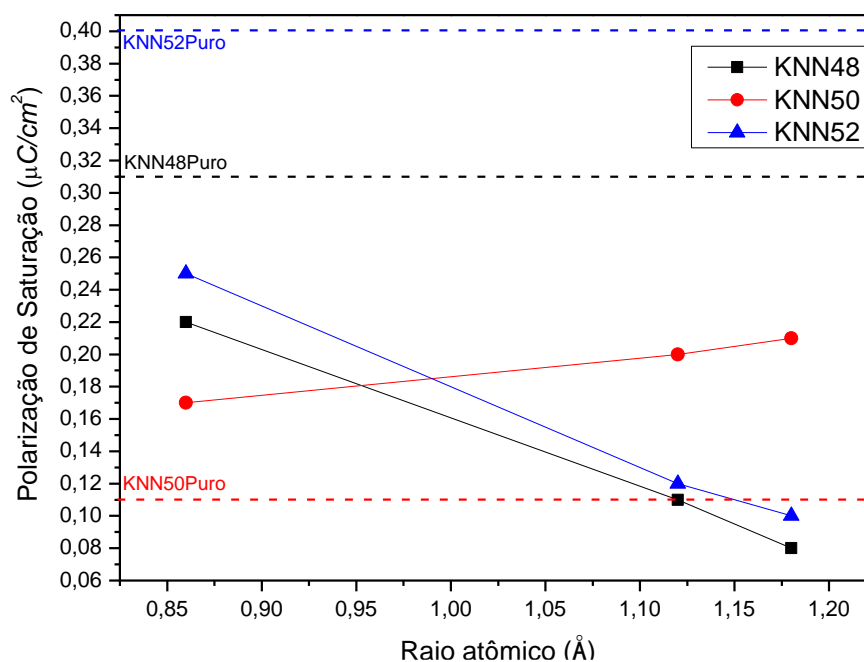


Figura 28: Polarização de saturação das amostras de KNN Puras e dopadas com La_2O_3 , Yb_2O_3 e Nd_2O_3 . Fonte: Elaborado pelo autor.

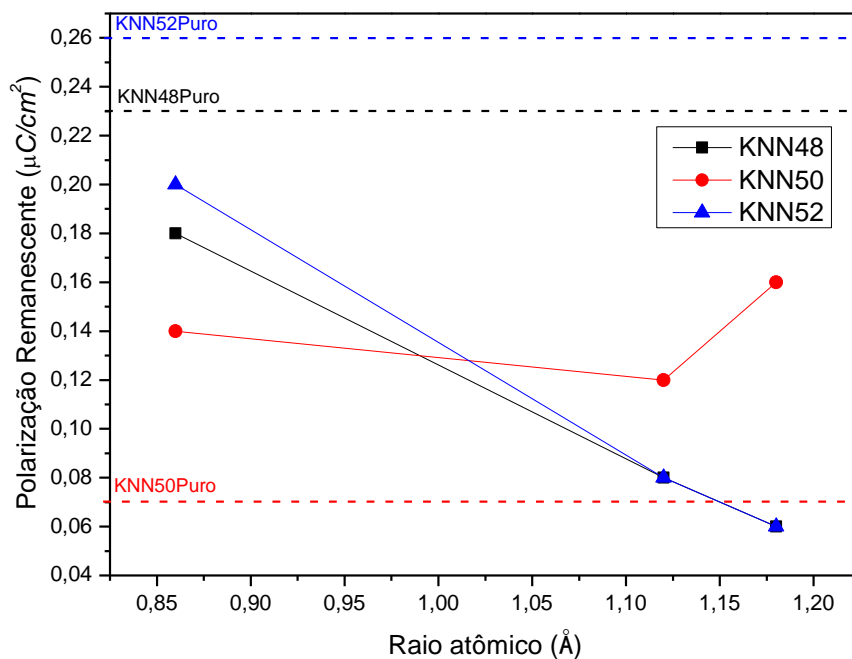


Figura 29: Polarização remanescente das amostras de KNN Puras e dopadas com La_2O_3 , Yb_2O_3 e Nd_2O_3 . Fonte: Elaborado pelo autor.

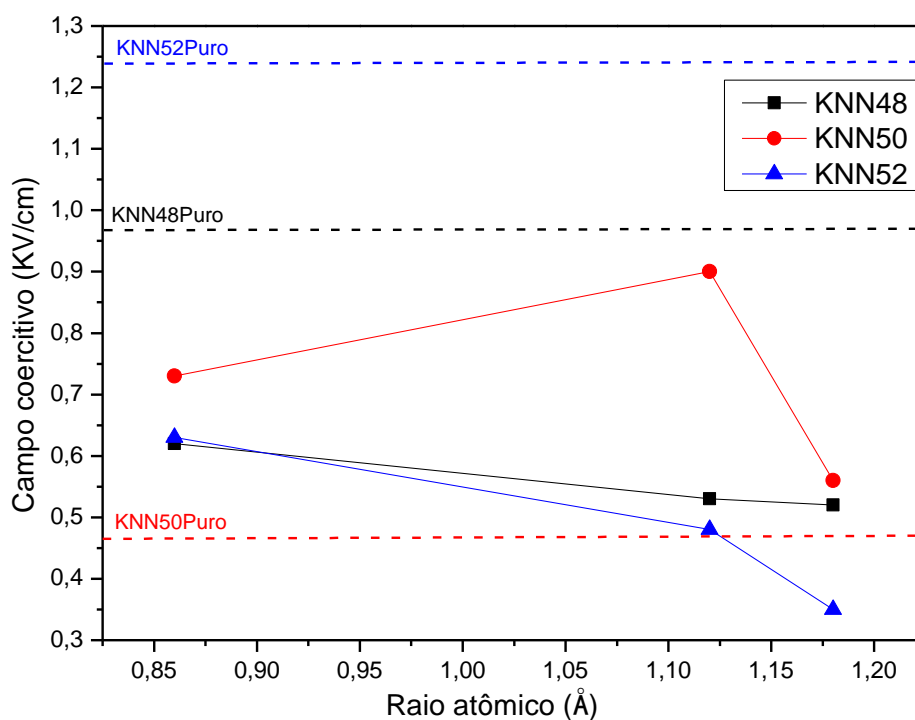


Figura 30: Campo coercitivo das amostras de KNN Puras e dopadas com La_2O_3 , Yb_2O_3 e Nd_2O_3 . Fonte: Elaborado pelo autor.

Mesmo apresentado um comportamento condutivo, obtivemos um resultado um pouco mais expressivo do que a histerese ferroelétrica publicada por Shireen *et al.*,

2016, que também teve problemas de condutividade das amostras e não obtendo uma curva de histerese saturada.

Para o KNN 48 e 52, os valores de P_r e P_s diminuíram para todas as amostras dopadas, mostrando que embora a dopagem gerou valores de ortorrombicidade melhorados, a polarização elétrica não acompanhou a mesma tendência. Ainda olhando para os casos do KNN 48 e 52, observa-se que mesmo em medidas com altas frequências, as amostras puras apresentam curvas de histerese típicas de amostras condutivas, resultado de um baixo valor de densidade quando comparados a amostra padrão. Curvas de histerese elétrica arredondadas são típicas de efeitos condutivos oriundos de poros ou grãos pequenos, mas somente com medidas de microscopia eletrônica poderíamos afirmar esta sentença.

Já para a amostra KNN50, percebe-se um comportamento diferente das outras composições. Os dopantes terras raras aumentaram os valores das polarizações, seguindo uma tendência que já se observava em outras medidas. Para dopantes que incorporaram nos sítios A, como é o caso dos íons Nd^{+3} e La^{+3} , houve um aumento dos valores da polarização, seguindo a mesma tendência observado nas medidas estruturais. Já no caso dos elementos cuja incorporação ocorreu nos sítios B, no caso Yb^{+3} o aumento dos valores da polarização foi mais sutil, podendo ser atribuídos mais a resultados de vacâncias de oxigênio na rede do que deformação estrutural causado pela incorporação do dopante.

Em se tratando de valores de campo coercitivo, também se observa a tendência verificada nos resultados anteriores para a série de amostras KNN42 e KNN52, isto é, essas amostras apresentaram diminuição dos valores de E_c das amostras dopadas quando comparadas às amostras puras. Já para a série KNN50 um efeito contrário foi observado. Para essa série, os valores de E_c das amostras dopadas aumentaram quando comparada à amostra pura. Esse aumento também pode estar relacionado à vacância de oxigênio na rede, causado pela incorporação dos dopantes.

6. CONCLUSÕES

Neste trabalho, cerâmicas KNN em três estequiometrias (KNN48, KNN50 e KNN52) dopadas com 1% em peso de La_2O_3 , Yb_2O_3 e Nd_2O_3 foram sintetizadas por meio de reação em estado sólido e subsequente sinterização convencional, com a finalidade de se analisar a influência dos dopantes nas propriedades das cerâmicas.

Os valores de densidade obtidos através da sinterização convencional dos materiais podem ser considerados altos, levando em conta que os elementos alcalinos do KNN (K^+ e Na^+) possuem baixa temperatura de fusão. Medidas estruturais mostraram que houve a incorporação dos íons dopantes na estrutura do KNN, e que modificações relativas ao sítio de incorporação puderem ser notadas em todas as estequiometrias do KNN. A dopagem o sistema KNN com os óxidos terras-raras, ocasionou uma melhor organização estrutural, que pôde ser observado através dos valores de densidade que aumentaram para as amostras quando dopadas.

Contudo, uma tendência de incorporação mais clara só pode ser visualizado após as medidas da polarização em função do campo elétrico. Conclui-se que dopantes de raio iônicos tendem a se ligar em sítios que possuem tamanhos semelhantes. O Yb^{+3} pode ocupar ambos sítios A e B estrutura perovskita, mas preferencialmente ocupam os sítios B, que geram defeitos do tipo vacâncias de oxigênio para manter o equilíbrio das cargas. Enquanto os íons La^{+3} e o Nd^{+3} se ligam no sítio A, que geram uma deformação estrutural devido à grande diferença entre os tamanhos dos íons.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVES, E. C. O.; NUNES E. T. E. P.; S.; ZAPF; V. FRANCO JR, A.; LIMA. Enhanced magnetization of nanoparticles of $Mg_xFe_{(3-x)}$ (0.5×1.5) synthesized by combustion reaction. **Appl. Phys. A**, 94:131-137, 2009.

ATTIA, J. *et al.* Study of potassium-sodium-niobate alloys: A combined experimental and theoretical approach. **Journal de Physique IV (Proceedings)**, v. 128, p. 55-60, sep 2005.

BHALLA, A. S., GUO, R., ROY, R., The perovskite structure- a review of its role in ceramic science and technology. **Materials Research Innovations**, v. 4, p. 2- 36, 2000.

BOTERO, E. R. Regras de ocupação e influência de dopantes trivalentes em matrizes cerâmicas transparentes de PLZT 9/65/35. 2010. 156 f. Tese (Doutorado em Física) – Departamento de Física, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.

CALIMAN, L. B. *et al.* Flash sintering of ionic conductors: The need of a reversible electrochemical reaction. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 36, n. 5, p. 1253–1260, 2016.

CAO, Y.; CHU, K.; ZHENG, H.; QIU, J.; GU, H. Synthesis of potassium sodium niobate powders using an EDTA/citrate complexing sol–gel method. **Particuology**, v. 10, issue 6, p. 777-782, dec. 2012.

CHANG, Y., *et al.*, Dielectric and Piezoelectric Properties of Alkaline-Earth Titanate Doped $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ **Ceramics. Materials Letters**, 2007.

CHEN, D.; WANG, Y. Impurity doping: a novel strategy for controllable synthesis of functional lanthanide nanomaterials. **Nanoscale**, v. 5, n. 11, p. 4621-4637, 2013.

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.

CULLITY, B. D. AND GRAHAM, C. D.; **Introduction to Magnetic Materials**. Wiley & IEEE, 2nd edition, 2009

DIAZ, J. C. C. A. Electrocerâmicas multifuncionais ecologicamente corretas baseadas em $(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3$: a influência da dopagem doadora sobre suas propriedades físicas. **Tese (Doutorado)** — Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2018.

DAOJIANG GAO; K W KWOK; DUNMIN LIN; AND H. L. W. CHAN.; Microstructure and electrical properties of La-modified $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics. **J. Phys. D: Appl. Phys.** 42, 2009.

DEVONSHIRE, A., Theory of barium titanate. **Philosophical Magazine**, v. 40, p. 1040-1063, 1949.

DOURADO, E, R. Preparação e caracterização de hidroxiapatita nanoestruturada dopada com estrôncio. **Tese de mestrado**, apresentado pelo Centro Brasileiro de pesquisas físicas, Rio de Janeiro, 2006.

DURUGKAR, P. D.; KATPATAL, A. G. Pyroelectric study of pure, rare earth and metal doped potassium niobate single crystals. **Ferroelectrics**, **Taylor & Francis**, v. 505, n. 1, p. 34-42, 2016.

EGERTON, L.; DILLON, D. M. Piezoelectric and Dielectric Properties of Ceramics in the System Potassium-Sodium Niobate. **Journal of The American Ceramic Society**, v. 42, no. 9, p. 438-442, sept. 1959.

FANG, J. et al. Narrow sintering temperature window for $(\text{K}, \text{Na})\text{NbO}_3$ -based lead-free piezoceramics caused by compositional segregation. **Physica Status Solidi A**, v. 208, n. 4, p. 791–794, 2011.

FISHER, J.G.; ROUT, D.; MOON, K-S.; KANG, S-J.; Structural changes in potassium sodium niobate ceramics sintered in different atmospheres, **J. Alloys. Compd.** 479, 467–472. 2009.

FISHER, J. G.; ROUT, D.; MOON, K. S.; KANG, S. J. L. High-temperature X-ray diffraction and Raman spectroscopy study of $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ ceramics sintered in oxidizing and reducing atmospheres. **Materials Chemistry and Physics**, v. 120, n. 2–3, p. 263–271, 2010.

FONTAINE, N.; VÉDRINE, H. DIRECTIVE 2000/53/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL (ELV) on end-of life vehicles. **Official Journal of the European Communities**, n. 269, p. 34–42, 2000.

GAVELÁN, R. N. B.; Estudo das propriedades estruturais, elétricas e ópticas de filmes finos de niobato de sódio e potássio (KNN), fabricados por deposição a laser pulsado (pld). **Dissertação (Mestrado)** — Universidade Federal de São Carlos, 2017.

GFAMa – Grupo de Física Aplicada em Materiais. Departamento de Física, Setor de Ciências Exatas e de Tecnologia Universidade Estadual do Centro-Oeste UNICENTRO. Estruturas Perovskita. Guarapuava, PR. Disponível em: <https://sites.unicentro.br/wp/gfama/estruturas-perovskita/>.

GOLDSCHMIDT, V. M. Die Gesetze der Krystallochemie. **Naturwissenschaften**, v. 14, n. 21, p. 477–485, 1926.

HAERTLING, G. H.; Ferroelectric ceramics: History and technology. **J. Am. Ceram. Soc.**, 82:797–818, 1999.

HENNINGS, D.F.K.; SCHREINEMACHER, B.S. SCHREINEMACHER; H.; Solid-state preparation of $BaTiO_3$ -Based dielectrics, using ultrafine raw materials, **J. Am. Ceram. Soc.** 84, 2001.

HUANG, W.; DU, X.; ISMAIL, M.; HAO, A.; WU, J.; HE, S.; QIN, N.; BAO, D. Microstructural, ferroelectric, and photoluminescent properties of (100)-oriented Sm³⁺-doped Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ thin films. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 101, p. 4645–4653, 2018.

ISHIZAWA, N. *et al.* Structural evolution of Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃ at high temperatures. **Journal of Solid State Chemistry**, Elsevier, v. 183, n. 11, p. 2731–2738, 2010.

JESUS, L. *et al.* Electric field-assisted flash sintering of CaCu₃Ti₄O¹²: Microstructure, characteristics and dielectric properties. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 682, p. 753–758, 2016.

JHA, S. *et al.* Electrical field induced texture in titania during experiments related to flash sintering. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 35, n. 1, p. 257–261, 2015.

JIANG, X.-P., *et al.*, Microstructure and Electrical Properties of Li_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃-modified (Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃ Lead-free Piezoelectric Ceramics. **Journal of Alloys and Compounds**, 2010.

JIANCHAO, C.; WEI, W.; SHI, S.; JISHUN, Y.; XINRONG, L.; PEI, Z. Phase Structure, Microstructure and Electrical Properties of K_xNa_(1-x)NbO₃ Piezoelectric Ceramics with Different K/Na Ratio. *Journal of Wuhan University of Technology*. **Mater. Sci.**, v. 34, no.2019.

JO, E. ERDEM, R. A. EICHEL, J. GLAUM, T. GRANZOW, D. DAMJANOVIC, J. RÖDEL.; Effect of Nb-donor and Fe-acceptor dopants in (Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃-BaTiO₃-(K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ lead-free piezoelectrics, **J. Appl. Phys.** 108. 2010.

JONA, F.; SHIRANE. *Ferroelectric Crystals*. [S.l]: **Pergamon Press**-New York, 1962.

JONA, F., SHIRANE, G., *Ferroelectric Crystals*. **Dover Publications**, 1993.

KARAKUSCU, A. *et al.* Defect Structure of Flash-Sintered Strontium Titanate. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 95, n. 8, p. 2531–2536, 2012.

KHORRAMI, GH. H.; KOMPANY, A.; AND ZAK, A. K.; **Funct. Mater. Lett.** 08, 2015.

KHORRAMI, G. H.; MOUSAVI, M.; DOWRAN, M. Structural and optical properties of KNN nanoparticles synthesized by a sol-gel combustion method. **Modern Physics Letters B**, v. 31, no. 15, 2017.

KIM, C. H.; PARK K. H.; YOON, Y. J., HONG, M. H.; HONG, J. O.; HUR, K. H.; **Journal of the European Ceramic Society** 28, 1213 2008

KIZAKI, Y.; NOGUCHI, Y.; MIYAYAMA M.; Defect control for low leakage current in $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ single crystals, **Appl. Phys. Lett.** 89, 2006.

KUMARI, P.; RAI, R.; SHARMA, S.; SHANDILYA, M.; TIWARI, A. State-of-the-art of lead free ferroelectrics: **A critical review. Advanced Materials Letters**, v. 6, n. 6, p. 453–484, 2015.

LEE, T.-G.; NAHM, S. Review of sintering technologies, structural characteristics, and piezoelectric properties of NKN-based lead-free ceramics. **Transactions on Electrical and Electronic materials**, 2019.

LEE, C.; PARK, H.; LEE, JU-HYUCK. Recent Structure Development of Poly(vinylidene fluoride)-Based Piezoelectric Nanogenerator for Self-Powered Sensor. **Actuators**, v. 9, issue 57, 2020.

LI, J.-F. *et al.*, (K, Na)NbO₃-Based Lead-Free Piezoceramics: Fundamental Aspects, Processing Technologies, and Remaining Challenges. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 96, n. 12, p. 3677–3696, 2013.

LI, R.; TAN, B.; ZHENG, T.; WU, J. Defect-driven conductivity behavior in lead free KNN-based ceramics. **Journal of Applied Physics**, v. 127, issue 11, mar. 2020.

LI, R.; TAN, B.; ZHENG, T.; WU, J. Defect-driven conductivity behavior in lead free KNN-based ceramics. **Journal of Applied Physics**, v. 127, issue 11, mar. 2020.

LI, J. Q.; MURTY, B.S.; MUDINEPALLI, V. R.; SONG, S. H.; Magnetolectric properties of leadfree $\text{Ni}_{0,93}\text{Co}_{0,02}\text{Mn}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4\text{-Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ multiferroic composites synthesized by spark plasma sintering. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 386:44–49, 2015.

LOPEZ-JUAREZ, R.; CASTANEDA-GUZMAN, R. AND VILLAFUERTE-CASTREJON, M. E.; **Ceram. Int.** 40, 2014.

LV, J.; HAO, H.; JIANG, X.; LIU, Z.; EMMANUEL, M.; CAO, M.; YAO, Z.; LIU, H. Defect structure evolution and electrical properties of BaTiO₃-based ferroelectric ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 103, issue 9, p. 5129-5138, may 2020.

MALIČ, B. et al. Sintering of Lead-Free Piezoelectric Sodium Potassium Niobate Ceramics. **Materials**, v. 8, p. 8117–8146, dec 2015.

MAZIATI AKMAL MAT HARTTAR*, # MOHD WARIKH ABD RASHID*, UMAR AL AMANI AZLAN. Physical and electrical properties enhancement of rare-earth doped-potassium sodium niobate (knn): a review. **Ceramics Silikat**y January 2015.

M'PEKO, J.-C.; FRANCIS, J. S.; RAJ, R. Field-assisted sintering of undoped BaTiO₃: Microstructure evolution and dielectric permittivity. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 34, n. 15, p. 3655–3660, 2014.

MOKHTARI, F.; AZIMI, B.; SALEHI, M.; HASHEMIKIA, S.; DANTI, S. Recent advances of polymer-based piezoelectric composites for biomedical applications. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 122, oct. 2021.

MOHIDDON, M. A., YADAV, K. L., Effect of Fe doping on dielectric, ferroelectric, pyroelectric properties of PLZT (8/65/35). **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 40, p. 7540-7547, 2007.

MUNEESWARAN, M.; CHOI, B., CHANG, S.; JUNG, J. Effect of Dysprosium Doping on Structural and Vibrational Properties of Lead-Free $(\text{Na}_{0.7}\text{K}_{0.3})_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ Ferroelectric Ceramics. **Ceramics International**, jul. 2017.

NABER, R. C. G.; ASADI, K.; BLOM, P. W. M.; DE LEEUW, D. M.; DE BOER, B. Organic Nonvolatile Memory Devices Based on Ferroelectricity. **Advanced Materials**, v. 22, issue 9, p. 933-945, 2010.

PANDA, P. K. Review: environmental friendly lead-free piezoelectric materials. **Journal of Materials Science**, v. 44, n. 19, p. 5049–5062, 2009.

PARIJA, B. *et al.* Diffuse phase transition, piezoelectric and optical study of $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramic. **Bulletin of Materials Science**, Springer-Verlag, v. 35, n. 2, p. 197–202, 2012.

PRIYA, S.; NAHM, S.; Lead-Free Piezoelectrics, **Springer**, New York, p. 219–229, 2012.

QUAN, N.; QUYET, N.; BAC, L.; THIET, D.; HUNG, V.; DUNG, D. Structural, ferroelectric, optical properties of A-site-modified $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.78}\text{K}_{0.22})_{0.5}\text{Ti}_{0.97}\text{Zr}_{0.03}\text{O}_3$ lead-free piezoceramics. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 77, p. 62-67, 2015.

RATANAK, L.; DEIJS, G. S.; MALMSTRÖM. The intrinsic piezoelectric properties of materials – a review with a focus on biological materials. **Royal Society of Chemistry Advances**, v. 11, p. 30657-30673, sept. 2021.

RAY, G.; SINHA, N.; BHANDARI, S.; KUMAR, B. Excellent piezo-/pyro-/ferroelectric performance of $\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06}\text{NbO}_3$ lead-free ceramic near polymorphic phase transition. **Scripta Materialia**, v. 99, p. 77–80, 2015.

RöDEL, J. *et al.* Transferring lead-free piezoelectric ceramics into application. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 35, n. 6, p. 1659 – 1681, 2015.

RöDEL, J. *et al.*, Perspective on the development of lead-free piezoceramics. Journal of the American Ceramic Society, **Blackwell Publishing Inc**, v. 92, n. 6, p. 1153–1177, 2009

RöDEL, J.; JO, W.; SEIFERT, K. T. P.; ANTON, E. M.; GRANZOW, T.; DAMJANOVIC, D.; Perspective on the development of lead-free piezoceramics, **J. Am. Ceram. Soc.** 92, 2009.

ROSA, W. S. *et al.* Processing issues and their influence in the magnetoelectric performance of (K, Na) $\text{NbO}_3/\text{Co Fe}_2\text{O}_4$ -based layered composites. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 744, p. 691–700, 2018.

ROJAC, T.; KOSEC, M.; MALIČ, B.; HOLC, J. Mechanochemical synthesis of NaNbO_3 , KNbO_3 and $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$. **Science of Sintering**, v. 37, n. 1, p. 61–67, 2005.

RUI, G.; HUANG, Y.; CHEN, X.; LI, R.; WANG, D.; MIYOSHI, T.; ZHU, L. Giant spontaneous polarization for enhanced ferroelectric properties of biaxially oriented poly(vinylidene fluoride) by mobile oriented amorphous fractions. **Journal of Materials Chemistry C**, issue 3, 2021.

SAID, S. M.; SABRI, M. F. M.; SALLEH, F. Ferroelectrics and Their Applications. **Malaysia: Elsevier**, 2017.

SAFARI, A. E. A. Piezoelectric and Acoustic Materials for Transducer **Applications**. **[S.I.]**, 2008.

SAITO, Y. *et al.* Lead-free piezoceramics. **Nature**, v. 432, n. 7013, p. 84-87, 11/04, 2004.

SHEN, C.; LIU, Q.; LIU, Q. F. Photoluminescence properties of Er^{3+} -doped $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ prepared by sol-gel synthesis. **Material Science and Engineering B**, v. 111, p. 31-35, ago. 2004.

SHOMRAT, N. *et al.* Flash sintering of potassium-niobate. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 35, n. 7, p. 2209–2213, 2015.

SILVERSTEIN, R. M., Identificação Espectroscópica de Compostos Orgânicos, 6.ed., **John Wiley & SonsLtd**, 2000.

SKIDMORE, T.; MILNE, S. Phase development during mixed-oxide processing of a $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3)_1(\text{LiTaO}_3)_x$ powder. **Journal of Materials Research**, v. 22, n. 08, p. 2265–2272, 2007.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. Espectrometria no Infravermelho. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**, p. 70–122, 2006.

TELLIER, J. *et al.* Crystal structure and phase transitions of sodium potassium niobate perovskites. *Solid State Sciences*, **Elsevier Masson SAS**, v. 11, n. 2, p. 320–324, 2009.

THONG, H.-C. *et al.* Abnormal grain growth in (K, Na) NbO_3 -based lead-free piezoceramic powders. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 102, n. 2, p. 836–844, 2019.

THONG, HAO-CHENG; ZHAO, C.; ZHOU, Z.; WU, CHAO-FENG; LIU, YI-XUAN; DU, ZONG-ZHENG; LI, JING-FENG; GONG, W.; WANG, K. Technology transfer of lead-free (K, Na) NbO_3 -based piezoelectric ceramics. **Materials today**, v. 29, p. 37-48, oct. 2019.

TRODAHL, H.J; KLEIN, N.; DAMJANOVIC, D.; SETTER, N.; LUDBROOK, B.; RYTZ, D.; KUBALL, M.; Raman spectroscopy of (K,Na)NbO₃ and (K,Na)_{1-x}LixNbO₃, **Appl. Phys. Lett.** 93. 2008.

TSUR, Y.; DUNBAR, T.D.; ANDALLC.A. R.; Crystal and defect chemistry of rare earth cations in BaTiO₃, **J. Electroceram.** 7, 25–34. (2001).

UCHINO, K.; **Ferroelectrics Devices.** [S.l.]: Marcel Dekker, Inc, 2000.

UREK, S.; DROFENIK, M.; MAKOVEC, D.; Sintering and properties of highly donor-doped barium titanate ceramics, **J. Materials. Science.** 35, 2000.

VILLAFUERTE,F.; M. E. JU´AREZ, R. L.; GONZALEZ. Ferroelectrics - **Materials Aspects. In Tech**, 2011.

WAHID, K.; POKHREL, M.; MAO, Y. Structural, photoluminescence and radioluminescence properties of Eu³⁺ doped La₂Hf₂O₇ nanoparticles. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 245, p. 89-97, 2017

WANG, K. LI, JING-FENG. (K, Na)NbO₃-based lead-free piezoceramics: Phase transition, sintering and property enhancement. *Journal of Advanced Ceramics*, v. 1, p. 24-37, 2012.

WANG, K.; Malič, B.; WU, J. Shifting the phase boundary: Potassium sodium niobate derivatives. **MRS Bulletin, Cambridge University Press**, v. 43, n. 8, p. 607–611, 2018.

WANG, X. *et al.* Large d₃₃ in (K,Na)(Nb,Ta,Sb)O₃-(Bi,Na,K)ZrO₃ lead-free ceramics. *Journal of Materials Chemistry A*, Royal Society of chemistry (RSC), v. 2, n. 12, p. 4122, 2014.

WANG, Y. *et al.* Phase transition characteristics and associated piezoelectricity of potassium-sodium niobate lead-free ceramics. *Dalton Trans.*, **Royal Society of Chemistry**, v. 44, n. 30, p. 13688-13699, 2015.

WANG, Z. *et al.* Ferroelectric properties of rare-earth oxides doped $(K_{0.4}Na_{0.6})_{0.95}Li_{0.05}(Nb_{0.95}Sb_{0.05})O_3$ lead-free piezoceramics. **Current Applied Physics**, Elsevier B.V, v. 11, n. 3 SUPPL., p. S143-S148, 2011.

WU, J.; XIAO, D.; ZHU, J. Potassium–Sodium Niobate Lead-Free Piezoelectric Materials: Past, Present, and Future of Phase Boundaries. **Chemical Reviews**, v. 115, n. 7, p. 2559–2595, 2015.

XU G.; YANG-J.; J.; CHEN Y.; KANG S.; YAN S.; MEI L.; HE, S.; LIU. Magnetodielectric effect in lead-free multiferroic $CoFe_2O_4/K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ bilayers. **Materials Letters**, 89:159–162, 2012.

YANG, D.; CHAI, Q.; WEI, L.; CHAO, X.; YANG, Z. First-principles calculations of electrical properties, structure, and phase transition of $K_{1-x}Na_xNbO_3$ solid solutions. *Physical Chemistry Chemical Physics*, issue 40, 2017.

ZANNEN, M.; DIETZE, M.; KHEMAKHEM, H.; KABADOU, A. The erbium's amphoteric behavior effects on sodium bismuth titanate properties. **Ceramics International**, v. 40, n. 8, p. 13461-13469, mai. 2014.

ZANG, J. F. WANG, H. C. CHEN, W. B. SU, C. M. WANG, P. QI, B. Q. MING, J. DU, L. M. ZHENG, S. J. ZHANG, T. R. Shrout, Perovskite $(Na_{0.5}K_{0.5})_{1-x}(LiSb)_xNb_{1-x}O_3$ lead-free piezoceramics, *Appl. Phys. Lett.* 88 2006.

ZAPATA, A. M. M. Processamento e propriedades do sistema ferroelétrico (Li,K ,Na) $(Nb,Ta)O_3$ dopado com CuO. **Dissertação (Mestrado)** — Universidade Federal de São Carlos, 2015.

ZHANG, L.X.; ERDEM, E.; REN, X.B.; EICHEL, R.A.; Reorientation of (MnTi²⁺-VO) defect dipoles in acceptor-modified BaTiO₃ single crystals: an electron paramagnetic resonance study, **Appl. Phys. Lett.** 93, 2008.

ZHANG, Q. et al. Highly efficient orange emission (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃:Sm³⁺ lead free piezoceramics. **Materials Letters, Elsevier**, v. 117, p. 283-285, 2014.

ZHU K.; CHENG F. Y.; LI, L. Q.; WANG J. F.; and F. Z. Yao. (K,Na)NbO₃-based lead-free piezoceramics: Fundamental aspects, processing technologies, and remaining challenges. **J. Am. Ceram. Soc.**, 96:3677–3696, 2013.

ZUO, R.; RÖDEL, J.; CHEN, R.; LI, L.; Sintering and electrical properties of lead-free (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ piezoelectric ceramics, **Journal of the American Ceramic Society**, 89, 2015.