



PROJETO DE GRADUAÇÃO 2

**A INFLUÊNCIA DAS CONCENTRAÇÕES
DOS ELEMENTOS CODOPANTES Co/Nb
NA ESTRUTURA E ENERGIA DE BANDA
PROIBIDA DO BaTiO₃ EM PÓ**

Rodrigo Nunes de Souza

Brasília, Maio de 2022

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
Faculdade de Tecnologia
Departamento de Engenharia Mecânica

PROJETO DE GRADUAÇÃO 2

**A INFLUÊNCIA DAS CONCENTRAÇÕES
DOS ELEMENTOS CODOPANTES Co/Nb
NA ESTRUTURA E ENERGIA DE BANDA
PROIBIDA DO BaTiO₃ EM PÓ**

Rodrigo Nunes de Souza

*Projeto de Graduação 2 submetido ao Departamento de Engenharia
Mecânica como requisito parcial para obtenção
do grau de Engenheiro Mecânico*

Banca Examinadora

Prof. Dr. Alysson Martins Almeida Silva, FT/UnB

Orientador

Prof. Dr. André von Borries Lopes, FT/UnB

Examinador Interno

Prof. Dr. Adriano Fabro Todorovic, FT/UnB

Examinador interno

FICHA CATALOGRÁFICA

NUNES, RODRIGO

A INFLUÊNCIA DAS CONCENTRAÇÕES DOS ELEMENTOS CODOPANTES Co/Nb NA ESTRUTURA E ENERGIA DE BANDA PROIBIDA DO BaTiO₃ EM PÓ [Distrito Federal] 2022.

xvi, 76 p., 210 x 297 mm (ENM/FT/UnB, Engenheiro, Engenharia Mecânica, 2022).

Projeto de Graduação 2 - Universidade de Brasília, Faculdade de Tecnologia.

Departamento de Engenharia Mecânica

1. Engenharia de band gap

2. Perovskita

3. Sol-gel

4. Energia solar

I. Martins, Alysson, orient.

II. Título (série)

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

NUNES, R. (2022). *A INFLUÊNCIA DAS CONCENTRAÇÕES DOS ELEMENTOS CODOPANTES Co/Nb NA ESTRUTURA E ENERGIA DE BANDA PROIBIDA DO BaTiO₃ EM PÓ*. Projeto de Graduação 2, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 76 p.

CESSÃO DE DIREITOS

AUTOR: Rodrigo Nunes de Souza

TÍTULO: A INFLUÊNCIA DAS CONCENTRAÇÕES DOS ELEMENTOS CODOPANTES Co/Nb NA ESTRUTURA E ENERGIA DE BANDA PROIBIDA DO BaTiO₃ EM PÓ .

GRAU: Engenheiro Mecânico ANO: 2022

É concedida à Universidade de Brasília permissão para reproduzir cópias deste Projeto Final de Graduação e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte desse Projeto Final de Graduação pode ser reproduzida sem autorização por escrito do autor.

Rodrigo Nunes de Souza

Depto. de Engenharia Mecânica (ENM) - FT

Universidade de Brasília (UnB)

Campus Darcy Ribeiro

CEP 70919-970 - Brasília - DF - Brasil

Dedicatória

Dedico este trabalho à minha mãe, Carolina, e minha vó, Nanci.

Rodrigo Nunes de Souza

Agradecimentos

Primeiramente, gostaria de agradecer à minha mãe, Carolina, e minha vó, Nanci, por terem me proporcionado todas as condições necessárias para chegar até aqui. Não há palavras de gratidão o suficiente para começar a descrever.

Também agradeço aos meus caros amigos, André, Izael, Lucas, Rômulo, em especial, que estiveram diariamente acompanhando minha evolução, e todos os meus amigos que estiveram de perto nessa jornada, me auxiliando e me motivando sempre que fosse necessário. Agradeço à Isadora por todo companheirismo, paciência e amor ao longo desse trabalho.

Agradeço à Universidade de Brasília, por todas as oportunidades de me aprimorar e evoluir, com constantes desafios e recompensas. Agradeço também ao meu orientador e amigo, prof. Alysson Martins, por ter acreditado no meu potencial e ter me proporcionado espaço e recursos para alcançar os meus sonhos. Sem ele, esse trabalho também não seria possível.

Agradeço também aos prof. André Lopes, por avidamente me auxiliar e orientar a aperfeiçoar o meu trabalho, e ao prof. Adriano Fabro, por me incentivar a aprofundar meus conhecimentos. Por fim, gostaria de agradecer à companhia de Yang, Mia, Simba e Biah, meus queridos gatos.

Rodrigo Nunes de Souza

RESUMO

No presente trabalho, amostras da perovskita BaTiO_3 foram produzidas e codopadas com nióbio e cobalto pelo método de síntese via sol-gel. As propriedades do material produzido foram caracterizadas pelas técnicas de difração de raios-X, espectroscopia por dispersão de energia, microscopia eletrônica de varredura, transformada de Fourier no espectro infravermelho, espectroscopia Raman e espectroscopia ultravioleta-visível. A técnica de DRX confirmou apenas 3 das 6 amostras com dopagem efetiva, das quais, a amostra BTCN-1505 (0,15 mol% de Co e 0,05 mol% de Nb) apresentou menor energia de banda proibida, cerca de 1,88 eV, que é um valor consideravelmente abaixo do comumente encontrado na literatura, de cerca de 3,2 eV, além de apresentar titanato na fase ortorrômbica, em decorrência do excesso de cobalto. Ademais, algumas outras fases foram identificadas, tanto no DRX quanto pelo auxílio das demais técnicas, e a estabilidade da fase tetragonal é discutida em relação à concentração de Nb e Co. Estruturas cristalográficas foram geradas partindo-se do refinamento de Rietveld das amostras, em seguida, realizou-se simulações *ab initio* da estrutura de bandas e densidade de estados das amostras de titanato puro, 0,03 mol% de Co e 0,15 mol% de Nb, 0,15 mol% de Co e 0,05 mol% de Nb, como comparação entre dados simulados e dados experimentais.

ABSTRACT

In the present work we produced niobium and cobalt codoped BaTiO_3 perovskite via sol-gel synthesis route. Material properties were investigated by characterization techniques such as X-ray diffraction, energy dispersion spectroscopy, scanning electron microscopy, Fourier transform on infrared spectroscopy, Raman spectroscopy and ultraviolet-visible spectroscopy. XRD technique confirmed that only 3 out of 6 samples were in fact codoped, and the sample BTCN-1505 (0,15 mol% of Co AND 0,05 mol% of Nb) showed the narrowest band gap at 1.88 eV, which corresponds to a value significantly lower than the previous found on literature, about 3.2 eV, the sample also presented orthorhombic phase stabilization due to excess of Co atoms. Nonetheless, secondary phases and other phases were identified by XRD and auxiliary techniques such as SEM and FTIR, also the stability of tetragonal barium titanate under codoped conditions are evaluated. Crystallography Information Files were generated from Rietveld refinement output for band structure and density of states simulation using *ab initio* methods for pure sample, as well as samples containing 0,03 mol% of Co and 0,15 mol% of Nb, 0,15 mol% of Co and 0,05 mol% of Nb for comparison between experimentally observed properties such as band gap energy and the simulated ones.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	IMPORTÂNCIA E HISTÓRICO	1
1.2	MOTIVAÇÃO	1
1.3	OBJETIVO	3
1.4	ESTRUTURAÇÃO DO TRABALHO	3
2	INTRODUÇÃO TEÓRICA	5
2.1	DEFINIÇÃO DA REDE CRISTALINA	5
2.2	A ESTRUTURA ATÔMICA DA PEROVSKITA	7
2.3	ESTRUTURA DE BANDAS DE ENERGIA	8
2.3.1	ASPECTOS GERAIS	8
2.3.2	A EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER	9
2.3.3	TEOREMA DE BLOCH, FÔNONS E ESTRUTURA DE BANDAS	10
2.3.4	CONSEQUÊNCIAS NOTÓRIAS DA ESTRUTURA DE BANDAS	15
2.3.5	REDE RECÍPROCA, DENSIDADE DE ESTADOS E ENERGIA DE FERMI	16
2.3.6	O EFEITO FERROELÉTRICO	18
3	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PEROVSKITAS	19
3.1	SÍNTESE DO TITANATO DE BÁRIO	19
3.1.1	EPITAXIA POR FEIXES MOLECULARES	19
3.1.2	BIOSÍNTESE DO TITANATO DE BÁRIO	20
3.1.3	MÉTODO SOL-GEL	21
3.1.4	DEPOSIÇÃO EM FILMES FINOS	23
3.1.5	CODOPAGEM DE ESTRUTURAS	23
3.2	CARACTERIZAÇÃO DE PEROVSKITAS	25
3.2.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	25
3.2.2	TRANSFORMADA DE FOURIER NO INFRAVERMELHO (FTIR)	27
3.2.3	ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISÍVEL (UV-Vis)	28
3.2.4	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	31
3.2.5	ESPECTROSCOPIA RAMAN	31
4	APLICAÇÕES ENERGÉTICAS	33
4.1	<i>Energy Harvesting</i>	33
4.1.1	PEROVSKITAS PIEZOELÉTRICAS	33
4.1.2	PEROVSKITAS PIROELÉTRICAS	33
4.2	ENERGIA FOTOVOLTAICA	34
4.3	MECANISMOS DE AUMENTO DE EFICIÊNCIA	34

5	METODOLOGIA DE TRABALHO	37
5.1	MATERIAIS E EQUIPAMENTOS	37
5.2	SÍNTESE	38
5.2.1	CODOPAGEM	39
5.2.2	PRÉ-PROCESSAMENTO E TRATAMENTO TÉRMICO	40
5.3	CARACTERIZAÇÃO E PARÂMETROS	40
5.3.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	41
5.3.2	ESPECTROSCOPIA UV-VIS	41
5.3.3	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E ESPECTROSCOPIA POR DISPERSÃO DE ENERGIA	42
5.3.4	TRANSFORMADA DE FOURIER NO INFRAVERMELHO	42
5.3.5	ESPECTROSCOPIA RAMAN	42
5.4	PROCESSAMENTO E ANÁLISE	43
6	RESULTADOS E ANÁLISES	44
6.1	ESPECTROSCOPIA POR DISPERSÃO DE ENERGIA	44
6.2	TRANSFORMADA DE FOURIER NO INFRAVERMELHO/REFLEXÃO TOTAL ATENUADA	46
6.3	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	47
6.4	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	52
6.5	ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISÍVEL	57
6.6	ESPECTROSCOPIA RAMAN	62
6.7	SIMULAÇÕES <i>Ab Initio</i>	63
7	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	68
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	70

LISTA DE FIGURAS

1.1	Matriz energética mundial em 2021.....	2
1.2	Matriz energética brasileira em 2021.	2
1.3	Matriz elétrica brasileira em 2021.	3
2.1	Redes de <i>Bravais</i> bidimensionais.....	6
2.2	Vistas em rotação de $\frac{\pi}{2}$ do titanato de bário.	7
2.3	Poço potencial para um elétron confinado.	10
2.4	Poços potenciais finitos para um elétron imerso numa rede cristalina unidimensional	11
2.5	Modelagem clássica de átomos em rede cristalina 1-D.	13
2.6	Rede diatômica 1-D.	14
3.1	Esquemática de um reator MBE	20
3.2	Titanato de bário dopado com nióbio.	24
3.3	Esquema simplificado do funcionamento de um difratômetro de raios-X	26
3.4	Esquema simplificado do funcionamento de um difratômetro de raios-X	27
3.5	Esquema de funcionamento básico de um UV-Vis	28
3.6	Simplificação de um microscópio eletrônico de varredura.	32
3.7	Simplificação de um espectrômetro Raman com microscópio acoplado.....	32
4.1	Irradiância espectral solar em função do comprimento de onda e da energia média dos fótons emitidos pelo Sol	36
6.1	Espectroscopia por dispersão de energia das amostras produzidas.	45
6.2	Reflexão total atenuada de todas as amostras fabricadas.....	46
6.3	MEV com ampliação de 700x de todas as amostras.	49
6.4	MEV com ampliação de 4500x das amostras produzidas.....	50
6.5	MEV com ampliação de 50000x das amostras produzidas.	51
6.6	Difração de raios-X das amostras produzidas. As fases estão identificadas pelos símbolos na legenda.....	52
6.7	Diagrama com ampliação na região que contém os picos característicos de diferentes fases do titanato de bário.	53
6.8	Amostras em pó produzidas. Da esquerda para a direita, BT-700, BTCN-003002, BTCN-00310, BTCN-00315, BTCN-1505, BTCN-1510, BTCN-1515.....	54
6.9	MEV com ampliação de 50000x das amostras produzidas.	56
6.10	Espectro de absorvância das amostras produzidas.....	58
6.11	Tauc plot de transição direta das amostras produzidas.	59
6.12	Tauc plot de transição indireta para as amostras que apresentaram esse tipo de transição: BT-700 e BTCN-00310.....	61
6.13	Espectroscopia Raman das amostras fabricadas.	62

6.14	Primeira zona de Brillouin para cristalito tetragonal de corpo centrado.....	64
6.15	Primeira zona de Brillouin para cristalito ortorrômbico tipo 2.	64
6.16	Estrutura de bandas simulada para as amostras BT-700, BTCN-00315 e BTCN-1510.....	65
6.17	Densidade de estados para as amostras BT-700, BTCN-00315 e BTCN-1510.....	66

LISTA DE TABELAS

3.1	Principais bandas de absorção do titanato de bário	28
4.1	Comparação entre alguns tipos de células fotovoltaicas e suas eficiências	34
5.1	Tabela de reagentes e insumos utilizados na síntese do BaTiO ₃	37
5.2	Equipamentos para síntese e caracterização do BaTiO ₃	37
5.3	Tabela de vidraria e equipamentos correlatos para síntese do BaTiO ₃ via sol-gel. ..	38
5.4	Reagentes, concentrações e proporções molares utilizadas na síntese do BaTiO ₃ . ..	39
5.5	Tabela de designação de cada amostra. O percentual refere-se ao peso molecular de cada precursor.	40
6.1	Tabela com informações sobre as fases principais em cada amostra.	55
6.2	Tabela de energias de banda proibida, de transições direta e indireta, para todas as amostras sintetizadas.	60
6.3	Comparação entre energias de banda proibida teórica e experimental, e energia de Fermi de cada amostra.....	67

LISTA DE SÍMBOLOS

SÍMBOLOS LATINOS

r	Posição genérica de um átomo na rede cristalina.
r_n	Posição de um átomo numa rede cristalina 1-D.
r'	Posição específica de um átomo na rede cristalina.
a	Parâmetro de rede.
a_i	Vetores da base de um retículo cristalino.
\hat{a}	Versor da posição atômica.
T	Vetor de translação entre pontos.
T	Grau de cristalinidade/Transmitância.
A	Área abaixo dos picos cristalinos numa difratometria.
$A(\lambda)$	Absorbância de uma amostra em função do comprimento de onda.
C	Área integrada dos picos cristalinos numa difratometria.
E	Energia total do sistema.
E_f	Energia de Fermi.
G	Conjunto de vetores da primeira zona de Brillouin.
$U(\mathbf{x})$	Função potencial externo.
u_n	Função deslocamento da n -ésima partícula numa rede 1-D.
x	Variável posição.
x_n	Vetor posição do n -ésimo átomo numa rede cristalina.
t	Variável tempo.
p	Momento de uma determinada partícula.
m, M	Massa de uma determinada partícula.
m	Índice caracterizador da natureza da transição. eletrônica.
$n(\mathbf{r})$	Densidade do número de elétrons;
\hbar	Constante reduzida de Planck.
h	Constante de Planck
e	Número de Euler.
i	Unidade imaginária.
k	Número de onda associada à partícula.
K	Fator de forma.
H	Hamiltoniano do sistema avaliado.
C_j	Constante de integração
v	Velocidade da partícula incidente.
$FWHM$	Valor de largura a meia altura numa difratometria de raios-X.
E_g	Energia de banda proibida.
c	Velocidade da luz.

E_g^{ASF}	Energia de banda proibida pelo método ASF.
E_g^{DASF}	Energia de banda proibida pelo método DASF.
R_∞	Reflectância difusa de uma amostra infinitamente espessa.
R	Reflectância de uma amostra de espessura finita.
$\frac{K}{S}$	Função de Kubelka-Munk.
z	Espessura da amostra.
d_{hkl}	Distância entre planos atômicos.
d	Comprimento médio de cristalito.

SÍMBOLOS GREGOS

Ψ	Função de onda tridimensional dependente do tempo.
ψ	Função de onda independente do tempo.
$\alpha(\lambda)$	Coefficiente de absorvância de uma determinada amostra.
τ, Γ	Funções auxiliar para separação de variáveis.
∇^2	Operador Laplaciano.
Δ	Operador variação.
λ	Comprimento de onda da radiação incidente.
λ_g	Comprimento de onda relativo à banda proibida.
λ_m	Constante de mola para modelagem de oscilador harmônico.
$\Omega(\mathbf{E})$	Função densidade de estados de um sistema.
ω_\pm	Frequências superior e inferior de ressonância da rede cristalina.
θ	Ângulo de incidência da radiação na superfície da amostra.

1 INTRODUÇÃO

1.1 IMPORTÂNCIA E HISTÓRICO

Perovskitas são uma classe de materiais cuja descoberta data do século XIX. Contudo, ao se descobrir a capacidade desse tipo de material de produzir certos fenômenos, como a indução de uma corrente elétrica ao serem deformados, sua aplicação passou a ser amplamente estudada. A perovskita titanato de bário (BaTiO_3), em particular, teve seus primórdios marcado pela utilização como cristal transdutor em equipamentos de SONAR pelo exército estadunidense durante a década de 50, como elucidada Ertu (2013) em seu trabalho sobre histórico e aplicações do titanato de bário. Ainda de acordo com Ertu (2013), outra aplicação posterior foi a manufatura de capacitores eletrolíticos, agindo como isolante de terminais, devido à sua elevada constante dielétrica, como o autor elucidada.

Eventualmente, com a crescente busca por fontes de energia renovável, percebeu-se que esse tipo de material poderia, de fato, ser utilizado como matéria prima para placas solares. Inicialmente descoberto por Brody (1975), o efeito fotoelétrico demonstrado pela perovskita BaTiO_3 mostrou-se versátil, uma vez que a estrutura de bandas deste material pode ser modificada através de mecanismos de dopagem e codopagem.

Uma outra vantagem importante acerca da utilização do titanato de bário como matéria prima de células fotovoltaicas, diz respeito à ausência de subprodutos tóxicos, gerados pela degradação do material durante a degradação, como é abordado no trabalho de Cahyono et al. (2021). Perovskitas de haleto orgânico-inorgânico apresentam, também, bom potencial para conversão eficiente de energia solar, contudo o maior desafio que esse tipo de material sofre é com relação à estabilidade térmica, visto que calor contribui para a degradação da estrutura, como aponta o trabalho dos pesquisadores Wang et al. (2019). Nesse aspecto, o titanato de bário apresenta maior estabilidade térmica do que perovskitas de haleto orgânico-inorgânico convencionais.

1.2 MOTIVAÇÃO

A matriz energética mundial, em 2021, de acordo com dados da Empresa de Pesquisa Energética (2021), uma estatal também conhecida pela sigla EPE e vinculada ao Ministério de Minas e Energia, foi constituída de diversas fontes, tanto de natureza renovável quanto não renovável, conforme a Figura 1.1.

As fontes de energia não renováveis apresentaram mais de 80% da matriz energética mundial, o que levanta preocupações acerca das emissões de produtos da queima de combustíveis fósseis. Por outro lado, a matriz energética brasileira no ano de 2021, disponibilizada pela Figura 1.2

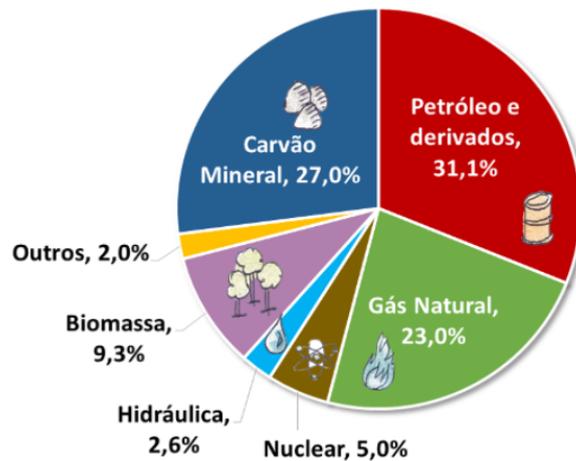


Figura 1.1: Matriz energética mundial em 2021. Figura disponível em Energética (2021).

conforme dados publicados no portal da EPE, foi composta por 58,3% de energia providas de fontes não renováveis, um valor consideravelmente menor do que a média global.

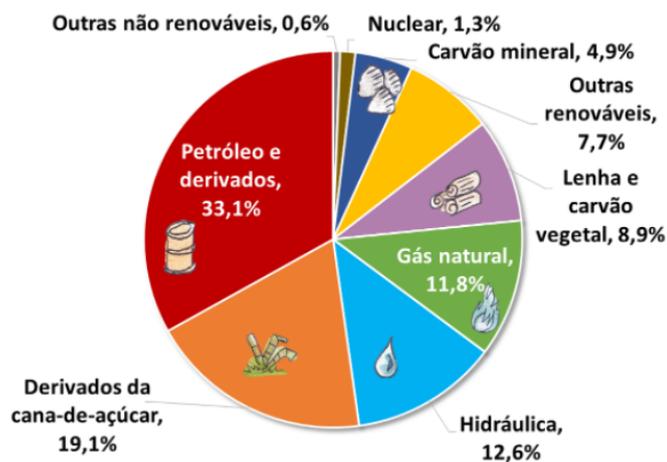


Figura 1.2: Matriz energética brasileira em 2021. Figura disponível em Energética (2021).

Entretanto, apesar de a matriz energética ser composta de apenas 12,6% de energia hidráulica, cerca de 65,2% da matriz elétrica brasileira é composta por energia proveniente de hidroelétricas, como mostra a Figura 1.3.

Ao avaliar o trabalho de Ciela, Gruca-Rokosz e Bartoszek (2022), é possível compreender que as regiões represadas e alagadas para a construção de hidroelétricas podem, com o passar do tempo, acumular grande quantidade de matéria orgânica no fundo da represa, o que pode representar um risco ecológico no sentido de proliferação de microrganismos decompositores e a liberação de gases como metano e dióxido de carbono, como consequência do metabolismo desses microrganismos.

Assim, a energia proveniente de hidroelétricas possui um grande custo ambiental atrelado, não somente pela perda de espécies e vegetações com o alagamento da área a ser represada, como

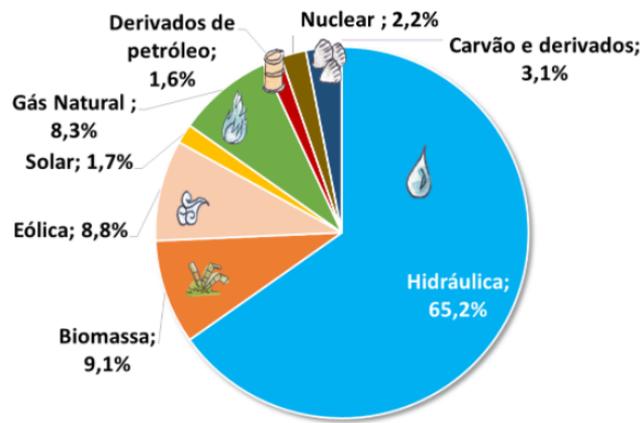


Figura 1.3: Matriz elétrica brasileira em 2021. Figura disponível em Energética (2021).

também pela liberação de gases do efeito estufa. Seria do interesse do Brasil, enquanto país em desenvolvimento, investir em fontes de energia renováveis com menores impactos para o ambiente, como é o caso das energias eólica e solar. É verdade que essas maneiras de converter energia também possuem seus próprios desafios ecológicos atrelados à tecnologia, mas a tendência é que se produza tecnologia mais barata, mais eficiente e menos prejudicial para o meio com o passar do tempo.

Sob essa ótica, o presente trabalho inspira-se na incessante busca por melhorias nas tecnologias de conversão de energia, mais especificamente na energia solar, de forma que o trabalho aqui desenvolvido busca apresentar um possível material candidato à célula fotovoltaica com potencial de eficiência notavelmente superior à tecnologia disponível no mercado atualmente. Os resultados obtidos serão discutidos a fim de avaliar a viabilidade do material fabricado.

1.3 OBJETIVO

O presente trabalho visa avaliar a influência dos elementos codopantes nióbio (Nb) e cobalto (Co) na geometria da estrutura da perovskita $BaTiO_3$, sintetizada via sol-gel, bem como a influência na estrutura de banda e energia de *band gap* neste material.

1.4 ESTRUTURAÇÃO DO TRABALHO

O presente trabalho está estruturado numa sequência lógica, de tal forma que após a introdução, no Capítulo 1, apresenta-se no Capítulo 2 uma breve contextualização dos fundamentos teóricos por trás dos fenômenos mais relevantes para este trabalho, como por exemplo: definição de perovskita e rede cristalina, demonstração intuitiva da estrutura de bandas de energia, bem como a visualização de potenciais periódicos e suas consequências num arranjo atômico ordenado, além de conceitos como densidade de estados e rede recíproca.

Em seguida, no Capítulo 3, realiza-se uma discussão sobre métodos notórios de síntese e caracterização do titanato de bário codopado, pelo menos no que concerne ao tema debatido.

Posteriormente, no Capítulo 4 apresenta-se uma introdução sobre alguns métodos de *energy harvesting*, como através da utilização de materiais piroelétricos e piezoelétricos. Nesta parte do trabalho, dá-se ênfase à energia fotovoltaica, apresentando-se alguns dados relevantes.

Adiante, no Capítulo 5 são apresentadas as metodologias síntese, preparo de amostras e caracterização do material produzido.

Ademais, no Capítulo 6, são apresentados os resultados das análises de caracterização descritos no Capítulo 5. Algumas elucidações fenomenológicas são fornecidas como forma de embasar o comportamento das propriedades e características observadas.

Então, no Capítulo 7 apresentam-se as conclusões depreendidas do exposto, bem como as perspectivas para as próximas etapas deste trabalho, com o intuito de aprimorar a tecnologia aqui apresentada.

2 INTRODUÇÃO TEÓRICA

2.1 DEFINIÇÃO DA REDE CRISTALINA

A compreensão das propriedades dos materiais, em particular, de material com propriedades ferroelétricas, como o titanato de bário, depende de uma correta interpretação de sua estrutura cristalina. De fato, deve-se estipular uma convenção para abordar matematicamente conceitos relativos à periodicidade, à geometria e à composição de um determinado cristal, bem como as teorias físicas que se aplicam ao presente caso.

Ora, com o intuito de descrever a estrutura do BaTiO_3 , propõe-se, inicialmente, uma definição de rede cristalina genérica, de acordo com o descrito por Kittel (2004) em sua obra "Introdução à Física do Estado Sólido":

"Um cristal ideal é construído pela repetição infinita de estruturas espaciais unitárias, no espaço. Nos cristais mais simples, a unidade estrutural é apenas um átomo, como nos metais cobre, prata, ouro, ferro, alumínio, e os metais alcalinos. Entretanto, a menor unidade estrutural pode ser composta por vários átomos ou moléculas."

De posse desta constatação, pode-se abstrair uma rede cristalina, algebricamente, para que adiante seja possível compreender as consequências do arranjo ordenado de átomos.

Uma rede cristalina é formada por três vetores de base, \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 e \mathbf{a}_3 , de sorte que o arranjo atômico aparenta ser o mesmo, independentemente se o observador está posicionado em um ponto qualquer \mathbf{r} , ou em um ponto específico, dado pela Equação (2.1):

$$\mathbf{r}' = \mathbf{r} + u_1\mathbf{a}_1 + u_2\mathbf{a}_2 + u_3\mathbf{a}_3, \quad (2.1)$$

onde $u_1, u_2, u_3 \in \mathbb{Z}$. O conjunto de pontos \mathbf{r}' definidos pela Equação (2.1), para todo u_1, u_2 , e u_3 , é a definição algébrica de uma rede cristalina.

Kittel (2004) vai adiante e afirma que a definição de uma rede cristalina é meramente uma abstração matemática, e na realidade, um cristalino é formado quando uma base de átomos é anexada, identicamente, a todos os pontos do cristalino. Os vetores \mathbf{a}_i , $i = 1, 2, 3$, e o retículo, são ditos vetores translacionais primitivos se, dados dois pontos, \mathbf{r} e \mathbf{r}' , a equação (2.1) for satisfeita, dada uma escolha adequada de inteiros u_i . É possível afirmar que não há unidade estrutural com volume menor do que aquela formada pelos vetores primitivos. De fato, este volume pode ser denominado célula primitiva.

Todas as bases de um retículo cristalino são idênticas em composição atômica, e podem ser constituídas de um ou mais átomos. A posição do centro de um átomo j em relação a um ponto do retículo é expressa por

$$\mathbf{r}_j = x_i \mathbf{a}_1 + y_j \mathbf{a}_2 + z_k \mathbf{a}_3. \quad (2.2)$$

Como consequência de (2.1), diz-se que dois pontos quaisquer, \mathbf{r} e \mathbf{r}' , em uma rede cristalina, estão conectados por uma translação da forma

$$\mathbf{T} = u_1 \mathbf{a}_1 + u_2 \mathbf{a}_2 + u_3 \mathbf{a}_3. \quad (2.3)$$

Normalmente, as redes cristalinas são classificadas de acordo com a simetria do retículo, dada uma certa rotação em torno da origem. Redes primitivas, além de possuírem o menor volume possível, também permanecem invariantes quando rotacionadas. Em duas dimensões, existem 5 redes primitivas, conforme ilustra a Figura 2.1, as quais são denominadas redes de Bravais. Por outro lado, existem 14 redes de Bravais em três dimensões, porém, as mais utilizadas ao longo deste trabalho serão aquelas recorrentes ao titanato de bário.

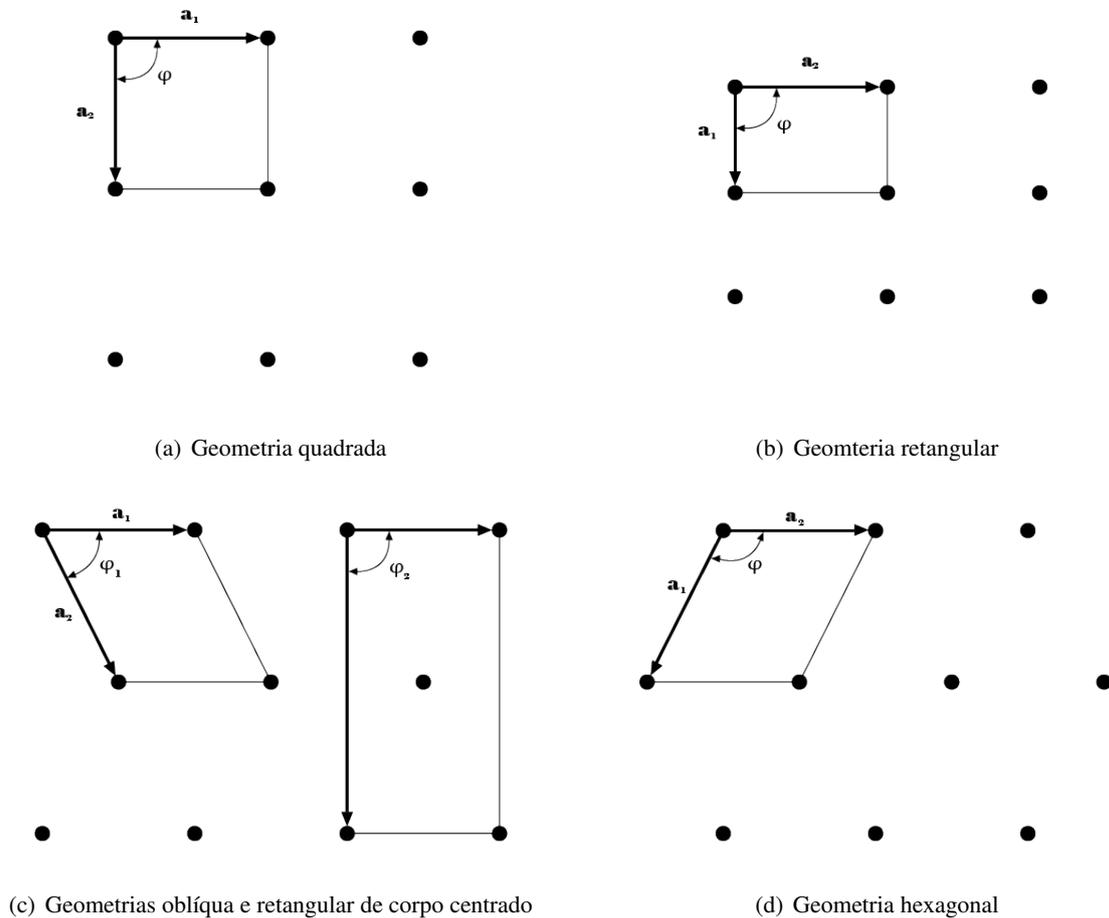


Figura 2.1: Redes de *Bravais* bidimensionais.

2.2 A ESTRUTURA ATÔMICA DA PEROVSKITA

Para caracterizar a estrutura do BaTiO_3 , deve-se primeiramente definir uma perovskita. De forma geral, perovskitas são materiais cerâmicos, cujo arranjo mais simples é da forma ABX_3 . Essa classe de cerâmicas pode se organizar, fundamentalmente, em cinco geometrias primitivas, conforme explicitado pela Figura 2.1.

As estruturas de perovskita podem variar conforme a composição química, condições de temperatura, pressão, presença e intensidade de campos externos, dentre outros fatores Harizanov A. Harizanova (2003). Certamente, existe uma infinidade de perovskitas, de maneira que cada uma apresenta peculiaridades estruturais. Por exemplo, para o caso de perovskitas como o titanato de bário, a geometria tetragonal apresenta uma irregularidade com relação à posição do átomo central B , no caso, o titânio, permitindo que duas posições diferentes desse átomo estabilizem o cristal, de acordo com o proposto por Megaw (1952). Esse desvio central pode ser visualizada com auxílio da Figura 2.2, gerada através do *software* de visualização VESTA, alimentado com o arquivo 157756.CIF (titanato de bário tetragonal), fornecida pelo banco de dados *Crystallographic Open Database* (COD). As esferas representam os raios atômicos de cada um dos elementos.

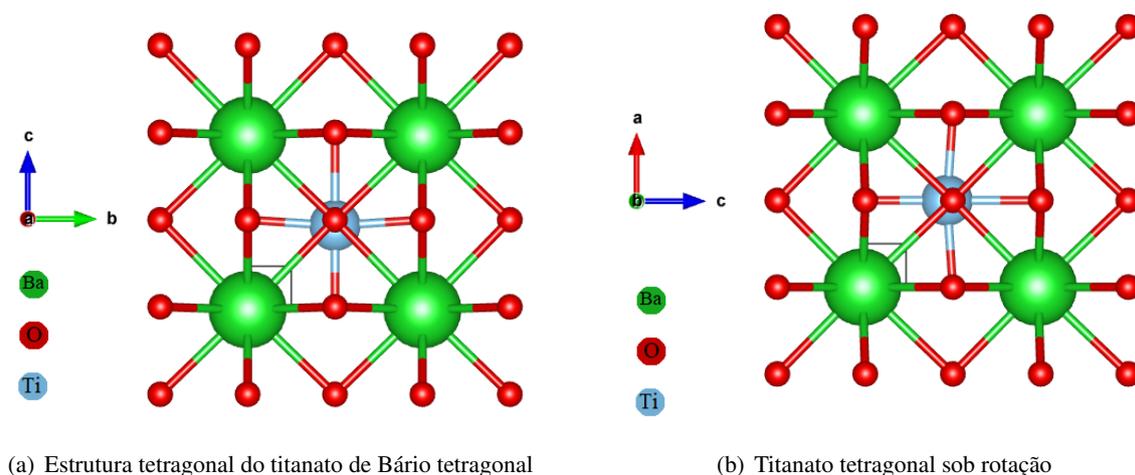


Figura 2.2: Vistas em rotação de $\frac{\pi}{2}$ do titanato de bário.

Este fenômeno acaba por gerar um momento dipolar elétrico não nulo no cristalito, fazendo com que o material permaneça eletricamente polarizado, mesmo na ausência de campos elétricos externos.

Esse é apenas um exemplo de uma propriedade macroscópica resultante de particularidades dos átomos e suas interações num cristalino. Mais adiante, serão discutidas outras propriedades relevantes para o estudo da perovskita BaTiO_3 , e suas aplicações em conversão de energia. Para melhor entender o comportamento deste material, é de bom tom que se aborde como as entidades atômicas e subatômicas interagem para a criação de uma estrutura definida, bem como as

consequências destas interações, tornando possível compreender a influência de codopantes na estrutura do BaTiO₃.

2.3 ESTRUTURA DE BANDAS DE ENERGIA

2.3.1 Aspectos Gerais

A grande questão sobre a teoria dos orbitais, em detrimento do átomo de Bohr, é a precisão com que se explica o comportamento físico de átomos com mais de um elétron ou para átomos ligantes, conforme sugerem Weinhold e Landis (2005). O modelo de Bohr falha em explicar certas interações necessárias para a existência da matéria como a conhecemos, todavia, a Teoria dos Orbitais Moleculares (TOM) foi consideravelmente mais precisa e abrangente nesse quesito. Um dos pontos importantes da formulação do TOM reside na explicação de como ocorre a ligação covalente.

Por exemplo, numa molécula de metano (CH₄), que possui um átomo de carbono ligado a quatro átomos de hidrogênio, ocorre um fenômeno conhecido como a hibridização do orbital *s* do hidrogênio, com o orbital *p*⁴ do carbono, dando origem a quatro ligações simples, do tipo sigma (orbitais frontalmente emparelhados), segundo Atkins, Jones e Laverman (2018). Essa hibridização pode ser compreendida como a coalescência de dois orbitais, gerando o novo orbital híbrido *sp*³. Nesse cenário, os elétrons que estão no orbital hibridizado fazem parte de ambos os sistemas atômicos, mantendo assim uma estabilidade mútua, que faz com que permaneçam ligados.

De fato, quando dois átomos realizam ligações covalentes, é de se esperar que ocorra a junção de dois orbitais. Agora é interessante, também, avaliar o que ocorre quando vários átomos se ligam, formando, por exemplo, um sólido amorfo ou uma rede cristalina. Nessa situação, observa-se a interação de um ou mais átomos diferentes, acarretando em diferentes tipos de interação entre orbitais.

Contudo, ao avaliarmos o comportamento de apenas um cristalito, percebemos que o orbital da camada mais externa de cada um dos átomos, nomeada camada de valência, interagirá com as demais. Consequentemente, formam-se grandes orbitais conjuntos, chamados bandas de energia (banda de valência, para o caso específico da banda mais externa), com diversos níveis energéticos permitidos para os elétrons ocupantes, que anteriormente eram proibidos, ou seja, se antes o átomo isolado era um sistema quantizado, a junção de vários átomos em um sólido gera um sistema *quasi* contínuo, uma vez que a energia passa de múltiplos inteiros para um intervalo contínuo, conforme averigua McCaw (2020).

Os elétrons passam a poder ocupar um volume probabilístico maior do que antes, porém, ao adquirirem mais energia do que o comportado pela banda de valência, tornam-se excitados e saltam para a camada de condução. Essa camada é responsável pelo tráfego de elétrons livres, que

pode ou não ser ordenado. O intervalo de energia o qual não podem existir elétrons denomina-se energia banda proibida, ou energia de *band gap*, que corresponde à variação de energia necessária para que essa transição ocorra.

Quanto maior a energia necessária para que um elétron salte entre bandas, maior é a resistência do material a transições eletrônicas desse tipo, e normalmente, diz-se também que maior é a impedância do material, conforme observado por Tiwari et al. (2018). Sendo assim, analogamente, quanto menor a energia de banda proibida, mais facilmente os elétrons saltarão entre bandas, o que reduz a impedância do material. Cerâmicas isolantes, como o titanato de bário, possuem alta energia de banda proibida, como elucidada Lawrence et al. (2012), enquanto materiais condutores possuem uma ínfima energia de banda proibida, conforme será discutido adiante.

2.3.2 A Equação de Schrödinger

A Equação de Schrödinger pode ser compreendida como a equivalente quântica da Segunda Lei de Newton, conforme aponta a obra de Nussenzveig (2014), uma vez que ambas equações têm a finalidade de detalhar o estado físico de um determinado sistema, sob o ponto de vista da Dinâmica. Entretanto, distâncias ínfimas restringem a aplicabilidade da hipótese do meio *continuum*, daí a necessidade de estudar as distribuições probabilísticas associadas aos fenômenos quânticos, conforme é abordado exaustivamente por Landau e Lifshitz (1977) em seu célebre livro.

Existem duas formas fundamentais da referida equação, uma delas sendo dependente do tempo, conforme a Equação (2.4) exemplifica, para uma situação unidimensional. Analogamente, pode-se escrever esta equação como invariante no tempo. No caso da abordagem de átomos ligantes num cristalito, é mais conveniente adotar a forma atemporal (independente da variável tempo), em consonância com a teoria de Kohn e Rostoker (1954), conforme a Equação (2.5),

$$\frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi(\mathbf{x}, t) + U(\mathbf{x})\Psi(\mathbf{x}, t) = E\Psi(\mathbf{x}, t); \quad (2.4)$$

$$\frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\mathbf{x}) + U(\mathbf{x})\psi(\mathbf{x}) = E\psi(\mathbf{x}), \quad (2.5)$$

em que o termo $\frac{-\hbar^2}{2m}$ refere-se à energia cinética da partícula, de modo que m representa a massa da partícula avaliada, e \hbar é a constante de Planck reduzida; $U(\mathbf{x})$ representa um potencial atuante sobre a partícula, E é a energia total do sistema e, por fim, a função de onda $\Psi(\mathbf{x}, t)$ determina a função de densidade de probabilidade associada à posição no espaço tridimensional \mathbf{x} da referida partícula. A função de onda na Equação (2.4) pode ser determinada tomando-se uma separação de variáveis, se e somente se, o Hamiltoniano não for uma função explicitamente dependente do tempo. Neste caso, temos, conforme sugere o livro de Sakurai e Napolitano (1977):

$$\Psi(\mathbf{x}, t) = \psi(\mathbf{x})\tau(t). \quad (2.6)$$

As soluções da Equação (2.5) podem ser obtidas através de hipóteses relacionadas à natureza do potencial $U(\mathbf{x})$, por exemplo, ao modelar uma partícula livre, a função potencial se anula, e reciprocamente, ao considerar uma partícula confinada, como é o caso de um elétron entre átomos ligados, o potencial pode ser tomado como infinito. Para o presente caso, considera-se que o potencial existe, é uma função bem definida e pode ser representada conforme a Figura 2.3. Enfatiza-se o fato de que, neste momento, a partícula avaliada pelas Equações (2.4) e (2.5) não está necessariamente em uma rede cristalina, por isso utiliza-se \mathbf{x} como vetor posição genérico. Adiante, ao avaliar partículas numa rede cristalina, será oportuna a troca de notação de \mathbf{x} para \mathbf{r} , em consonância com o proposto pela Equação (2.2).

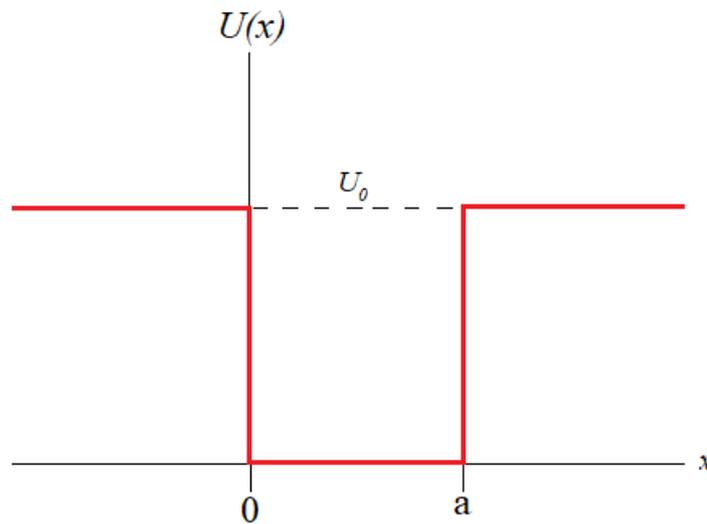


Figura 2.3: Poço potencial para um elétron confinado.

A Equação de Schrödinger é de fundamental importância para a descrição matemática da estrutura de bandas, já que as zonas de maior probabilidade de encontrar os elétrons estão distribuídas sobre as bandas.

2.3.3 Teorema de Bloch, Fônons e Estrutura de Bandas

A solução da Equação de Schrödinger pode ser relativamente simples, ao considerarmos apenas um elétron confinado em um poço potencial infinito, e sabendo-se que seu comportamento aproxima-se ao de um oscilador harmônico. Contudo, para vários átomos adjacentes, o que se observa é uma sequência de poços potenciais, conforme o modelo de potenciais finitos e periódicos de Kronig-Penny, tal qual abordam Slater e Koster (1954).

De fato, o poço potencial infinito pode modelar bem o comportamento de um elétron confinado, contudo, ao considerarmos uma infinidade de átomos ligantes, tendo em mente o compor-

tamento periódico de redes cristalinas, dado pelas Equações (2.2) e (2.3), é possível supor um comportamento periódico para os potenciais, conforme citado. A figura 2.4 ilustra a configuração dos poços potenciais finitos e periódicos.

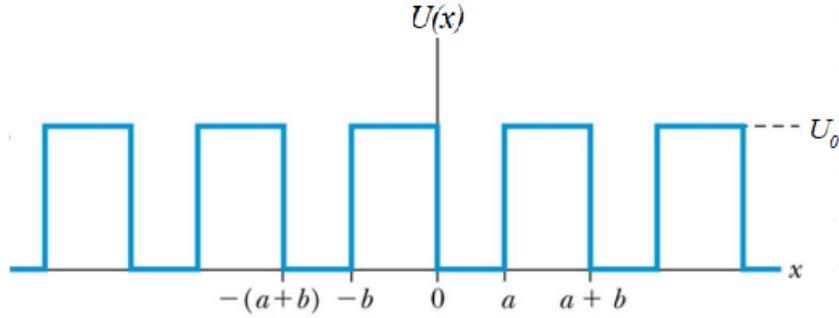


Figura 2.4: Poços potenciais finitos para um elétron imerso numa rede cristalina unidimensional (Adaptado de Marsiglio e Pavelich (2017)).

Para avaliar a distribuição de probabilidades eletrônica, deve-se inicialmente compreender o comportamento da Equação (2.5) tomando-se uma translação arbitrária na forma de (2.3).

O Teorema de Bloch

O Teorema de Bloch propõe uma forma de solucionar a Equação de Schrödinger quando aplicada uma translação qualquer \mathbf{T} , sobre um elétron genérico pertencente ao sistema de átomos ligantes, conforme a formulação proposta por Bloch (1929b). A fim de elucidar a abordagem de Bloch para potenciais de Kronig-Penny, primeiramente enuncia-se o problema em sua forma primordial, assim como propõem Marsiglio e Pavelich (2017).

Dada uma função de onda, $\psi(\mathbf{x})$, de um elétron numa rede cristalina, as energias permitidas à essa entidade são descritas pelas soluções da Equação (2.5). Agora, tomando-se uma translação \mathbf{T} , dada pela Equação (2.3), a função de onda resultante será fornecida por $\psi(\mathbf{r} + \mathbf{T})$. Ora, substituindo-se essa nova função de onda na Equação (2.5), produz-se

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\mathbf{r} + \mathbf{T}) + U(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = E\psi(\mathbf{r} + \mathbf{T}). \quad (2.7)$$

De acordo com Bloch (1929b), o potencial atuante sobre um elétron, numa determinada posição \mathbf{r} no cristal, deve ser exatamente o mesmo que o potencial atuante em $\mathbf{r} + \mathbf{T}$. Matematicamente,

$$U(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = U(\mathbf{r}). \quad (2.8)$$

Essa relação possui um grande peso teórico, uma vez que a Equação (2.8) explicita que o potencial é invariante com o referencial, desde que todos sejam inerciais.

Além disso, a probabilidade de se encontrar uma partícula não deve mudar sobre pontos distintos de um mesmo cristal, pois isso contrariaria a definição de rede cristalina, ou seja, a densidade de estados passa a ser uma distribuição periódica, novamente, concordando com Kohn e Rostoker (1954). Portanto,

$$|\psi(\mathbf{r})|^2 = |\psi(\mathbf{r} + \mathbf{T})|^2 = 1. \quad (2.9)$$

É possível interpretar as funções de onda da Equação (2.9) como distintas entre si por uma fase \mathbf{T} , além disso, o membro à direita da igualdade possui natureza harmônica, não obstante a característica periódica do potencial, conforme propõe Bloch (1929b). Pode-se então reescrever a função de onda, transladada de \mathbf{T} , análogo ao desenvolvido por Hofstadter (1976), da seguinte maneira:

$$\psi(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = \Gamma(\mathbf{T})\psi(\mathbf{r}), \quad (2.10)$$

em que $\Gamma(\mathbf{T})$ é uma aplicação do tipo $\mathbb{R}^3 \longrightarrow \mathbb{R}$, de maneira que a Equação (2.10) só faz sentido quando a dimensão do núcleo de Γ for maior que 3, ou seja $\dim(\ker(\Gamma)) \geq 3$. Como a densidade probabilística deve permanecer constante ao longo do cristal, Marsiglio e Pavelich (2017)

$$|\psi(\mathbf{r} + \mathbf{T})|^2 = |\Gamma(\mathbf{T})\psi(\mathbf{r})|^2 = 1. \quad (2.11)$$

Como mostrado antes,

$$|\psi(\mathbf{r})|^2 = 1. \quad (2.12)$$

Sendo assim, conclui-se que

$$|\Gamma(\mathbf{T})|^2 = 1. \quad (2.13)$$

Por conseguinte, uma função cujo módulo é unitário, com características periódicas e contínua dentro de seu domínio, pode ser suposta como algo da seguinte forma:

$$\Gamma(\mathbf{T}) = e^{ik\mathbf{T}}, \quad (2.14)$$

substituindo-se a Equação (2.14) na Equação (2.10):

$$\psi(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = e^{ik\mathbf{T}}\psi(\mathbf{r}). \quad (2.15)$$

Ora, se os potenciais também são periódicos dentro de uma rede cristalina, então, de (2.8), supõe-se, sem perda de generalidade, que o potencial terá a forma análoga à forma de (2.15), ou seja,

$$U(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = e^{ik\mathbf{T}}U(\mathbf{r}). \quad (2.16)$$

Substituindo-se (2.16) e (2.15) em (2.7),

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 e^{ik\mathbf{T}}\psi(\mathbf{r}) + e^{ik\mathbf{T}}U(\mathbf{r}) = Ee^{ik\mathbf{T}}\psi(\mathbf{r}). \quad (2.17)$$

Rearranjando-se a (2.17),

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\mathbf{r}) + U(\mathbf{r})\right]e^{ik\mathbf{T}} = Ee^{ik\mathbf{T}}\psi(\mathbf{r}). \quad (2.18)$$

Ao dividir ambos os lados de (2.18) pela função $\Gamma(\mathbf{T})$, conclui-se que

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\mathbf{r}) + U(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}), \quad (2.19)$$

que é igual à Equação (2.5). Portanto, a metodologia de resolução, nesse cenário, é a mesma do caso sem translação. Certamente, a solução analítica, quando existe, pode se tornar deveras complexa, dependendo das condições de contorno e valores iniciais, como discutido por Kohn e Rostoker (1954). Porém, deve-se ressaltar que essa Equação por si só não deixa explícita a natureza periódica dos níveis de energia E . Uma forma mais visível de verificar a periodicidade das soluções seria por meio de gráficos extraídos das função que soluciona a equação diferencial dada pela Equação (2.18).

Fônons e Estrutura de Bandas

Em contrapartida à abordagem quântica feita acima, visualizar átomos em uma rede cristalina, do ponto de vista clássico, nos leva a considerar que estes oscilam em torno de um ponto de equilíbrio, muito similar a osciladores harmônicos acoplados. Não há prejuízo em encarar uma rede cristalina unidimensional como uma série de n massas acopladas por molas ideais, separados por uma distância a conforme a figura 2.5 Togo e Tanaka (2015).

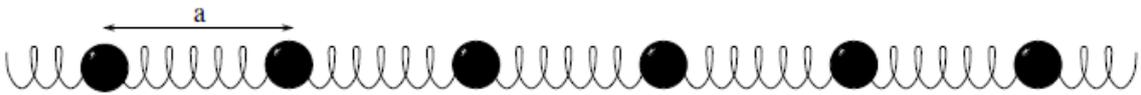


Figura 2.5: Modelagem clássica de átomos em rede cristalina 1-D.

Degenerando a equação (2.2) para o caso 1-D, podemos descrever a posição da n -ésima massa m pela equação

$$\mathbf{r}_n = x_n \hat{\mathbf{a}}, \quad (2.20)$$

onde o versor $\hat{\mathbf{a}}$ é dado por

$$\hat{\mathbf{a}} = \frac{\mathbf{a}}{\langle \mathbf{a}, \mathbf{a} \rangle}. \quad (2.21)$$

Ao considerar que a posição exata da massa depende do momento que se avalia, então é justo que haja dependência da (2.20) com o tempo, podendo ser escrita como $\mathbf{r}_n(t)$, respaldando-se na teoria desenvolvido por Baroni et al. (2001).

Neste caso, o potencial elástico $U(\mathbf{x})$, que mantém as massas em equilíbrio, toma a forma:

$$\sum_n U(\mathbf{x}_n - \mathbf{x}_{n-1}). \quad (2.22)$$

Logo, o deslocamento de uma massa ao redor do centro de equilíbrio pode ser dito como:

$$\mathbf{u}_n(t) = \mathbf{r}_n(t) - x_n. \quad (2.23)$$

Então, o Hamiltoniano que governa a dinâmica do sistema é simplesmente:

$$H = \sum_n \frac{\mathbf{p}_n^2}{2m} + \frac{\lambda_m}{2} \sum_n (\mathbf{u}_n - \mathbf{u}_{n-1})^2, \quad (2.24)$$

em que $\mathbf{p}_n = \frac{1}{2}m\dot{\mathbf{u}}_n^2$ é o momento associado à n -ésima massa; λ_m é a constante de mola associada. Sendo assim, a equação do movimento para esse caso é fornecida por

$$m\ddot{\mathbf{u}}_n = -\lambda_m(2\mathbf{u}_n - \mathbf{u}_{n-1} - \mathbf{u}_{n+1}). \quad (2.25)$$

Quando se leva em conta que normalmente uma rede cristalina é formada por diferentes átomos, pode-se desprender da simplificação clássica que, ao supor uma mesma força elástica para fins de praticidade, haverá mudança nas massas do modelo da Figura 2.5. Para fins de demonstração, pode-se ter um vislumbre do comportamento de redes supondo uma rede 1-D com dois átomos diferentes, conforme explicita a Figura 2.6.

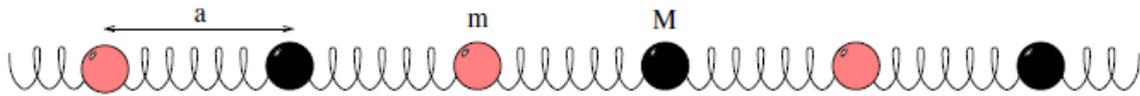


Figura 2.6: Rede diatômica 1-D.

Analogamente ao desenvolvido para um tipo de massa, neste caso as equações do movimento são dadas por:

$$m\ddot{\mathbf{u}}_{2n} = -\lambda_m(2\mathbf{u}_{2n} - \mathbf{u}_{2n-1} - \mathbf{u}_{2n+1}), \quad (2.26)$$

$$M\ddot{\mathbf{u}}_{2n+1} = -\lambda_m(2\mathbf{u}_{2n+1} - \mathbf{u}_{2n} - \mathbf{u}_{2n+2}). \quad (2.27)$$

Agora, é interessante buscar uma solução para a função deslocamento \mathbf{u}_j , $j = 0$ ou 1 . Assim, propõe-se as soluções:

$$\mathbf{u}_j = C_j e^{-i\omega t - 2ikna}, \quad (2.28)$$

em que as constantes de integração C_j , $j = 0, 1$ podem ser obtidas aplicando-se valores iniciais. Nota-se que a solução é invariante quando k é da forma $k + \frac{\pi}{a}$. Daí, os valores de onda possíveis para o elétron estão dispostos no seguinte intervalo:

$$k \in \left[-\frac{\pi}{2a}, \frac{\pi}{2a} \right), \quad (2.29)$$

que é conhecida como a primeira zona de Brillouin, conforme concluído por Jones (1960) em sua obra.

Matricialmente, pode-se escrever as equações desse sistema como

$$\omega^2 \begin{bmatrix} m & 0 \\ 0 & M \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_0 \\ C_1 \end{bmatrix} = \lambda_m \begin{bmatrix} 2 & -(1 + e^{-2ika}) \\ -(1 + e^{2ika}) & 2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_0 \\ C_1 \end{bmatrix}. \quad (2.30)$$

Ora, então pode-se determinar os valores de ω em função dos números de onda k , ao exigir que o determinante da matriz de termos exponenciais se anule. Daí, resolvendo-se o sistema (2.30), pode-se obter

$$\omega_{\pm} = \frac{\lambda_m}{mM} \left[m + M \pm \sqrt{(m - M)^2 + 4mM \cos(ka)^2} \right]. \quad (2.31)$$

Vê-se a existência de um *gap* na região $k = \pm \frac{\pi}{2a}$. Observando a natureza oscilatória da resposta, é cabível avaliar a relação de dispersão do sistema, que pode ser dada por:

$$\Delta E = \hbar(\omega_+ - \omega_-) = \hbar \sqrt{2\lambda_m} \left| \frac{1}{\sqrt{m}} - \frac{1}{\sqrt{M}} \right|, \quad (2.32)$$

de maneira que o *gap* se fecha quando $m = M$, que forneceria o resultado esperado para o caso monoatômico, apresentado pela Figura 2.5. Denomina-se banda acústica a dispersão inferior ω_- , enquanto que a região superior, ω_+ , da dispersão é conhecida como banda óptica.

2.3.4 Consequências Notórias da Estrutura de Bandas

Uma análise mais profunda do sistema (2.30) permite concluir que átomos movem-se em fase na região inferior da dispersão, enquanto estes movem-se fora de fase na região superior. Ou seja, ao considerarmos átomos de natureza iônica na rede cristalina, a oscilação fora de fase de tais cargas gera um dipolo elétrico, de frequência $\omega_+(k)$. O surgimento desse dipolo sugere que as vibrações da rede podem absorver ou emitir fótons, em conformidade com a teoria apresentada por Leech (1966), daí o denominação de banda óptica. Portanto, As propriedades opto-eletrônicas de um dado material são majoritariamente explicadas pela teoria de bandas. Kushwaha et al. (1994)

Por exemplo, materiais que possuem um *band gap* óptico muito elevado, como o vidro (SiO_2), não interagem com fótons na forma de absorção e reemissão, mas sim em colisões que redirecionam o feixe (refração), o que dá o efeito de transparência. Certamente, o acabamento superficial também é importante para o surgimento desse efeito, como aponta Mott (1975).

Os fatores que influenciam a energia de banda proibida certamente alteram, também, propriedades do produto final, portanto fatores como parâmetros de rede, fator de empacotamento atômico, arranjo atômico, presença de átomos estrangeiros e falhas na rede são de fundamental importância para compreender as propriedades finais de um material. Evidentemente que características dos grãos também têm influência sobre o material, como o grau de cristalinidade, a existência de fases secundárias e a presença de campos potenciais externos Mott (1975)

Outra consequência interessante diz respeito à natureza condutora, isolante ou semicondutora dos materiais. Materiais condutores, como metais, não possuem *band gap*, logo, os elétrons podem transitar quase livremente entre as bandas de valência e condução. Neste caso, a banda de condução encontra-se parcialmente preenchida. Por outro lado, materiais isolantes possuem um *band gap* largo, normalmente maior do que 2 eV, além de possuírem banda de condução vazia, e banda de valência preenchida.

Os semicondutores apresentam estruturas de banda bem peculiares, existe *band gap*, normalmente menor do que dos isolantes, porém, as bandas de valência e condução são parcialmente preenchidas. Alguns semicondutores podem apresentar largo *band gap*, porém, regiões na banda de valência (ou condução) podem se aproximar da banda oposta, fenômeno conhecido como *band tailing*, ou cauda de banda, de acordo com Chakraborty e Biswas (1997). Nessas estreitas regiões, existem menos estados possíveis para elétrons, *i.e.* menor densidade de probabilidade de localização, contudo, a energia necessária para realizar a transição é consideravelmente menor do que em regiões externas e permitidas.

É possível fabricar materiais com tais peculiaridades ao realizar a dopagem de materiais isolantes com elementos metálicos, como a dopagem de silício com germânio.

2.3.5 Rede Recíproca, Densidade de Estados e Energia de Fermi

Rede Recíproca

Além da teoria acerca da formação e consequências das estruturas de banda nos materiais, outros conceitos importantíssimos são evocados. No caso, foi definida a descrição algébrica de uma rede cristalina, porém ressalta-se que a rede cristalina descrita era uma rede direta. Um conceito importante na Cristalografia e na Física do Estado Sólido diz respeito à rede recíproca.

A rede recíproca de uma determinada estrutura cristalina diz respeito à análise de Fourier sobre a densidade do número de elétrons na rede. Ora, de acordo com Kittel (2004), pode-se analisar a densidade de elétrons partindo-se do pressuposto que, por se tratar de uma estrutura cristalina, e portanto periódica, a densidade do número de elétrons, definida por $n(\mathbf{r})$, então, pelo teorema de Bloch (1929a), a Equação (2.8) se torna

$$n(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = n(\mathbf{r}). \quad (2.33)$$

Primeiramente considera-se uma função $n(x)$ com período a na direção x , em uma dimensão. Ao

expandir $n(x)$ em uma série de Fourier, produz-se

$$n(x) = n_0 + \sum_{p>0} [C_p \cos(2\pi p x/a) + S_p \sin(2\pi p x/a)], \quad (2.34)$$

em que $p \in \mathbb{Z}^+$, e os coeficientes de expansão C_p e S_p são reais. De fato, o argumento $\frac{2\pi}{a}$ garante que $n(x)$ tem período a , então, diz-se que os pontos $\frac{2\pi p}{a}$ são pontos da rede recíproca. Em uma dimensão, ainda de acordo com Kittel (2004), esses pontos dispõem-se sobre uma reta, e em três dimensões, em um espaço de \mathbb{R}^3 . Por ser uma função periódica, pontos fora do período não são permitidos. Para garantir que $n(x)$ é real, basta igualar a função ao seu conjugado complexo. Em três dimensões, a Equação (2.34) se torna

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} n_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}}, \quad (2.35)$$

em que a solução para a rede recíproca reside em encontrar o conjunto de vetores \mathbf{G} que satisfazem a Equação (3.5), de maneira que tais vetores sejam invariantes sob translações de \mathbf{T} , e possuam a forma

$$\mathbf{G} = v_1 \mathbf{b}_1 + v_2 \mathbf{b}_2 + v_3 \mathbf{b}_3, \quad (2.36)$$

em que os coeficientes $v_1, v_2, v_3 \in \mathbb{Z}$. Ademais, os vetores $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2$ e \mathbf{b}_3 são vetores dos eixos do espaço recíproco, construídos pelas equações

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}, \quad (2.37)$$

$$\mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}, \quad (2.38)$$

$$\mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}. \quad (2.39)$$

O fator 2π é mais utilizado para cálculos da Física do Estado Sólido do que na Cristalografia. De fato, todo cristal possui duas redes, a rede direta e a rede recíproca, e ao realizar análises como difração de raios-X, o que de fato se avalia é a rede recíproca da estrutura cristalina.

Densidade de Estados e Energia de Fermi

Conforme Moreno, Davis e Peralta (2022) exploram em seu trabalho, a densidade de estados, denotada por $\Omega(E)$ e definida como

$$\Omega(E) = \int d\mathbf{r} d\mathbf{p} \delta[E - H(\mathbf{r}, \mathbf{p})], \quad (2.40)$$

em que $H(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ representa o Hamiltoniano do sistema avaliado, de tal maneira que $\Omega(E)dE$ representa o número de estados com energia entre E e dE . Ainda segundo esses autores, é possível derivar todas as propriedades termodinâmicas do sistema avaliado, tais como curva calorífica,

capacidade térmica, dentre outras.

Sob a ótica do presente trabalho, a densidade de estados de um certo sistema permite avaliar a quantidade de níveis de energia vazios ou ocupados para uma determinada energia, em eV. Adiante, um gráfico de densidade de estados será reproduzido, no que tange os resultados obtidos neste trabalho.

Por último, conforme os autores Justice, Marshman e Singh (2020) elucidam, didaticamente, a energia de Fermi pode ser compreendida como a energia do maior estado ocupado à temperatura do zero absoluto. A energia de Fermi pode ser útil para o cálculo da energia total de um sólido à temperatura de zero absoluto, dada pela equação

$$E_t = \int_0^{E_F} \Omega(E) dE, \quad (2.41)$$

em que E_F é a energia de Fermi. Por outro lado, é possível também esclarecer questões como a relação entre a variação da energia de Fermi e a energia de banda proibida, ou ainda sobre a natureza condutora, isolante ou semicondutora de um material, visto que o estado de Fermi pode recair sobre as bandas de condução, valência ou proibida.

2.3.6 O Efeito Ferroelétrico

Quando a estrutura de uma perovskita se arranja de tal maneira que duas ou mais posições de equilíbrio são aceitas, por questões de distribuição estatística, é de se esperar que sejam observadas simultaneamente. Isso promove um momento dipolo elétrico não nulo numa região chamada domínio ferroelétrico. Dessa forma, a coexistência de vários domínios implica na polarização espontânea do material. Esse efeito é uma propriedade da geometria dos cristalitos, refletida na microestrutura.

É comum observar a existência de materiais que, dispondo da ferroeletricidade, ao serem deformados, a variação relativa entre os campos elétricos dos domínios ferroelétricos gera a polarização da microestrutura, de tal sorte que, a polarização ocorre pelo arranjo de cargas na estrutura de bandas, daí, é possível coletar elétrons e vacâncias por condutores, gerando energia elétrica, conforme elucidam Setter et al. (2006).

Para o caso do titanato de bário, a ferroeletricidade é interessante, no sentido de que elimina a necessidade de uma camada transportadora de vacâncias ao ser implementado como material fotoemissor de células para placas fotovoltaicas, a par do exposto por Zhou et al. (2018).

3 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PEROVSKITAS

Assim como boa parte dos materiais inorgânicos de fabricação humana, perovskitas possuem uma grande quantidade de vias de síntese distintas, o que implica em diversos métodos de fabricação diferentes, cada um com sua peculiaridade. A questão que permeia a seleção de um desses métodos baseia-se em três perguntas:

- Quais propriedades devem ser observadas no produto final?
- Qual a escala de fabricação exigida?
- Quais são os recursos disponíveis?

Essas perguntas são estratégicas, uma vez que diferentes métodos de fabricação podem gerar, por exemplo, produtos com diferentes tamanho de cristalito, tamanho de grão, parâmetros de rede, impedância, dentre outros. Assim, deve-se elencar as prioridades em termos físicos do produto que se deseja fabricar. Outro ponto importante diz respeito à escala de fabricação, já que existem métodos mais facilmente implementáveis em plantas de produção em massa, em contrapartida, existem tecnologias que ainda não são financeiramente sustentáveis de serem adotadas para soluções industriais, porém podem prover materiais de qualidade extremamente fina.

Por fim, os recursos disponíveis dizem respeito a quais materiais estão ao alcance do fabricante, sejam suprimentos laboratoriais, permitindo-se optar por reações que minimizem a utilização de equipamentos especializados, seja maquinário especializado para realizar métodos avançados de deposição do material. Em ambos os casos, existem, naturalmente, ônus monetários e práticos, devendo-se levar em consideração o custo benefício do produto em termos de produção.

3.1 SÍNTESE DO TITANATO DE BÁRIO

Este tópico destina-se à avaliação dos principais métodos de síntese de perovskitas utilizadas atualmente, dando enfoque para o método que será utilizado pelo autor, a síntese via reação sol-gel.

3.1.1 Epitaxia por Feixes Moleculares

De acordo com Morresi (2013) a epitaxia por feixes moleculares pode ser definida como uma técnica de síntese baseada na deposição de íons em um substrato. Para a realização dessa técnica de deposição, utilizam-se precursores extremamente puros (*eg* selênio metálico 99,999%), que são colocados dentro de cadinhos (células de Knudsen), com sistemas de aquecimento individuais e remotamente controlados, conforme a Figura 3.1 ilustra.

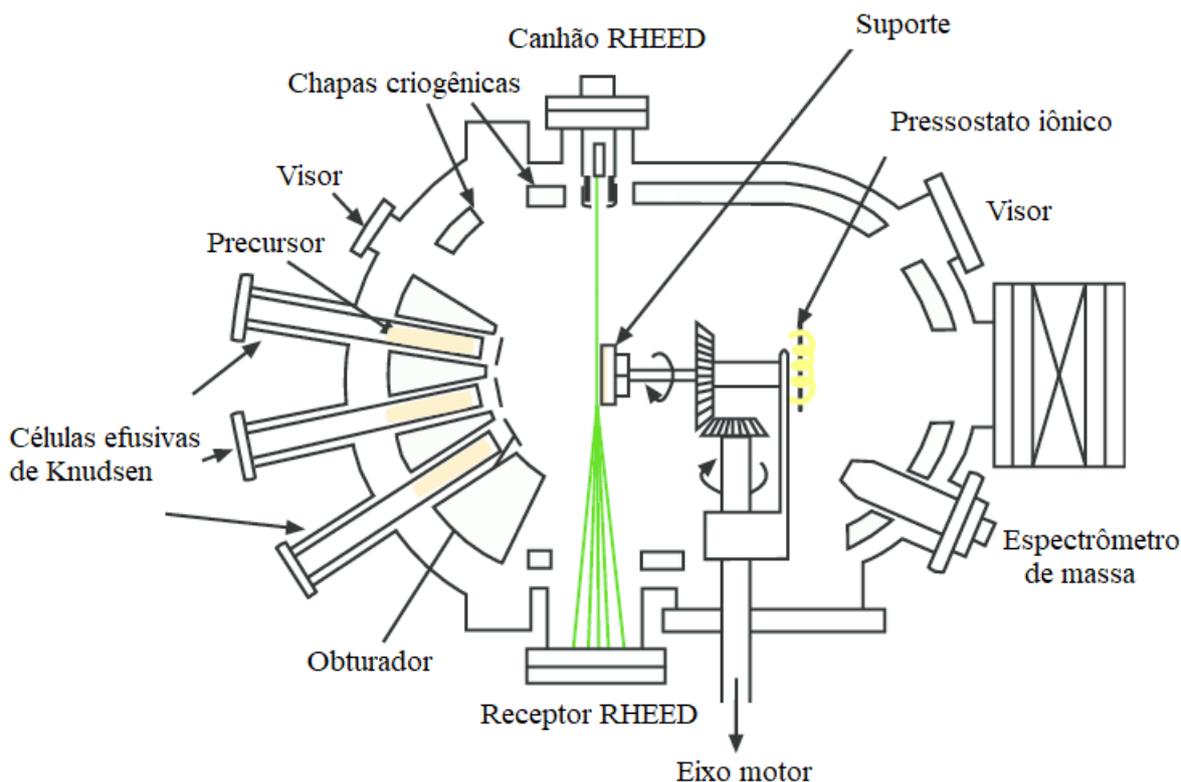


Figura 3.1: Esquematização de um reator MBE (Adaptado de Morresi (2013)).

Os filamentos sublimam o material no interior das células de Knudsen, cujos íons são ejetados controladamente pelo obturador, sobre o substrato, localizado sobre o suporte. Normalmente, esse suporte é aquecido para que se obtenha a geometria desejada no material final, o substrato também deve ser rotacionado para garantir a maior homogeneidade possível da deposição. Um espectrômetro de massa faz o controle da taxa de deposição sobre o substrato. Enquanto o material é formado, um canhão emite elétrons de alta energia em ângulos rasantes (*Reflective High-Energy Electron Diffraction - RHEED*), que após serem difratados e refletidos pela amostra, são coletados por uma tela receptora, de maneira a averiguar a qualidade superficial e as fases formadas, conforme a epitaxia ocorre.

3.1.2 Biossíntese do Titanato de Bário

Uma abordagem um pouco diferente para a síntese de BaTiO_3 é através de uma enzima secretada pelo *Fusarium oxysporum*, que ocorre naturalmente como um patógeno de determinadas plantas. Esse método é utilizado como via alternativa para a obtenção de nanopartículas de titanato de bário, conforme realizado por Bansal et al. (2006).

Essa aplicação, em particular, é útil para a fabricação de *drug carriers*, visto que o titanato de bário apresenta biocompatibilidade, pelo menos com algumas classes de células, conforme averiguado por Jiao et al. (2020). Foi constatada, por Shah et al. (2018), atividade antimicrobiana *in vitro* contra algumas bactérias, dentre elas a *Pseudomonas aeruginosa*, responsável por causas

infecções hospitalares, conforme mostrado por Shah et al. (2018).

3.1.3 Método sol-gel

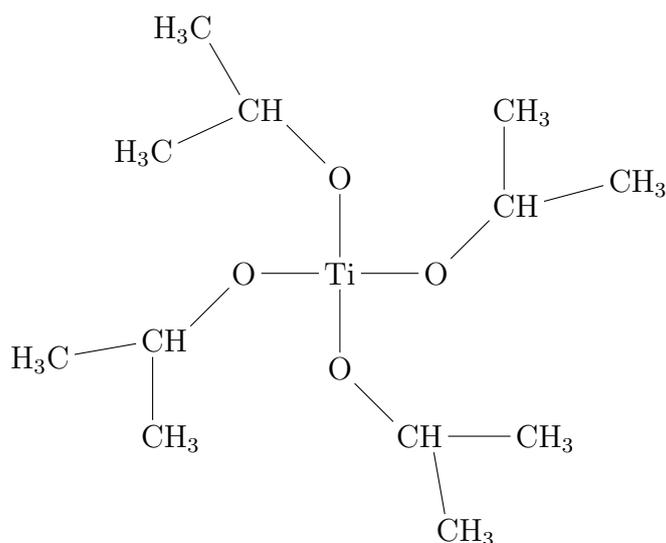
A via de reação sol-gel elimina a necessidade de atmosfera controlada para a síntese do titanato de bário, além de permitir certo controle sobre propriedades como tamanho de cristalito, densidade, grau de cristalinidade, dentre outros Mosset et al. (1988).

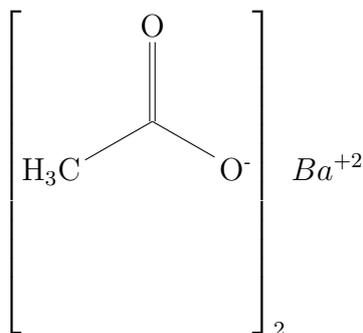
Por definição, um sol é uma dispersão de partículas coloidais em um meio líquido, e partículas coloidais são definidas como sólidos entre de 1 a 100 nanômetros, de acordo com Hench (1990). Por sua vez, de acordo com Flory (1953), gel é uma rede rígida e interconectada de poros sub-micrométricos, com cadeias poliméricas, cujos comprimentos são, normalmente, maiores do que 1 micrômetro.

Existem três rotas possíveis para a produção de materiais via sol-gel, conforme ilustram Hench (1990):

- Rota 1: gelificação de uma solução de pós coloidais;
- Rota 2: hidrólise e policondensação dos precursores alcóxido ou nitrato, seguida por secagem hiper-crítica do gel.
- Rota 3: hidrólise e policondensação de precursores alcóxido, seguido por envelhecimento e secagem sob atmosfera ambiente.

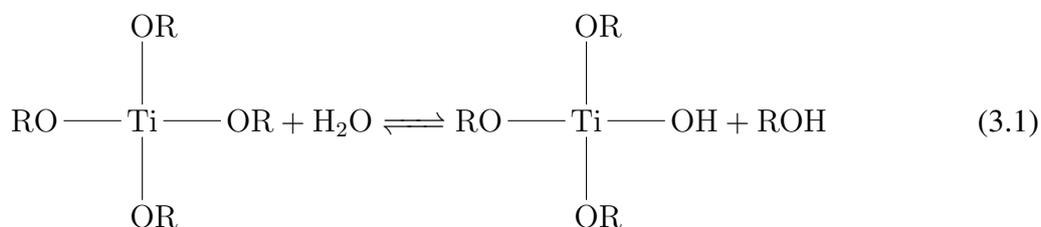
Para os fins deste trabalho, a rota 3 será abordada em maiores detalhes. Essa rota consiste na preparação de duas soluções precursoras, no caso do titanato de bário, utiliza-se isopropóxido de titânio (IV) em meio aquoso, e outra solução de acetato de bário em meio ácido, conforme sugere Andrade (2012). As moléculas de isopropóxido de titânio e acetato de bário são mostradas a seguir.





Para simplificar a representação, doravante, denotar-se-á o isopropóxido na forma $\text{Ti}(\text{O} - \text{R})_x$, em que R é um grupo alquil, com fórmula geral $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$. No presente caso, o grupo alquil é um isopropil, logo $n = 3$.

ETAPA 1: A hidrólise consiste na quebra de ligações com radicais (OH), enquanto a policondensação envolve a condensação simultânea de moléculas de água em diversos sítios das moléculas de isopropóxido de titânio (IV), conforme agita-se a suspensão, de maneira semelhante à apresentada. A etapa de hidrólise ocorre conforme exemplificado pela Equação (3.1):



A substituição nucleofílica representada pela Equação (3.1) ocorre até que não restem mais isopropil no alcóxido.

Por outro lado, a policondensação ocorre quando o acetato é ionizado, formando íons de Ba^{2+} e radicais acetato $(\text{H}_3\text{CCOO}^-)_2$.

ETAPA 2: as soluções hidrolisadas e policondensadas são, então, vertidas num mesmo recipiente, provocando a protonação dos radicais acetatos por intermédio do hidrogênio do alcóxido hidrolisado. Por conseguinte, a ausência do hidrogênio no alcóxido atrai íons de bário livres no sol. Cada bário passará ligará a dois alcóxidos adjacentes.

ETAPA 3: nesta etapa, o alcóxido hidrolisado e o bário ionizado passam a se ligar em longas cadeias, num processo de polimerização. Denomina-se esta etapa de gelificação, onde há aumento de viscosidade e mudança de cor.

ETAPA 4: a etapa de envelhecimento do gel já formada, em atmosfera ambiente, consiste em simplesmente deixar a amostra repousando, ao longo de horas, podendo levar até alguns dias. Nesse caso, o líquido não reagido entra em contato com o gel, re-precipitando o titânio e consumindo reagentes não utilizados na primeira etapa. A massa da amostra reduz aos poucos, aumentando cada vez mais a viscosidade.

ETAPA 5: a última etapa consiste na densificação do gel, passando de um estado gelatinoso para o estado sólido. Mais massa é perdida, as redes poliméricas, agora secas e envelhecidas,

dão origem à estrutura primordial da perovskita, no caso, o titanato de bário. Porém, essa via de reação gera um produto amorfo, necessitando-se realizar tratamento térmico posterior. É de bom tom que se realize a purga de produtos orgânicos, para evitar contaminação do forno de tratamento térmico.

Fatores como temperatura de gelificação, agitação e pH, conforme apontam Gomi, Tanaka e Kamiya (2004), são propícios a alterar as características do produto final. No caso, a pureza é um dos fatores mais relevantes para o caso da cerâmica BaTiO₃.

O produto final pode ser mantido na forma de cristal, macerado até se tornar um pó fino, ou depositado em filmes durante o processo de gelificação, conforme será abordado a seguir.

3.1.4 Deposição em Filmes Finos

Filmes finos são estruturas depositadas sobre um substrato, cuja espessura total está no intervalo entre 50 e 100 nm. Conforme aponta Setter et al. (2006), é comum, entretanto, encontrar filmes finos piezoelétrico mais espessos, variando de 0,5 a 5 μm. Existem diversas técnicas para a deposição em filmes finos, podendo ser realizada como etapa final do processo de deposição de vapor químico, como etapa final do sol-gel, que pode ocorrer por deposição, pela submersão e emersão do substrato no béquer com o sol final, processo conhecido como *dip-coating*. Outro método de deposição de produtos do sol-gel consiste em girar o substrato, e em seguida pulveriza-se o produto sobre o substrato, método conhecido como *spin-coating*, como é possível depreender do trabalho de Stawski et al. (2012).

Questões hidrodinâmicas, no que dizem respeito à espessura e isonomia do filme fino sintetizado por sol-gel, devem ser avaliadas, uma vez que a qualidade do filme influencia diretamente nas propriedades do material, em acordo com elucidações de Abedijaberi et al. (2011).

O titanato de bário, em particular, pode ser depositado pelos métodos supracitados, além de outras técnicas, como o método de síntese hidrotérmica, conforme relatam Raj et al. (2010).

Já no método de epitaxia por feixes moleculares, os filmes são criados ao bombardear o substrato com os átomos precursores, conforme discutido anteriormente, na seção de epitaxia por feixes moleculares. Lin et al. (2017) obtiveram filmes finos com boas características por meio desse tipo de deposição.

3.1.5 Codopagem de Estruturas

A codopagem de materiais cerâmicos tem, em seu cerne, a mesma ideia que a fabricação de ligas metálicas, que seria a busca por propriedades intermediárias entre duas ligas Chiaverini (1996). Assim, a necessidade de realizar a dopagem ou codopagem de uma estrutura reside na introdução de um átomo estranho à rede cristalina. Por ora, pode-se considerar elementos dopantes como uma falha na estrutura, que reforça a ideia de que haverá mudança de propriedades estruturais, consonante com Morrison, Sinclair e West (1999).

De fato, ao analisar a modelagem dada pelo Sistema (2.30), é possível concluir que a presença de diferentes átomos, implicando em diferentes massas e, diferentemente do que foi feito, diferentes forças eletrostáticas, visto que elementos diferentes possuem raios atômicos, eletro-negatividades e afinidade eletrônica diferentes. Então, nesse cenário é perceptível que haverá mudanças drásticas nos valores computados para ω_- e ω_+ , e conseqüentemente na dispersão dada pela Equação (2.32), constatado por Ziati e Ez-Zahraouy (2021).

Os tipos de defeitos criados numa rede podem ser dos tipos substitucional ou intersticial. Em ambos os casos, a estrutura de bandas pode ser alterada, visto que átomos substitucionais mudam a massa de um ponto do cristalito, ademais, átomos intersticiais podem mudar o fator de empacotamento, alterando a constante de mola modelada na Seção (2.3.3). A Figura 3.2 mostra que, no caso de dopagem substitucional, uma mesma posição pode ser ocupada por um átomo de titânio, nióbio ou até mesmo pelo cobalto.

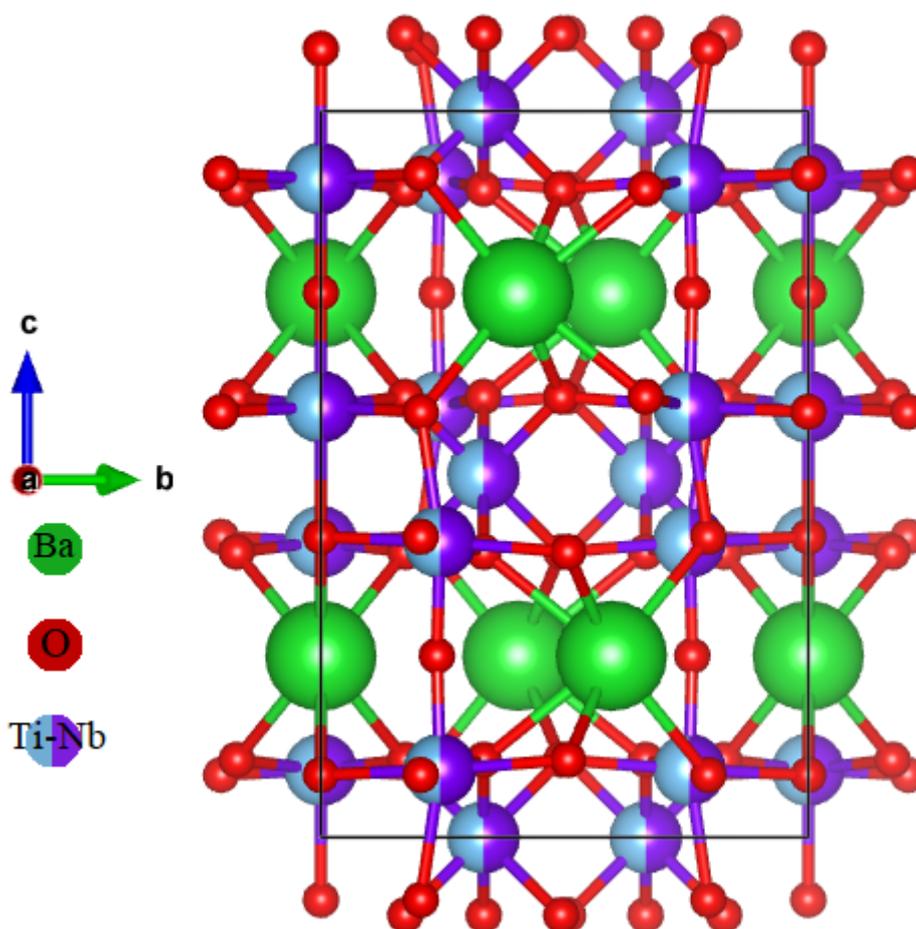


Figura 3.2: Titanato de bário dopado com nióbio.

Inevitavelmente, outros efeitos surgem da interação de átomos estranhos com a estrutura do cristalito. Em determinados casos, esses átomos podem desencadear efeitos de crescimento de cristalito, ou até mesmo mudar a natureza do titanato de isolante para semicondutor, conforme atestado por Osoro et al. (2016).

Para o presente interesse, é válido estudar o mecanismo de codopagem realizada pela via de reação sol-gel. Os dopantes escolhidos Nb e Co são responsáveis por atuar de maneiras similares, porém em sítios atômicos diferentes.

O método de dopagem do titanato de bário, por meio da síntese via sol-gel, consiste na adição dos dopantes nas soluções precursoras. Para este trabalho, os codopantes utilizados são do tipo pentóxido de nióbio e nitrato de cobalto (II). Semelhante ao que foi discutido sobre hidrólise e policondensação, o que se observa para essas moléculas é a quebra das ligações com o oxigênio, que está ligado por duas ligações sigma aos átomos de nióbios da molécula. Esse oxigênio se liga aos demais radicais formados, enquanto o radical $(\text{NbO}_2)^+$ liga-se ao alcóxido hidrolisado, constituindo um dos componentes da estrutura polimérica do gel.

Por outro lado, o nitrato de cobalto é ionizado de maneira semelhante ao acetato de bário, dando origem a íons de Co^{2+} , posteriormente unindo-se à estrutura alcóxido hidrolisado + bário iônico + nióbio. A presença do cobalto sem o nióbio gera a instabilização de vacâncias de oxigênio, o que leva a estabilizar a fase hexagonal à temperatura ambiente, conforme demonstrado por Osoro et al. (2016).

Osoro et al. (2016) também provaram que a introdução de átomos de cobalto pode gerar a estabilização da estrutura hexagonal à temperatura ambiente, por conta da instabilização das vacâncias de oxigênio gerada pelo Co, contudo, ao inserir átomos de nióbio à estrutura, constataram que esse átomo reduz a interação dielétrica do Co com os oxigênios, o que dá espaço à formação de vacâncias de oxigênio, e por conseguinte, estabiliza a fase tetragonal à temperatura ambiente.

Então, aliando-se ao exposto, é possível esperar que a inserção desses elementos possam contribuir para a manipulação da energia de banda proibida do titanato de bário, bem como suas propriedades ferroelétricas.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DE PEROVSKITAS

Há uma gama de técnicas utilizadas para obter dados cristalográficos, quantizar e qualificar propriedades físicas da perovskita sintetizada através de algum dos métodos citados. A seguir, serão abordadas algumas técnicas utilizadas, bem como informações pertinentes ao tema deste trabalho.

3.2.1 Difração de Raios-X (DRX)

A difração de raios-X é uma técnica que consiste na emissão de ondas eletromagnéticas, com pequeno comprimento de onda, sobre o material que se deseja analisar. De fato, o comprimento de onda é tão pequeno que ocorre o fenômeno de difração entre os planos atômicos, conhecida como difração de Bragg, conforme constata Humphreys (2013) em seu trabalho de revisão. Dessa forma, padrões de interferência são criados, entre os planos atômicos, a partir da incidência dos

raios-X em ângulos específicos, criando-se a possibilidade de identificar o tipo de geometria da amostra. Os componentes principais são dispostos conforme ilustra a Figura 3.3.

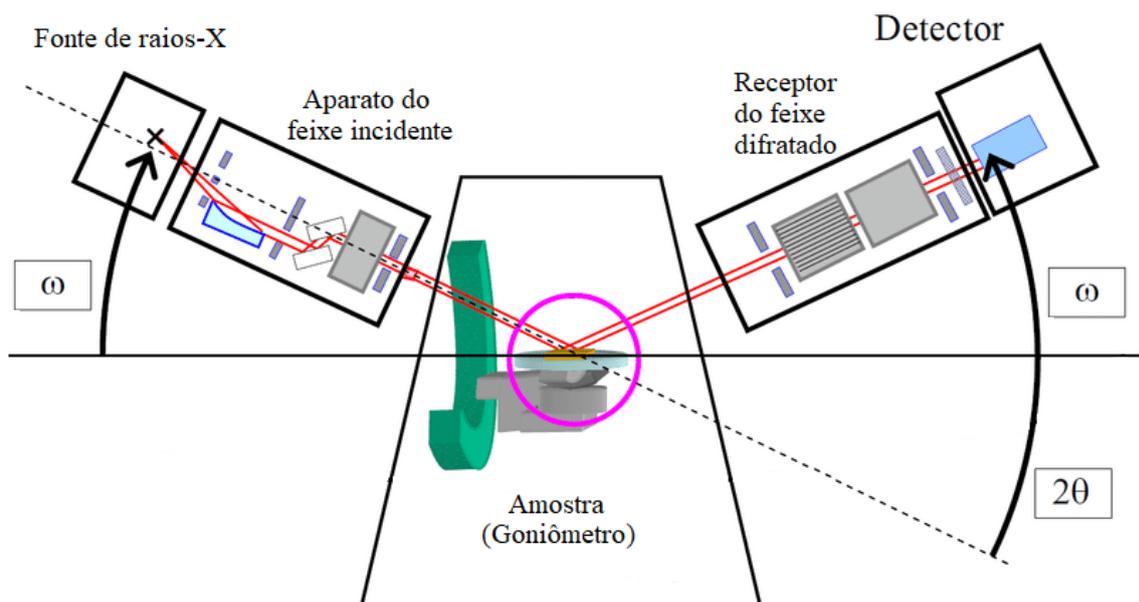


Figura 3.3: Esquema simplificado do funcionamento de um difratômetro de raios-X (adaptado de Inaba et al. (2013)).

Ademais, podem ser obtidos os Índices de Miller das fases, tamanho médio de cristalito e grau de cristalinidade. Normalmente, compara-se o resultado da difratometria com uma base de dados de escolha, por exemplo o repositório de estruturas *Crystallography Open Database*.

Para calcular os parâmetros citados, é necessário realizar o procedimento de refinamento de Rietveld, que normalmente é realizado de maneira automática pelo software *X'Pert HighScore Plus*. Esse refinamento refere-se ao ajuste do espectro experimental, de forma a corrigir pequenos desvios que podem ocorrer, fazendo-se possível a comparação entre a literatura e os parâmetros resultantes citados.

A obtenção dos tamanhos de cristalito pode ser feita, após o refinamento, partindo-se da equação de Scherrer, que relaciona a posição e a largura à meia altura de um pico, com a distância d_{hkl} , perpendicular ao plano atômico referente ao pico analisado.

Segundo, He et al. (2018), a Equação de Scherrer pode ser escrita como

$$FWHM = \frac{K\lambda}{d_{hkl} \cdot \cos \theta}, \quad (3.2)$$

em que $FWHM$ é a largura à meia altura dos picos, normalmente dada em radianos, θ representa metade do ângulo de difração mensurado, o comprimento de onda λ depende da fonte de emissão de raios-X, e por fim, a constante K refere-se a um fator de forma, normalmente adotado como $K = 0,87$, ainda de acordo com He et al. (2018). Algumas variações dessa equação podem ser utilizadas, dependendo da natureza do material avaliado, porém, tratando-se de perovskitas como o titanato de bário, a Equação (2.11) faz jus ao que se observa.

Por sua vez, o grau de cristalinidade, de acordo com o desenvolvido por Auer et al. (1994), é possível determinar o grau de cristalinidade da estrutura ao realizarmos a seguinte relação:

$$T = \frac{C}{A}, \quad (3.3)$$

em que o grau de cristalinidade T é dado em percentual, C representa a área integrada dos picos cristalinos, e A é a área abaixo dos picos, ou seja, avalia-se o percentual de picos cristalinos difratados em relação à difração total da estrutura. Normalmente, utilizam-se ferramentas de *smoothing*, ou subtração do ruído de fundo, de acordo com a qualidade do espectro obtido, para que estas análises sejam possíveis.

3.2.2 Transformada de Fourier no Infravermelho (FTIR)

A técnica de FTIR se enquadra como uma técnica qualitativa de análise, podendo fornecer informações acerca da presença de determinados grupos funcionais em um material.

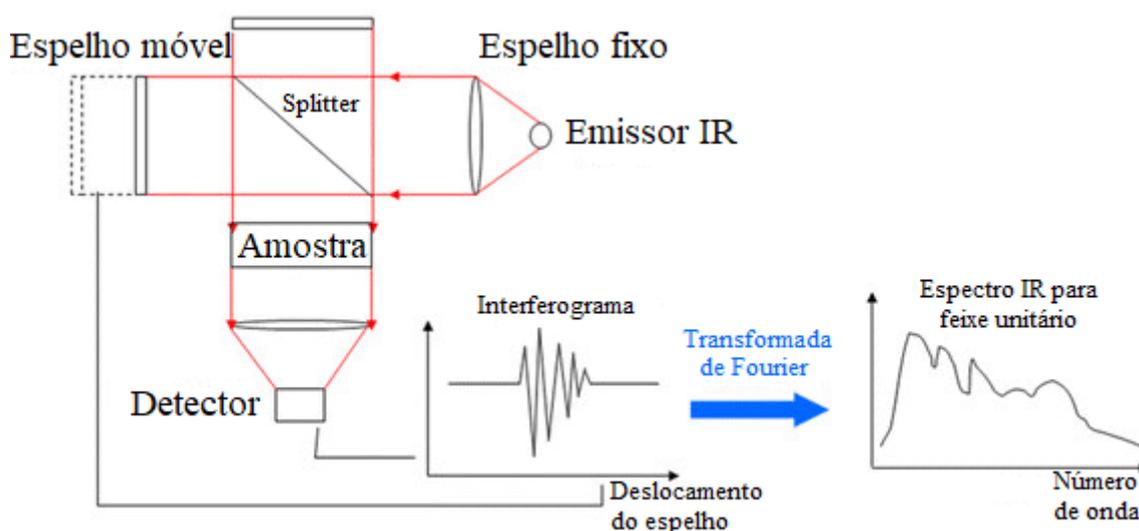


Figura 3.4: Esquema simplificado do funcionamento de um difratômetro de raios-X (adaptado de Mezzetti e Leibl (2017)).

De acordo com Nandiyanto, Oktiani e Ragadhita (2019), é comum dividir o espectro de absorção em regiões de números de onda, em que se pode observar a ocorrência de ligações simples (4000 a 2500 cm^{-1}), ligações triplas (2500 a 2000 cm^{-1}) e ligações duplas (2000 a 1500 cm^{-1}). Existe ainda uma zona característica entre 0 e 1500 cm^{-1} , em que as frequências das ligações são intrinsecamente relacionadas com a composição da estrutura da amostra avaliada, e normalmente em regiões de menor número de onda, é possível observar ligações inorgânicas, especialmente de alguns metais.

Entretanto, algumas variações da técnica de FTIR não possuem resposta gráfica entre 0 e 400 cm^{-1} , como é o exemplo da reflectância total atenuada (ATR), que dispensa a utilização de aglutinantes como KBr, necessitando-se apenas que o material em pó seja pastilhado.

Ambas as técnicas podem ser úteis para avaliar a presença de determinados grupos funcionais que surgem ao realizarmos a dopagem ou codopagem de perovskitas, e para isso, utiliza-se algum *software* de identificação, ou compara-se com valores listados na literatura. Alguns exemplos podem ser vistos na Tabela 3.1.

Grupo	Número de Onda (cm^{-1})
Acetato-Ba	1702-1421
C-H (alcóxido)	3016
C-H(2-propanol)	1331-1049-1022-934
O-H (água)	3416
O-H (álcool)	1567
Ti-O	400

Tabela 3.1: Principais bandas de absorção do titanato de bário (fonte: Ashiri (2013)).

3.2.3 Espectroscopia Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

A espectroscopia do ultravioleta-visível corresponde à técnica experimental utilizada para a obtenção da energia de *band gap* óptico das amostras em pó utilizadas, através da reflectância difusa apresentada pelo material. Normalmente, essa técnica pode retornar o espectro de absorbância, transmitância ou reflectância. Todos esses modos de resposta podem ser utilizados para a obtenção do *band gap* óptico, entretanto, os modos mais recorrentes na literatura são através do plot de Tauc, para a absorbância, e o método de Kubelka-Munk para a reflectância ou percentual de reflectância.

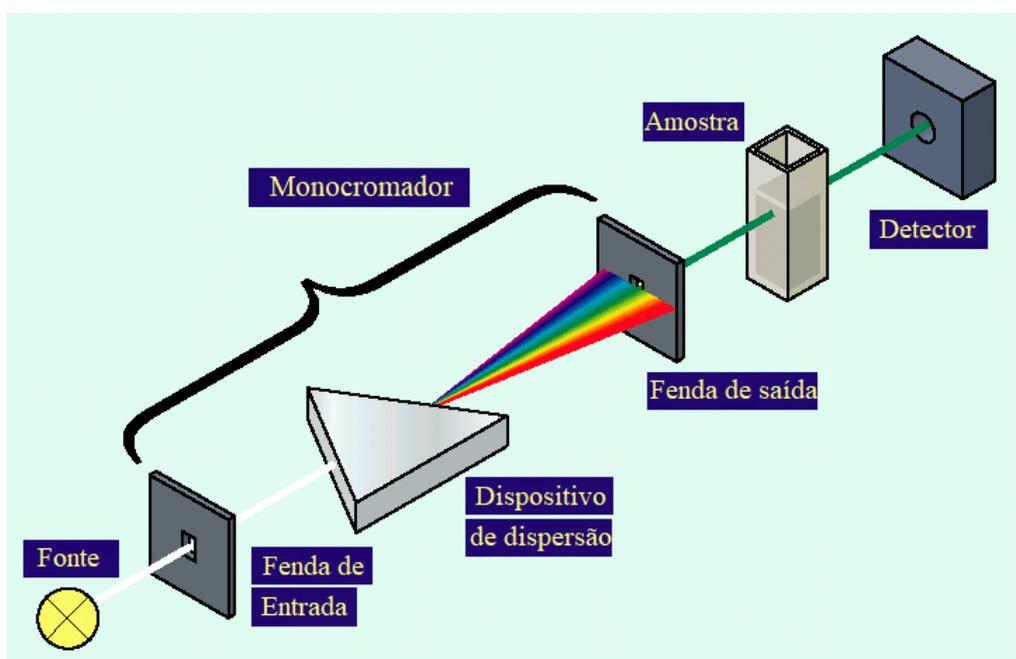


Figura 3.5: Esquema de funcionamento básico de um UV-Vis (adaptado de SHIMADZU (2021)).

Apesar de existirem outros métodos para a obtenção do valor de energia de banda proibida,

como o método computacional *ab initio* de Vienna, para o plot da estrutura de bandas, é mais comum utilizar o espectro de absorvância ou reflectância. O método de *ab initio* de Vienna é útil para a obtenção tanto da energia de *band gap*, quanto para decidir sobre o tipo de transição eletrônica que ocorre entre as bandas de valência e de condução. Entretanto, de posse de uma espectroscopia UV-Vis, é possível realizar cálculos mais simples para se conseguir o valor de *band gap*.

O método de Tauc é baseado na equação

$$\alpha(\lambda)hv = A(\lambda)(hv - E_g)^m, \quad (3.4)$$

onde o índice m pode assumir diferentes valores, sendo eles $\frac{1}{2}$, $\frac{3}{2}$, 2 e 3; já h é a constante de Planck, hv é a energia do fóton incidente, e $A(\lambda)$ é a absorvância da amostra para um determinado comprimento de onda λ . Por fim, $\alpha(\lambda)$ é o coeficiente de absorvância da amostra analisada, como esclarecem Tauc, Grigorovici e Vancu (1966). Ao plotar $(\alpha(\lambda)hv)^m$ versus hv , pode-se obter o valor do *gap* óptico do espécime, ao extrapolar a região linear até o eixo das abscissas. O ponto de interseção entre a reta extrapolada e o eixo horizontal fornece o valor da energia de *band gap*.

Segundo Souri e Tahan (2015), um método mais novo de abordagem do problema de avaliação do *band gap*, é o método de *fitting* da primeira derivada do espectro de absorvância (DASF). Por ser um método relativamente recente, é cabível mostrar sua derivação.

Primeiramente, vamos considerar a equação para o coeficiente de absorção $\alpha(\lambda)$ (abordagem ASF),

$$\alpha(\lambda) = B(hc)^{m-1} \lambda \left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_g} \right)^m, \quad (3.5)$$

em que c é a velocidade da luz e λ_g é o comprimento de onda relativo ao *gap* óptico

$$E_g^{ASF} = \frac{hc}{\lambda_g} = \frac{1239,83}{\lambda_g}. \quad (3.6)$$

O coeficiente de absorvância $\alpha(\lambda)$ é dado pela equação de Beer-Lambert, na forma

$$\alpha(\lambda) = \frac{2,303}{z} A(\lambda), \quad (3.7)$$

em que z é a espessura do filme fino analisado e A é a absorvância do mesmo. Daí, substituindo-se (2.24) em (2.22), produz-se

$$\alpha(\lambda) = D \lambda \left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_g} \right), \quad (3.8)$$

onde a D é definido por

$$D = B(hc)^{m-1} \frac{z}{2,303}. \quad (3.9)$$

Ainda de acordo com Souri e Tahan (2015), utilizando os métodos ASF e de Tauc, é possível determinar o índice m através de iterações, mudando-se os valores de m , a fim de obter o melhor ajuste de $\alpha(\lambda)$. Dessa maneira, utilizando-se o m otimizado, pode-se realizar uma estimativa para o *gap* óptico da amostra através da técnica de mínimos quadrados. Assim, a técnica proposta (DASF) segue da Equação (2.25), sendo reescrita como segue

$$\ln \left[\frac{A(\lambda)}{\lambda} \right] = \ln(D) + m \ln \left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_g} \right). \quad (3.10)$$

Em seguida, deriva-se ambos os membros da equação em função do inverso do comprimento de onda incidente, λ , sobre a amostra, o que gera

$$\frac{d}{d\left(\frac{1}{\lambda}\right)} \left\{ \ln \left[\frac{A(\lambda)}{\lambda} \right] \right\} = \frac{m}{\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_g}}. \quad (3.11)$$

Logo, deve haver uma descontinuidade no gráfico do membro à direita da igualdade em (2.28) versus $\frac{1}{\lambda}$ no ponto $\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_g}$.

É possível obter o valor da energia de banda proibida, explicitamente e sem supor a natureza da transição eletrônica, através da relação proposta pela metodologia DASF, em eV, conforme segue

$$E_g^{DASF} = \frac{1239,83}{\lambda_g}. \quad (3.12)$$

Daí, munindo-se das Equações (2.28) e do valor de λ_g , o valor de m pode ser encontrado.

Por fim, outro método passível de utilização para obtenção do valor da energia de banda proibida, é o método de Kubelka-Munk, que utiliza o espectro de reflectância, em detrimento da absorbância $A(\lambda)$.

Segundo Kubelka (1954), ao considerarmos uma amostra infinitamente espessa em comparação com o comprimento de onda da radiação incidente, é possível escrever a relação entre os coeficientes de absorção, difusividade, e a reflectância da amostra analisada, conforme a equação

$$\frac{K}{S} = \frac{(R_\infty - 1)^2}{4R_\infty}. \quad (3.13)$$

Em que R_∞ é computado através de

$$R_\infty = 1 + \frac{k}{s} - \sqrt{\frac{k}{s} \left(2 + \frac{k}{s} \right)}, \quad (3.14)$$

de tal maneira que, do ponto de vista prático, é possível obter os dados de reflectância através do modo reflectância difusa no equipamento de UV-Vis. Também é possível relacionar os espectros

de absorvância, reflectância e transmitância da seguinte maneira

$$R = 1 - (A + T). \quad (3.15)$$

No método de Kubelka-Munk, entretanto, ainda é necessário realizar a extrapolação do gráfico, tal qual o método de Tauc, servindo, portanto, como técnica de verificação da compatibilidade entre resultados, conforme Myrick et al. (2011), porém com suas devidas restrições de aplicabilidade. Para todos os efeitos, essa técnica não é aplicável ao presente trabalho, visto que o método de aquisição de absorvância não é a reflectância difusa.

3.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV), é uma técnica de caracterização destrutiva, utilizada para qualificar a geometria, tamanho de grão da amostra, dentre outras características. Essa técnica já foi reportada como funcional para observar, também, domínios ferroelétricos do titanato de bário, conforme sugerem Robinson e White (1967) em seu trabalho.

A Figura 3.6, adaptada de Ali (2020), exemplifica a montagem básica de um MEV tradicional.

3.2.5 Espectroscopia Raman

Segundo Cantarero (2021), a espectroscopia Raman fundamenta-se no fenômeno da dispersão luminosa sobre uma determinada amostra. Ainda de acordo com Cantarero, na realidade, refere-se comumente a espalhamento Raman como a porção de fótons que se dispersa através de colisões inelásticas. É interessante ressaltar que o Nobel concedido ao próprio Raman na década de 1930 foi o único de um país subdesenvolvido até a atualidade.

A dispersão inelástica de fótons em um determinado material pode ser decorrente da interação entre fótons e fônons, bem como estados eletrônicos ou magnéticos excitados, de acordo com Ledinský et al. (2015).

Para o caso do titanato de Bário codopado com Nb/Co, é interessante observar quantos modos ópticos existem, de maneira a melhor compreender a influência dos codopantes na estrutura de bandas ópticas do titanato. Por isso, é importante que amostras puras sejam avaliadas, como base de comparação entre diferentes valores, assim, a espectroscopia Raman é capaz de prover informações sobre alterações na estrutura de bandas ao passo que se mudam as concentrações de codopantes, consonante com a revisão de Cantarero (2021).

A configuração clássica de um espectrômetro Raman é representado pela Figura 3.7 adaptada de Baker, Hughes e Hollywood (2016).

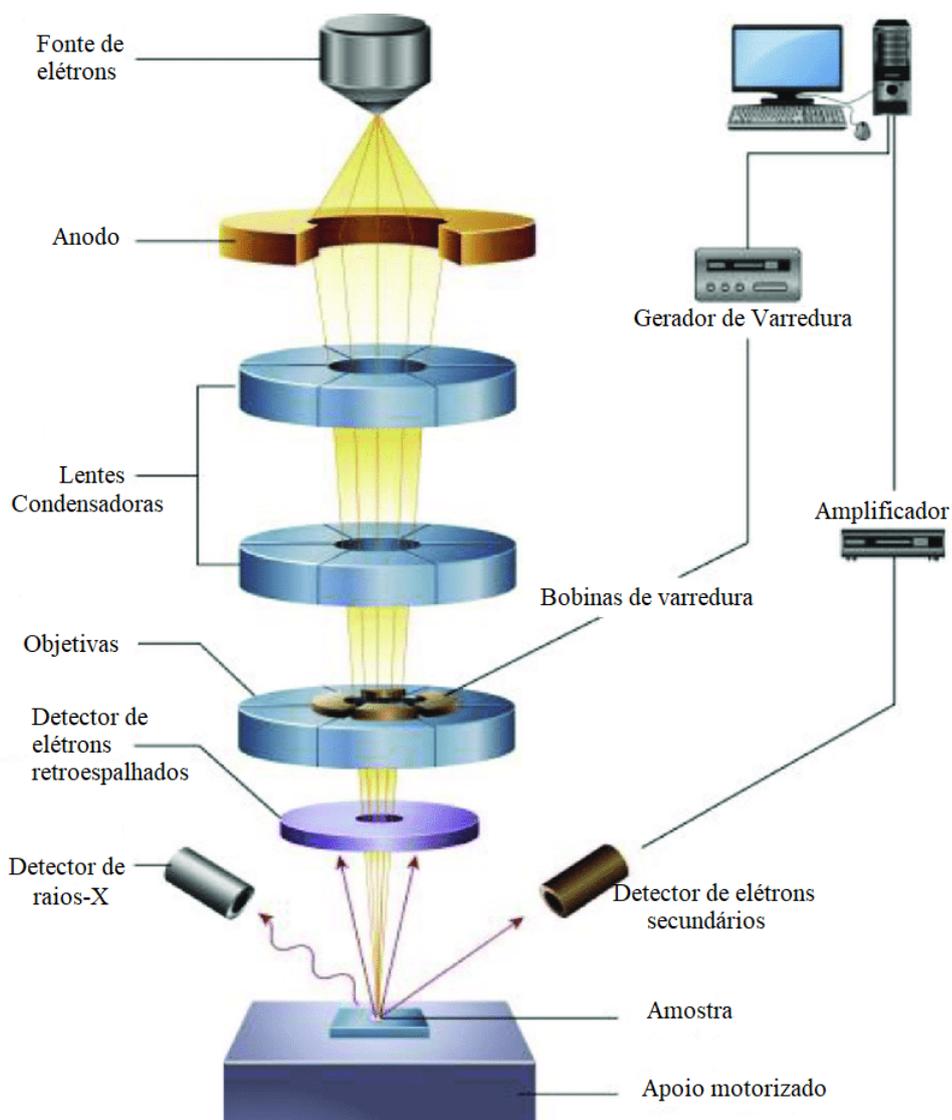


Figura 3.6: Simplificação de um microscópio eletrônico de varredura.

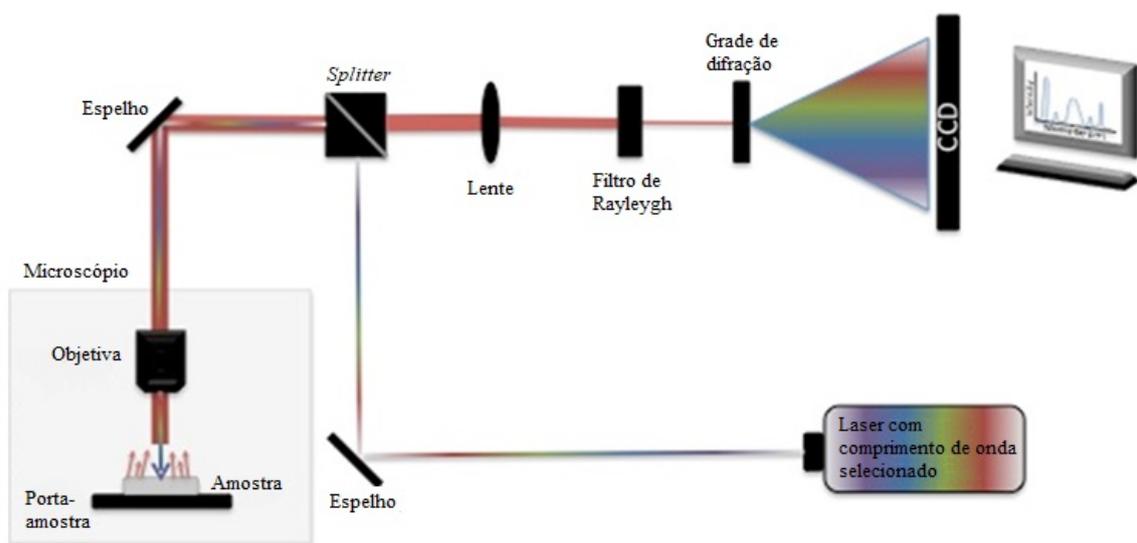


Figura 3.7: Simplificação de um espectrômetro Raman com microscópio acoplado.

4 APLICAÇÕES ENERGÉTICAS

A grande versatilidade de perovskitas permite ampla utilização em diversas aplicações distintas. Dentre as principais aplicações deste tipo de cerâmica, a utilização em conversão de energia engloba um importante ramo de filmes finos de perovskitas. Algumas aplicações são brevemente abordadas a seguir, enfatizando a colheita de energia solar.

4.1 ENERGY HARVESTING

Como visto anteriormente, as perovskitas possuem um comportamento bastante único, por decorrência das particularidades estruturais. A seguir, serão abordadas brevemente a utilização de perovskitas piezoelétricas e piroelétricas, com ênfase na perovskita codopada com BaTiO_3 e sua aplicação em energia fotovoltaica.

4.1.1 Perovskitas Piezoelétricas

As perovskitas piezoelétricas foram amplamente utilizadas como transdutor de sinal em equipamentos militares de SONAR, durante a década de 50 e 60, mas em particular o titanato de bário. Praticamente todas as perovskitas que apresentam ferroeletricidade podem apresentar efeito piezoelétrico, como apontam Roscow et al. (2018).

Segundo Covaci e Gontean (2020), aplicações de *energy harvesting* que requeiram alta tensão, alta capacitância e baixo amortecimento mecânico, costumam ter solução utilizando perovskitas piezoelétricas. Um dos problemas relacionados a esse tipo de perovskita é a presença de metais pesados em algumas estruturas, como o titanato e o zirconato de chumbo, e a possível contaminação causada pelos rejeitos do material após sua vida útil. Algumas perovskitas piezoelétricas são:

- Titanato de bário;
- Titanato de cálcio;
- Titanato de chumbo;
- Zirconato de chumbo.

4.1.2 Perovskitas Piroelétricas

As perovskitas piroelétricas, assim como as piezoelétricas, são ferroelétricas. Neste caso, a proposta é converter energia térmica em energia elétrica através de tensões geradas por gradien-

tes de temperatura, levando a movimentos relativos entre domínios ferroelétricos e emissão de portadores de carga, tal qual discutido por Tang et al. (2020).

As aplicações em conversão de energia desta tecnologia são deveras recente, sendo que a primeira aplicação energética de materiais piroelétricos foi proposta em 2012, por Yang et al. (2012). Apesar de Yang ter utilizado nanofios de ZnO, aplicações de perovskitas nessa categoria de *energy harvesting*.

Perovskitas multifuncionais, que convertem simultaneamente diferentes tipos de energia em energia elétrica, são relatadas na literatura Bai et al. (2017)

4.2 ENERGIA FOTOVOLTAICA

A aplicação de perovskitas em conversão energética apresentou enormes avanços, mostrando potencial para se tornar o método mais eficiente de conversão fotovoltaica atualmente, conforme aponta a revisão sistemática de Kim et al. (2020).

As células de silício disponíveis no mercado possuem eficiência de conversão entre 14 e 23%, sendo que as últimas são as de mais refinada tecnologia, normalmente fabricadas com silício monocristalino, o que encarece consideravelmente o processo de fabricação. A célula de silício certificada com maior eficiência foi de 26,7%. Existe um limite teórico para a eficiência máxima teórica de uma célula de silício, conhecido como limite de Shockley-Queisser. Essa relação limita a eficiência máxima possível a cerca de 33,7%, ou seja, ainda existe bastante espaço para melhorias e evoluções na arquitetura de células de silício, assim como previram Andreani et al. (2019). A Tabela 4.1 explicita a comparação entre diferentes composições de células.

Tipo de Célula	Eficiência (%)	Fonte
Multijunção III-V	35,9	Essig et al. (2017)
Filme fino de GaAs (III-V)	27,6	Kayes et al. (2011)
Silício monocristalino	26,7	Andreani et al. (2019)
Perovskita monolítica	27,3	Green et al. (2020)
Perovskita comum	25,2	Green et al. (2020)
Orgânica	11,2	Mori et al. (2015)

Tabela 4.1: Comparação entre alguns tipos de células fotovoltaicas e suas eficiências

4.3 MECANISMOS DE AUMENTO DE EFICIÊNCIA

As células de perovskitas apresentam uma enorme vantagem em relação às demais, uma vez que esse material pode permitir eficiências de conversão fotovoltaica superiores ao limite imposto por Shockley-Queisser, conforme elucidam Kim et al. (2020), cuja eficiência teórica gira em torno de 66% para condições convencionais de aplicação.

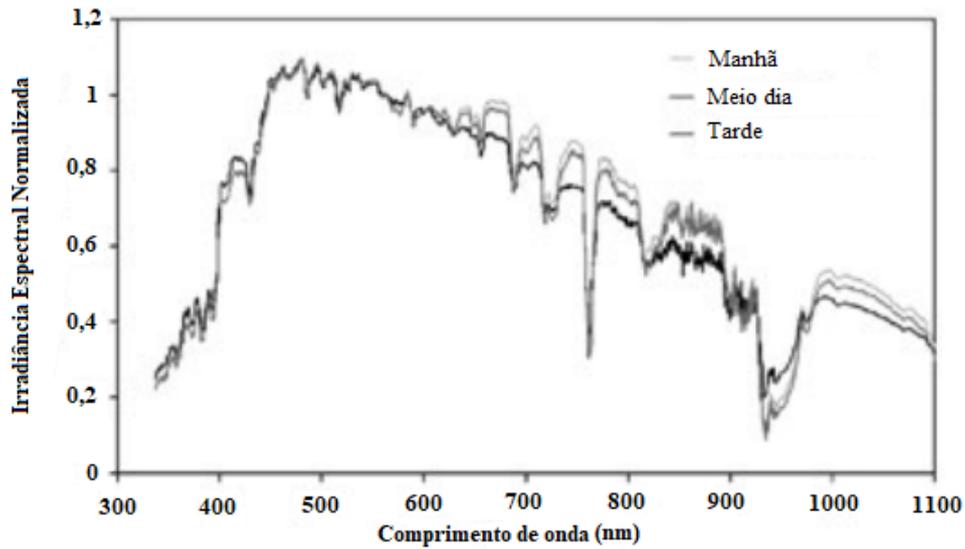
Conforme foi abordado na seção sobre estrutura de bandas, é possível controlar tal estrutura através da codopagem, que por sua vez, se realizada adequadamente, pode produzir mecanismos anômalos de transição eletrônica. Dois desses mecanismos, que são de interesse para aumento de energia fotovoltaica foram comentados anteriormente, e serão revistos a seguir.

O primeiro mecanismo passível de aumento de eficiência em células fotovoltaicas é o já citado *band tailing*, conforme relatam He et al. (2015), e Ren et al. (2020). Conforme já citado, caudas de banda reduzem a energia necessária para a transição entre as bandas de valência e condução.

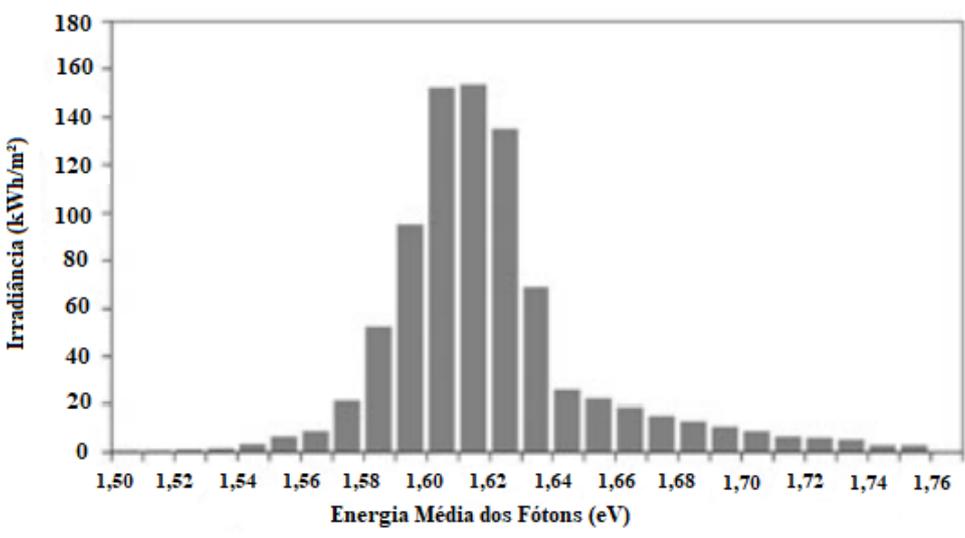
O segundo mecanismo que tende a aumentar a eficiência de células solares é o mecanismo de armadilhas, consonante com a teoria abordada por Azmi et al. (2020). As armadilhas são caracterizadas pelo surgimento de estados ocupados, permitidos no interior da banda proibida. Nesse caso, os elétrons localizados em armadilhas necessitam de menos energia para a transição de bandas. Armadilhas próximas à banda de valência são chamadas de armadilhas rasas, enquanto às formadas próximas à banda de condução são denominadas armadilhas profundas.

A intenção de reduzir o *band gap* do BaTiO₃ reside no fato deste material ser, naturalmente, um isolante. É reportado por Cai et al. (2011) uma energia de banda proibida entre 3,5 e 3,7 eV para o titanato de bário preparado via sol-gel. Parâmetros, como a concentração do sol final, têm suas influências sob a energia de *band gap* avaliadas.

É proposto por Cornaro e Andreotti (2013) que um pico de eficiência fotovoltaica é observado no comprimento de onda de luz solar com energia de fótons de 1,61 eV. O comprimento de onda associado ao pico é em torno de 500 nm, conforme a Figura 4.1.



(a) Irradiância espectral solar em função do comprimento de onda dos fótons.



(b) Irradiância normalizada em função da energia média dos fótons.

Figura 4.1: Irradiância espectral solar em função (a) do comprimento de onda e (b) da energia média dos fótons emitidos pelo Sol (adaptado de Cornaro e Andreotti (2013)).

5 METODOLOGIA DE TRABALHO

Não obstante o objetivo do trabalho, exposto no Capítulo 1, o presente Capítulo destina-se à descrição da metodologia do autor para síntese, caracterização e análise de amostras de titanato de bário, puras e codopadas com nióbio e cobalto.

5.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

Além dos equipamentos de proteção, também devem ser listados os insumos e reagentes químicos, bem como os equipamentos que serão utilizados para a síntese BaTiO_3 codopado, pela via sol-gel.

Insumos Químicos (Pureza)	Quantidade p/ embalagem
2-Propanol ($\geq 99,5\%$)	1 L
Acetato de bário ($\geq 99,999\%$)	50 g
Ácido acético ($\geq 99\%$)	2,5 L
Água deionizada	Fabricação Própria
Nitrato de cobalto (II) ($\geq 98\%$)	100 g
Isopropóxido de titânio (IV) ($\geq 97\%$)	100 mL
Óxido de nióbio (V) ($\geq 99,99\%$)	10 g
Luvras de nitrila	100

Tabela 5.1: Tabela de reagentes e insumos utilizados na síntese do BaTiO_3 .

Equipamento	Modelo
Agitador magnético com aquecimento	Kasvi K40-1810H
Balança de Precisão	Marte AD330
Difratômetro de raios-X	Bruker D8 Focus
Espectrômetro UV-Vis	Varian Carry 5000
Espectrômetro FTIR/ATR	Varian 640
Espectrômetro Raman	Renishaw InVia
Forno para tratamento térmico	Nabertherm 3000
Forno para secagem	Eletrolux 9 L
Micropipeta	Olen 100-1000 μL
Microscópio eletrônico de varredura	JEOL JSM IT-800

Tabela 5.2: Equipamentos para síntese e caracterização do BaTiO_3 .

Vidraria e Afins	Quantidade
Almofariz (250 mL)	1
Agitador magnético (15 mm)	1
Béquer (25 mL)	4
Béquer (100 mL)	1
Cadinho (50 mL)	2
Micro-colher (3 mm)	3
Micro-espátula (3 mm)	3
Pera	2
Pipeta (3 mL)	1
Pipeta (20 mL)	1
Pistilo	1

Tabela 5.3: Tabela de vidraria e equipamentos correlatos para síntese do BaTiO₃ via sol-gel.

5.2 SÍNTESE

O procedimento de síntese do BaTiO₃ foi realizado utilizando a via sol-gel, com tratamento térmico posterior, de maneira similar ao produto produzido por Andrade (2012).

A base do cálculo estequiométrico foi feita a partir do reagente mais caro, cujo uso foi otimizado, a fim de evitar desperdício de material. Dessa forma, após consultar a fabricante Sigma-Aldrich, o acetato de bário foi escolhido como base para os cálculos.

Sabendo-se que há o iminente risco de contaminação, visto que alguns porta-amostras são frequentemente usados por outros indivíduos, a quantidade de amostra produzida deve ser suficiente para que se possa realizar todos os testes de caracterização sem maiores preocupações.

A proporção de titânio deve ser muito próxima a de bário, uma vez que existe 1 átomo de bário para cada átomo de titânio, porém, ao desbalancear a proporção em 0,99 para o titânio e 1,01 para o bário, é possível garantir que a geometria resultante conterá titânio como átomo central, na estrutura obtida após tratamento térmico.

Inicialmente, considerou-se utilizar a razão 1:2 de ácido acético em relação ao acetato, porém, baseando-se nas contribuições de Gomi, Tanaka e Kamiya (2004) e Andrade (2012), foi possível compreender que quanto menor o pH, mais rápido a gelificação ocorrerá, portanto, a estequiometria da solução ácida baseia-se no pH. Foi proposto o preparo de uma solução com 3 partes de água deionizada para cada parte de ácido acético.

Para o 2-propanol, foi necessário considerar o número de mols do isopropóxido de titânio (IV). Como 4 hidrólises foram realizadas no isopropóxido, e sabendo-se que cada uma delas foi realizada por uma molécula de 2-propanol, então bastou multiplicar o número de mols isopropóxido para se obter o número de mols de 2-propanol.

Para o primeiro sol, preparou-se uma solução de ácido acético ($\geq 99,5\%$ - Sigma Aldrich) e água deionizada. A proporção padrão foi de 80 mols de água para cada mol de acetato de

bárium, e 30 mols de água para cada mol de acetato, conforme a Tabela 5.4. O sol 1 foi, então, posicionado no agitador magnético, com barra magnética a 300 rpm, até que apenas uma fase líquida no béquer fosse visível.

Reagente	Concentração	Razão Molar em Relação ao Acetato de Bário
Acetato de bário	$\geq 99,999\%$	0,99:1
Ácido acético	$\geq 99\%$	10 - 50:1
Água deionizada	-	50 - 150:1
Nitrato de cobalto (II)	$\geq 98\%$	0,003 - 0,15:1
Isopropóxido de titânio (IV)	$\geq 97\%$	1,01:1
2-propanol	$\geq 99,5\%$	4:1
Óxido de nióbio (V)	$\geq 99,99\%$	0,002 - 0,15 :1

Tabela 5.4: Reagentes, concentrações e proporções molares utilizadas na síntese do BaTiO₃.

O segundo sol foi composto pelo isopropóxido de titânio ($\geq 97\%$ - Sigma Aldrich), que deve ser misturado com 2-propanol ($\geq 99,5\%$ - Sigma Aldrich), até que exista apenas uma fase no béquer. A proporção foi de 4 mols de 2-propanol para cada mol de isopropóxido, conforme contempla o conteúdo da Tabela 5.4.

Por fim, verteu-se o béquer contendo o sol 1 no béquer contendo o sol 2, que posteriormente foram vertidos em um terceiro béquer, desta vez de 100 mL. Esse béquer foi colocado sobre o agitador, com barra magnética rotacionando a 600 RPM, e aquecimento de 80 °C, até que tomasse aspecto cristalino.

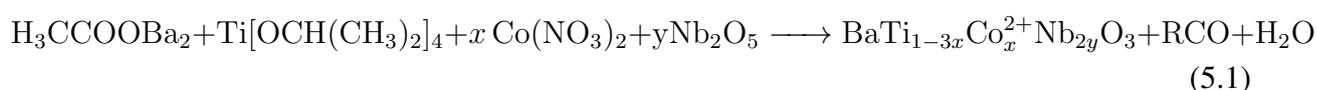
5.2.1 Codopagem

A codopagem na via sol-gel se resumiu à adição dos precursores dopantes aos sóis 1 e 2. No caso do sol 1, que contém acetato de bário, adicionou-se o nitrato de cobalto, no mesmo béquer, após a adição do acetato de bário, e antes da adição da solução de ácido acético em água. As concentrações de cobalto foram divididas em duas, uma com concentração menor do que 0,01 mol %, conforme sugere Osoro et al. (2016), e utilizou-se a concentração de 0,003 mol%, enquanto a outra concentração constante de cobalto foi de 0,15%, a fim de avaliar o efeito de excesso de cobalto na estrutura do titanato de bário, e como o nióbio influenciou na formação de fases secundárias ou se existiu dopagem de fato, além de estudar o efeito de uma pequena concentração de nióbio, em contraste com alta concentrações nos demais cenários. Portanto, a fim de avaliar o efeito destes dopantes na estrutura de bandas e energia proibida do titanato de bário, diferentes concentrações e razões molares foram utilizadas. O lote produzido está ilustrado pela Tabela 5.5, em que as concentrações dos precursores codopantes, em mol% estão ilustradas.

Código da amostra	Co (mol %.) x=	Nb (mol %.) y=
BT-700	0	0
BTCN-003002	0,003	0,002
BTCN-00310	0,003	0,10
BTCN-00315	0,003	0,15
BTCN-1505	0,15	0,05
BTCN-1510	0,15	0,10
BTCN-1515	0,15	0,15

Tabela 5.5: Tabela de designação de cada amostra. O percentual refere-se ao peso molecular de cada precursor.

A equação da reação química que governa o presente trabalho pode ser descrita como:



5.2.2 Pré-Processamento e Tratamento Térmico

Uma vez seco, o cristal deve ser transferido e macerado no almofariz, com auxílio de um pistilo, até o ponto de pó fino. A amostra deve então voltar para o béquer de 100 mL, agora para ser tratada por 2 h no forno convencional, na temperatura de 100 °C, de forma a garantir que a maior parte dos resquícios orgânicos sejam extirpados.

Após o pré tratamento, a amostra deve ser macerada uma vez mais, caso ainda restem grãos maiores, para em seguida ser transferida a um cadinho. Deve-se posicionar o cadinho no centro do forno Nabertherm, e em seguida cobri-lo com outro cadinho, com o interior voltado para baixo, a fim de criar um pequeno enclausuramento para o material não sofrer contaminação, ou contaminar o forno.

O tratamento térmico consiste no aquecimento da amostra até os 700 °C, com rampa de aquecimento de 10 °C/min, permanecendo neste patamar por 2 horas, seguindo-se de resfriamento com forno fechado, que deve durar cerca de 6 a 8 horas. Por fim, o produto deve ser transferido para eppendorfs de 1 mL, etiquetados e guardados em local ao abrigo da luz.

Vale ressaltar que todas as amostras do lote, designadas pelos códigos da Tabela 5.5 foram submetidas ao mesmo tratamento térmico acima descrito.

5.3 CARACTERIZAÇÃO E PARÂMETROS

As técnicas de caracterização utilizadas para estudar as amostras produzidas foram:

- Difração de raios-X (DRX);

- Espectroscopia ultravioleta-visível (UV-Vis);
- Microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- Espectroscopia por dispersão de energia (EDS);
- Transformada de Fourier no infravermelho;
- Espectroscopia Raman.

5.3.1 Difração de raios-X

As amostras foram submetidas a análises de DRX no equipamento Shimadzu XRD-6000, com porta-amostras de polycarbonato. As amostras foram preparadas despejando-se uma pequena quantidade de pó sobre a cavidade do porta-amostras, em seguida, prensou-se o material com uma chapa de vidro de cerca de um centímetro, sem realizar movimentos unidirecionais. Em seguida, o excesso foi removido, e o conjunto colocado no receptáculo do goniômetro.

As condições de análise foram feitas com radiação $\text{CuK}\alpha$ e os seguintes parâmetros:

- $2\theta = [20^\circ, 80^\circ]$;
- $Step = 0,01^\circ$;
- Velocidade = $1^\circ/\text{min}$;
- Tensão de 40 kV e corrente de 30 mA.

Para fins de análise mais aprofundada, foram calculados os tamanhos médios de cristalito utilizando-se os valores de FWHM fornecidos pelo *software HighScore*, e em seguida exportados para o *Origin Pro*, a fim de calcular os valores para a Equação de Scherrer (3.2).

5.3.2 Espectroscopia UV-Vis

As amostras foram preparadas em solução com água deionizada, com concentração de 3 mg/mL. As soluções contendo cada uma das amostras foram vertidas em cubetas de perfil quadrado, com 1 cm de lado, feitas em quartzo, e como o titanato de bário é muito insolúvel em água, então foi necessário utilizar um banho maria ultrassônico, com água a temperatura ambiente, por 5 minutos.

Uma cubeta de mesmas dimensões e mesmo material, porém contendo apenas água deionizada do mesmo reservatório, foi posicionada no porta-amostras do Agilent Varian Cary 5000 UV-Vis-NIR, a fim de realizar o chamado "branco" da absorbância do conjunto cubeta-água. Em seguida, as amostras foram posicionadas, uma a uma, no outro porta-amostras, para que aferições no modo de feixe duplo fossem realizadas.

As condições de análise foram:

- Intervalo de comprimento de onda de 200 a 800 nm;
- Troca de lâmpada em 400 nm;
- *Double slit mode*.

5.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia por Dispersão de Energia

As análises de MEV e EDS foram realizadas no mesmo equipamento, um JEOL 7500 F, porém as amostras tiveram que ser devidamente preparadas. *Stubs* de alumínio polido foram utilizados para receberem pequenas tiras de fita de carbono. Adiante, uma pequena quantidade de cada amostra foi despejada sobre a fita adesiva de carbono, e então posicionadas em uma câmara de vácuo, até que atingissem a pressão de cerca de 10^{-1} mbar, e finalmente uma tira de corda de carbono foi utilizada para deposição sobre os *stubs*.

Os *stubs* foram posteriormente posicionados na grelha do equipamento e fixados com auxílio da cinta metálica. Em seguida, esperou-se o evacuação da câmara, e três ampliações foram utilizadas: 700x, 4500x e 50000x, todas no modo de captura de elétrons retroespalhados. Todas as análises de EDS foram realizadas abrindo-se o obturador do canhão de elétrons, até que o número de contagens mínimo fosse de 20000 CPS, sob magnificação de 900x.

5.3.4 Transformada de Fourier no Infravermelho

As caracterizações por FTIR foram realizadas em um Agilente Varian 640, com o módulo de reflectância total atenuada (ATR) para amostras em pó. Uma pequena quantidade de amostra foi colocada sobre a cavidade do porta-amostras do módulo, e o parafuso da torre foi então tracionado até o primeiro contato com a amostra, sem que houvesse aperto de fato. Em seguida, a amostra foi avaliada entre os números de onda 4000 cm^{-1} e 600 cm^{-1} . Oito aquisições foram realizadas para a transformada de Fourier.

5.3.5 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi realizada em um Renisaw *InVia Raman microscope*, com laser He:Ne e comprimento de onda 632,8 nm. As amostras foram todas expostas ao feixe do laser por um período de 1 segundo. As amostra BT-700, BTCN-003002, BTCN-00310, e BTCN-00315 foram expostas ao laser com 100% de potência, enquanto as amostras BTCN-1505, BTCN-1510 e BTCN-1515 foram submetidas apenas à metade da potência do laser. Todas as amostras foram realizadas com 10 acumulações de medida.

5.4 PROCESSAMENTO E ANÁLISE

O processamento de dados foi feito com auxílio dos seguintes softwares de processamento e análise:

- *OriginPro*;
- *X'Pert HighScore Plus*;
- VESTA;
- *Quantum Espresso*;
- GSAS-II;
- BURAI.

Para análises de DRX, o *software X'Pert HighScore Plus* alimentado com toda a base de dados COD foi utilizado para busca de fases compatíveis com o material de cada amostra. Em seguida, as fases selecionadas com o auxílio do *X'Pert HighScore Plus* foram importadas, juntamente com os dados da amostra em pó, para o *software open source* de refinamento GSAS-II. Nesse programa, foram realizados o refinamento de Rietveld, a indexação de possíveis candidatos a célula unitária da fase principal de cada amostra, bem como seus parâmetros de rede e volume.

Ademais, o projeto foi exportado no formato CIF, para então ser importado pelo *software open source Quantum Espresso*, em que a interface gráfica de código aberto BURAI foi utilizada como ferramenta auxiliar. Vale ressaltar que a metodologia deste *software* já foi validada algumas vezes, sendo o primeiro trabalho importante relativo à capacidade deste programa sustentada pelo trabalho de Giannozzi et al. (2009). As figuras ilustrativas foram geradas utilizando-se o programa, também de código aberto, VESTA. No BURAI, foi possível selecionar os parâmetros para cálculos de estrutura de bandas, energia de Fermi e densidade de estados. Os pseudopotenciais utilizados eram do tipo com correção não linear de energia, e os valores ótimos de *cutoff* de carga e energia foram disponibilizados nos próprios arquivos de pseudopotenciais. Além disso, utilizou-se um tensor \mathbf{K} com dimensões 20X20X20 para os cálculos de caminho eletrônico sobre a rede recíproca.

O *software OriginPro* foi utilizado para as demais análises gráficas, que compreendem os resultados dos experimentos pelas técnicas de Raman, ATR e UV-Vis. Para o UV-Vis, foram plotadas as curvas de Tauc, conforme previamente mencionado, uma vez que a relação de Kubelka-Munk se aplica apenas para reflectância difusa, que não foi o caso do modo de aquisição do presente trabalho.

6 RESULTADOS E ANÁLISES

Este capítulo dedica-se à discussão e análise dos resultados obtidos pela avaliação das amostras produzidas, sob diferentes procedimentos experimentais.

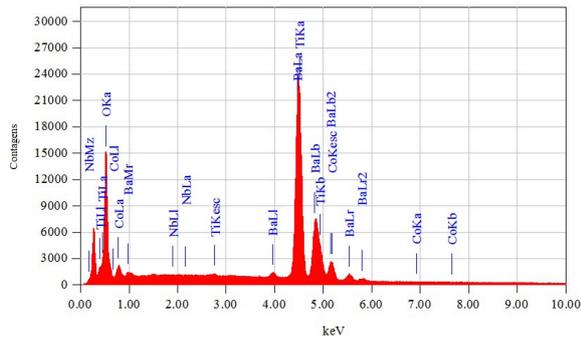
6.1 ESPECTROSCOPIA POR DISPERSÃO DE ENERGIA

As análises de EDS foram realizadas com aumento de 900x em regiões específicas das amostras. A técnica de EDS caracteriza-se como uma técnica de cunho mais qualitativo, uma vez que estima-se a presença de átomos numa determinada região da amostra analisada, portanto, a menos que um mapeamento de composição seja feito para cada amostra, não é possível precisar a composição por inteiro do material, mas é possível elucidar algumas questões morfológicas, que serão abordadas futuramente.

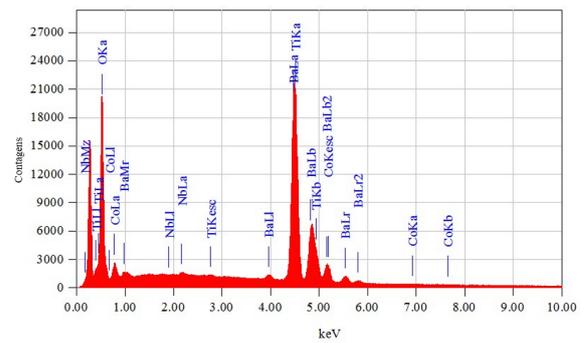
Primeiramente, para a amostra de controle BT-700, foram encontrados resquícios de Co na região analisada, porém com um baixíssimo percentual desse átomo na composição da região avaliada, cerca de 0,03% de Co, como pode ser visto no Painel (a) da Figura 6.1. Como será discutido adiante, a difração de raios-X não detectou fases formadas por esse elemento, portanto, pode-se inferir que a contaminação da amostra ocorreu durante o transporte do porta-amostras contendo os *stubs* para análise.

Nas demais amostras, as regiões avaliadas apresentaram composições atômicas diferentes daquelas que se esperava obter à partir dos cálculos estequiométricos para a síntese, e isso é devido ao fato de que a distribuição atômica não ser homogênea, e além disso, o cálculo feito considerou que 100% de eficiência na reação, ou seja, todos os precursores seriam convertidos em BaTiO_3 , o que não ocorreu, possivelmente pela temperatura e tempo de tratamento térmico.

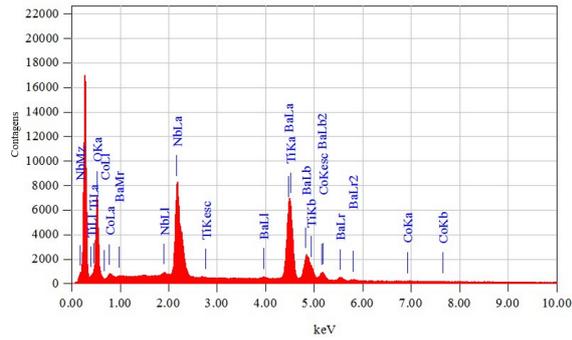
A Figura 6.1 apresenta os gráficos de EDS para cada amostra amostra produzida



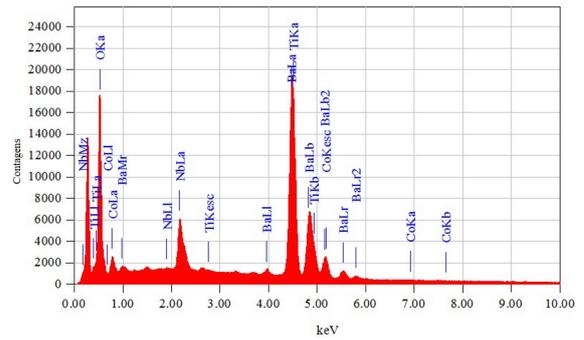
(a) BT-700.



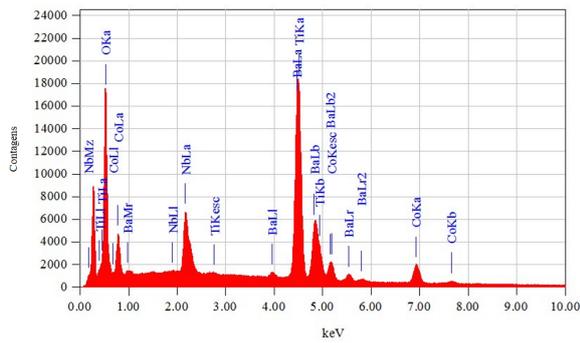
(b) BTCN-003002.



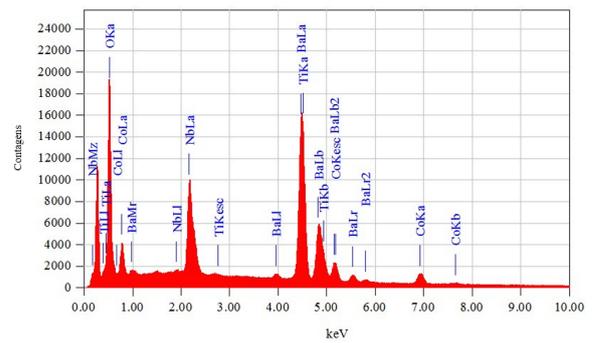
(c) BTCN-00310.



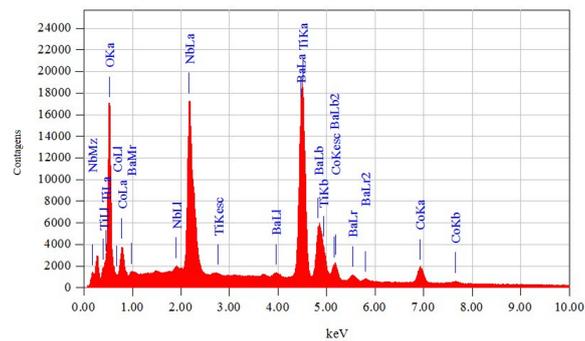
(d) BTCN-00315.



(e) BTCN-1505.



(f) BTCN-1510.



(g) BTCN-1515.

Figura 6.1: Espectroscopia por dispersão de energia das amostras produzidas.

6.2 TRANSFORMADA DE FOURIER NO INFRAVERMELHO/REFLEXÃO TOTAL ATENUADA

A análise de reflexão total atenuada, indicada pela Figura 6.2, foi realizada utilizando o módulo ATR do equipamento de UV-Vis anteriormente citado. As bandas entre 550 e 650 cm^{-1} foram descartadas, por caracterizarem o transiente do laser utilizado. Com isso, as principais bandas averiguadas foram as de 1426 cm^{-1} e 857 cm^{-1} , que correspondem aos modos de vibração das ligações de carbonatos, como elucidada Lazarevi et al. (2009).

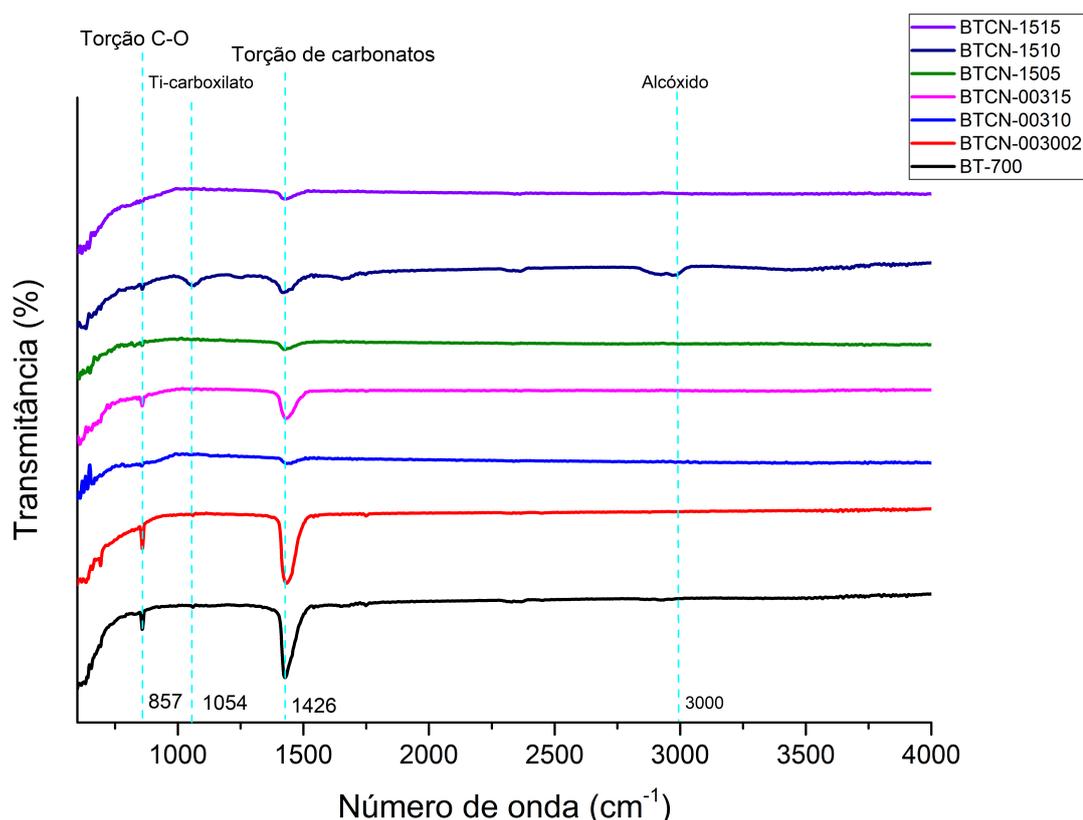


Figura 6.2: Reflexão total atenuada de todas as amostras fabricadas.

É visível que na amostra de controle, BT-700, houve grande formação de carbonato, visto a intensidade dos picos em 1426 cm^{-1} e 857 cm^{-1} . Esse fenômeno deve-se ao fato de o tratamento térmico ser a uma temperatura relativamente baixa e por apenas duas horas, como explica Andrade (2012), em que ainda há formação de carbonato de bário, porém, é perceptível que a presença dos dopantes promovem uma considerável redução na quantidade de carbonato formado.

As amostras BTCN-00310, BTCN-1505 e BTCN-1515 apresentaram pouca formação de BaCO_3 , e a BTCN-00310, em particular, foi a amostra com menor presença dessa fase. A amostra BTCN-1510 foi a única a apresentar um pico alargado em 3000 cm^{-1} , que provavelmente se refere à presença de uma pequena quantidade de alcóxido não reagido, concordando com Vinita et al. (2022), o que poderia explicar a presença de Ti-carboxilato proeminente, na banda de 1054

cm – 1. As amostras BT-700 e BTCN-003002 apresentaram um ínfimo pico na mesma região de Ti-carboxilato, porém nenhuma quantidade de alcóxido remanescente.

6.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A técnica de MEV foi empregada com o intuito de avaliar a distribuição, tamanho médio e morfologia das partículas de titanato de bário e demais fases. É possível notar, a partir da amostra de controle BT-700, que os grãos tendem a ser maiores e mais definidos, com morfologia aproximadamente tetragonal no titanato puro, como a Figura 6.3 ilustra, e de acordo com os resultados de Zhou et al. (2021). Sob magnificação de 4500x é possível notar a existência de duas fases, uma de geometria bem definida, enquanto a outra corresponde aos aglomerados ainda amorfos nessa amplificação, tal qual a Figura 6.4 ilustra, que se distribuem sobre partículas maiores, como uma camada de textura diferente, que corresponde ao titanato que não teve energia suficiente para se fundir aos demais grãos vizinhos para consolidar por completo as partículas maiores observadas em 700x. A presença de carbonato de bário também contribui para o aspecto de textura, como indica o trabalho de Chen et al. (2001).

Sob aumento de 50000x, é possível perceber que existem duas morfologias diferentes de grão, um maior e de aspecto retangular ou quadrado, enquanto ao fundo é possível observar pequenas partículas com formato aproximadamente esférico, de acordo com a Figura 6.5. As partículas menores nesse caso correspondem a pequenas núcleos de titanato, que não tiveram tempo ou energia suficiente para se mesclar às partículas vizinhas, como ocorre no plante principal da imagem.

A amostra BTCN-003002 apresentou partículas de menor tamanho sob ampliação de 700x, como mostra a Figura 6.3. Por outro lado, sob ampliação de 4500x, na Figura 6.4 é notória a ausência das regiões texturizadas ao redor de partículas maiores, e pode-se observar que a densificação dessa amostra foi menor do que aquela observada na amostra BT-700. Por fim, sob aumento de 50000x, na Figura 6.5, pode-se observar também a presença de partículas com morfologia aproximadamente retangular, enquanto outras partículas menores apresentaram aspecto esférico. Novamente, é possível notar que algumas partículas não obtiveram energia suficiente para fundirem-se, podendo ser atribuída ao pentóxido de nióbio, como elucidam as imagens de MEV de Hashemzadeh et al. (2015).

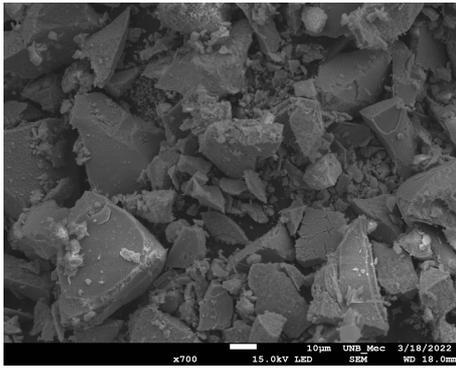
Nas amostras BTCN-00310 e BTCN-00315 sob magnificação de 700x, conforme a Figura 6.3, depreende-se que a densificação da BTCN-00310 foi menor do que a densificação da BTCN-00315, e isso pode ser devido a maior quantidade de nióbio na forma de óxido não reagido durante a síntese. Por outro lado, sob a magnificação de 4500x das imagens na Figura 6.4, vê-se que há partículas bem mais definidas geometricamente na amostra BTCN-00310, enquanto a amostra BTCN-00315 apresentou mais quantidade de estruturas alongadas, com pouca diferenciação geométrica, que pode ser um indicativo, novamente, de óxido de nióbio não reagente e parcialmente

cristalizado, conforme elucidado no trabalho de Kreissl et al. (2017). Segundo os autores, a geometria alongada do pentóxido de nióbio relaciona-se com a acidez do meio. As imagens da Figura 6.5 mostram que há uma tendência sobre a questão de partículas maiores, de geometria aproximadamente tetragonal ou ortorrômbica, enquanto outras partículas menores aparentam uma esfera.

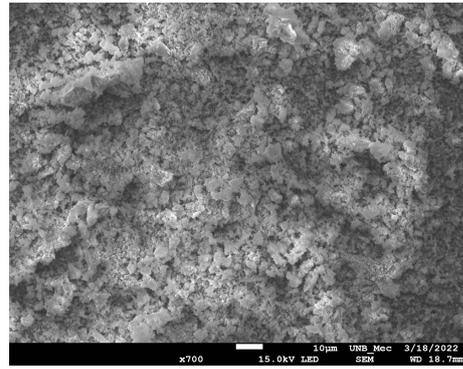
As amostras BTCN-1505 e BTCN-1510, na Figura 6.3, apresentaram densificação similar à BTCN-00315, com ampliação de 700x, porém com maior número de partículas de maiores dimensões e geometria mais definida. A densificação da BTCN-1505 se assemelhou também à amostra BTCN-00310, enquanto a BTCN-1510 apresentou elementos semelhantes tanto à BTCN-1505 (poucas partículas com boa definição geométrica), quanto à BT-700 (partículas de grandes dimensões sob magnificação de 700x).

Sob ampliação de 4500x, referente às imagens da Figura 6.4, as amostras BTCN-1510 e BTCN-1515 apresentaram partículas pequenas aglomeradas sobre partículas consideravelmente maiores, enquanto a amostra BTCN-1505 apresentou partículas de morfologia mais uniforme, com poucas partículas de maiores dimensões que as demais.

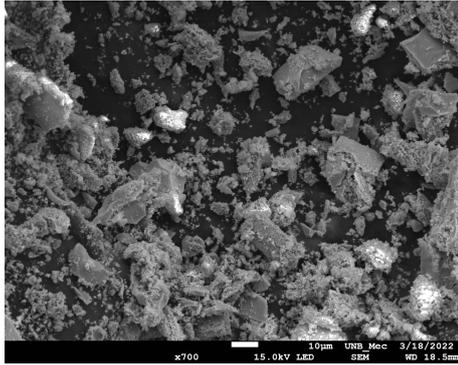
Ademais, sob o aumento de 50000x das imagens na Figura 6.5, a amostra BTCN-1505 apresentou partículas maiores do que aquelas observadas na BTCN-1515, porém menores do que as partículas observadas na amostra BTCN-1510. É interessante perceber que a cristalização não ocorreu totalmente na amostra BTCN-1515, como pode-se perceber pelas descontinuidades das partículas, apesar de estarem parcialmente fundidas ou muito próximas.



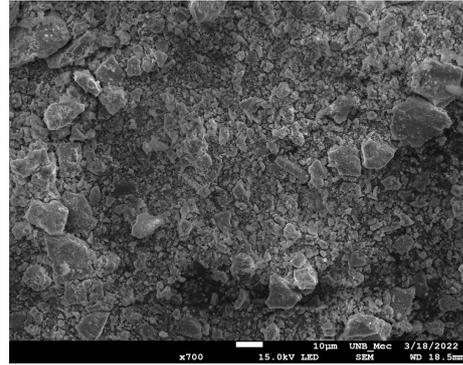
(a) BT-700.



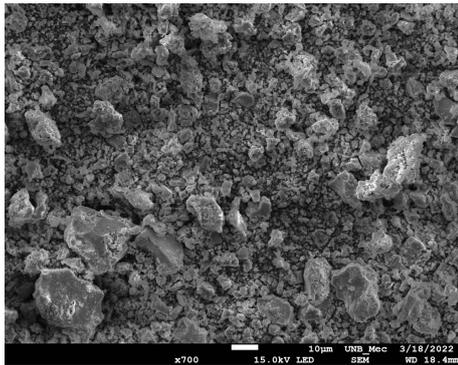
(b) BTCN-003002.



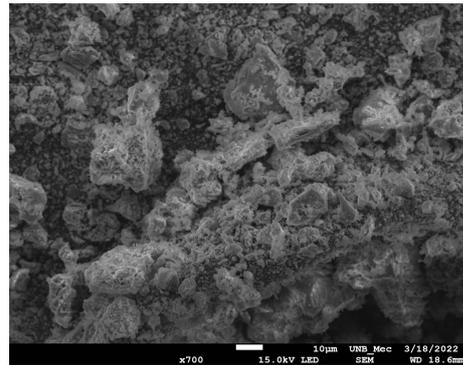
(c) BTCN-00310.



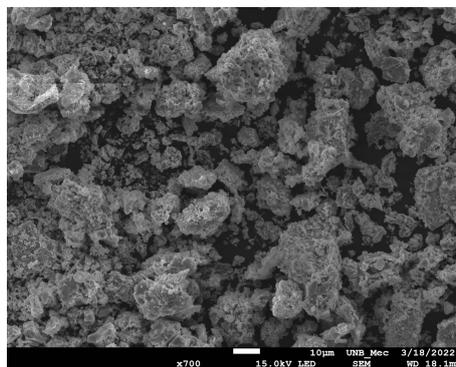
(d) BTCN-00315.



(e) BTCN-1505.

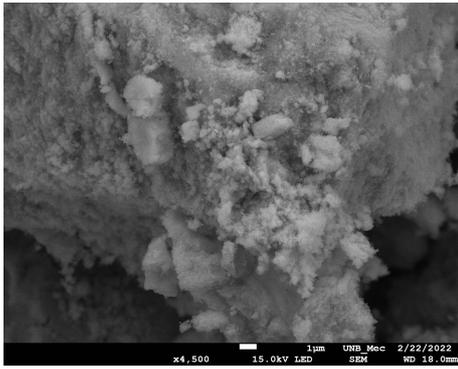


(f) BTCN-1510.

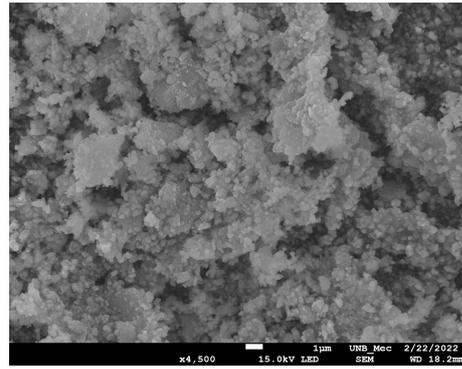


(g) BTCN-1515.

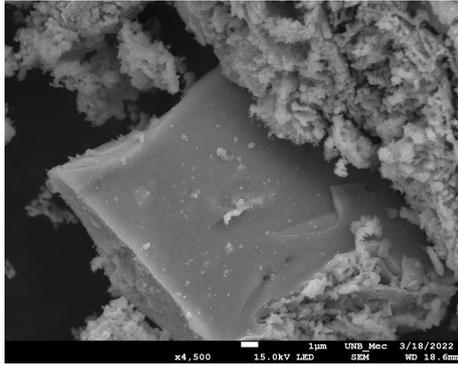
Figura 6.3: MEV com ampliação de 700x de todas as amostras.



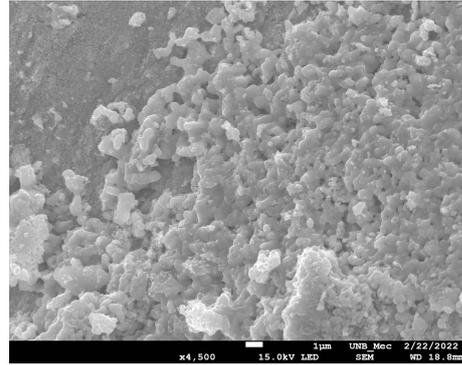
(a) BT-700.



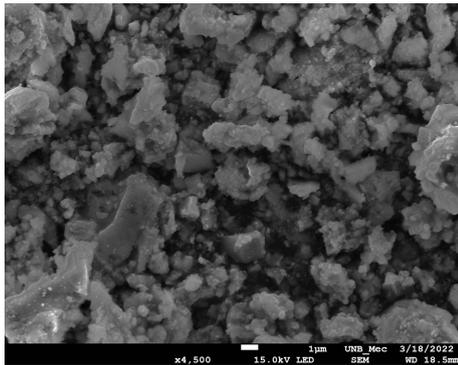
(b) BTCN-003002.



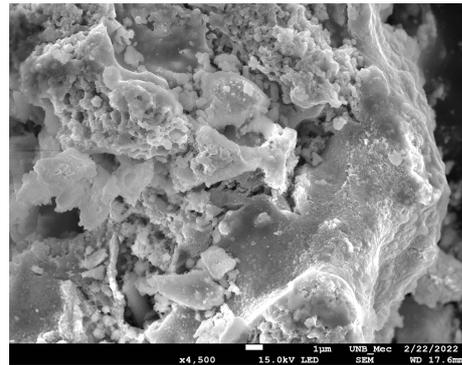
(c) BTCN-00310.



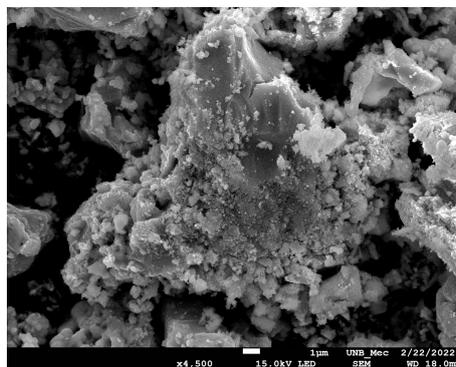
(d) BTCN-00315.



(e) BTCN-1505.

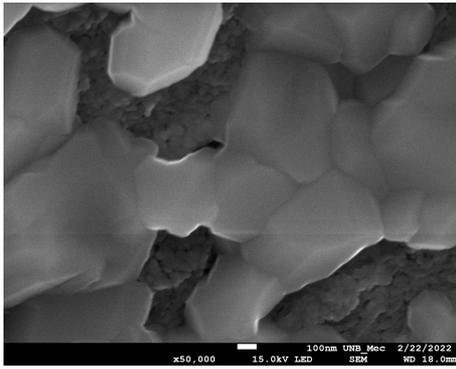


(f) BTCN-1510.

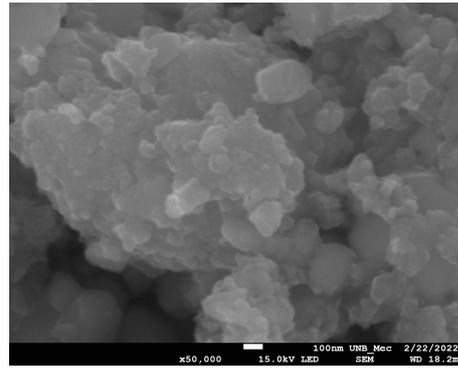


(g) BTCN-1515.

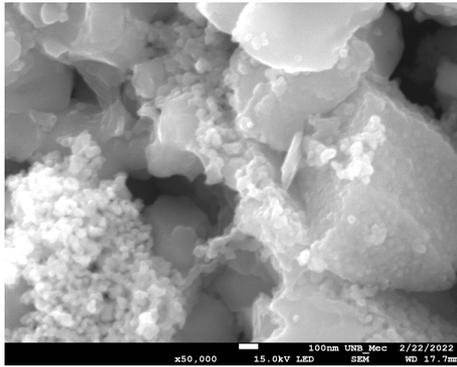
Figura 6.4: MEV com ampliação de 4500x das amostras produzidas.



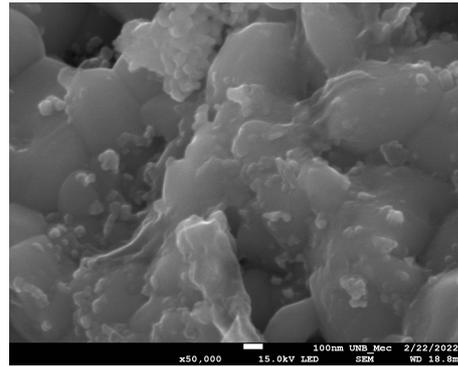
(a) BT-700.



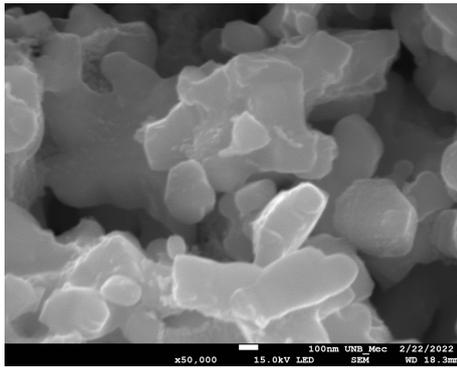
(b) BTCN-003002.



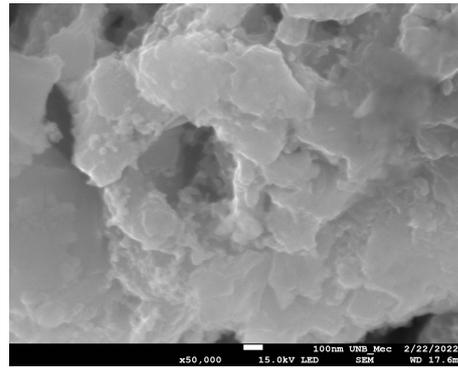
(c) BTCN-00310.



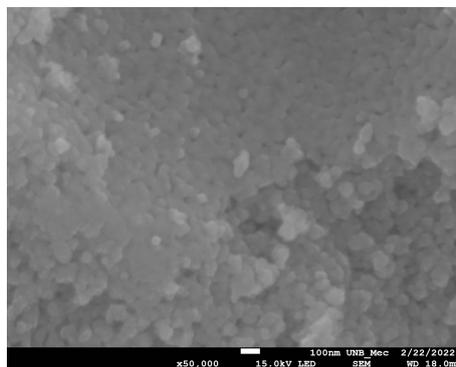
(d) BTCN-00315.



(e) BTCN-1505.



(f) BTCN-1510.



(g) BTCN-1515.

Figura 6.5: MEV com ampliação de 50000x das amostras produzidas.

6.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A difração de raios-X foi uma técnica fundamental para elucidar as fases mais importantes para o presente trabalho. Inicialmente, a primeira etapa consistiu na identificação das fases do titanato de bário. De acordo com Harizanov A. Harizanova (2003), os picos referentes ao titanato de bário nas amostras BT-700, BTCN-00310, BTCN-00315 e BTCN-1515 nas posições: $2, 1^\circ$, $31, 4^\circ$, $38, 6^\circ$, dupla em $45, 0^\circ$ e $45, 5^\circ$, $50, 8^\circ$, $56, 2^\circ$, $65, 6^\circ$, $74, 7^\circ$ e $79, 1^\circ$, correspondem aos picos principais do titanato de bário, conforme ilustrado na Figura 6.6.

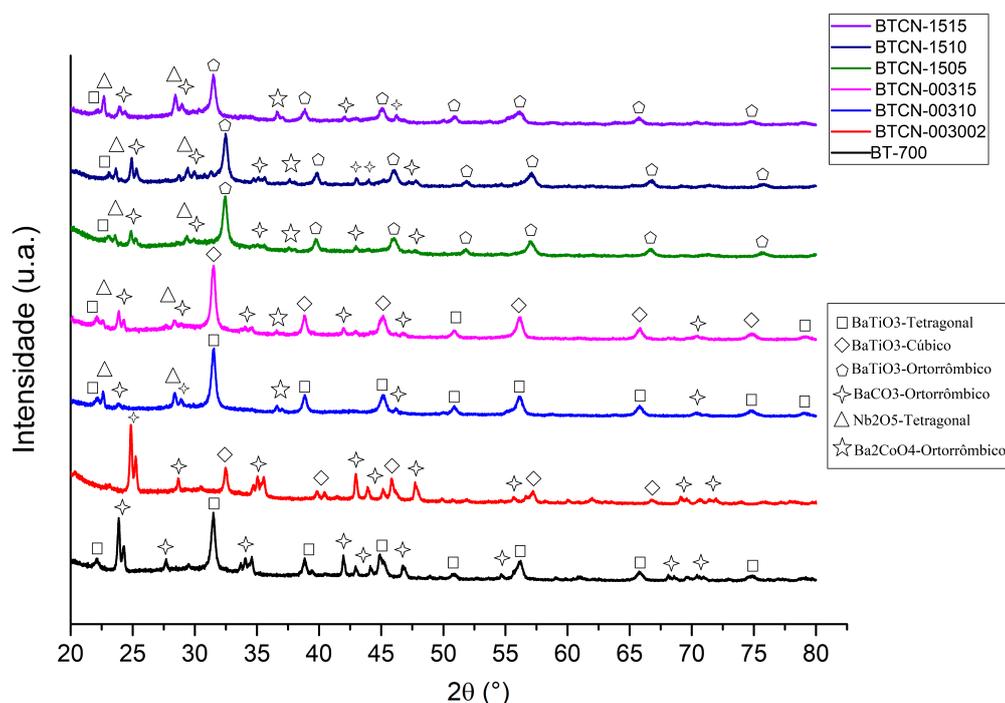


Figura 6.6: Difração de raios-X das amostras produzidas. As fases estão identificadas pelos símbolos na legenda.

A Figura 6.6 faz alusão a outras fases formadas em cada amostra, sendo elas o pentóxido de nióbio não reagido na forma tetragonal, indicado pelos picos nas posições $27, 63^\circ$ e $22, 52^\circ$; carbonato de bário na fase ortorrômica, indicado pelos picos nas posições $23, 85^\circ$, $24, 26^\circ$, $27, 60^\circ$, o triplice em $34, 10^\circ$, $42, 05^\circ$, $42, 97^\circ$, $44, 09^\circ$, $54, 51^\circ$, e as protuberâncias entre $68, 1^\circ$ e $70, 4^\circ$; óxido de bário e cobalto, evidenciado pela dupla de picos que surgem em $36, 53^\circ$ e $37, 04^\circ$. Todos os resultados foram obtidos através de identificação de fases pelo *software HighScore Plus*, confirmados pela base de dados COD, e corroborados pelos trabalhos de Salim, Ismail e Halbos (2019), Razavi et al. (2020) e Kreissl et al. (2017).

Com relação às possíveis geometrias do titanato de bário, foram obtidos diferentes resultados. Primeiramente, é perceptível um deslocamento de cerca de $1, 00^\circ$ nas amostras BTCN-003002, BTCN-1505 e BTCN-1510, e de acordo com Athayde et al. (2017), esse deslocamento observado é em decorrência da dopagem efetiva da estrutura. Além disso, o pico (ou os picos) nas posições em torno de $45, 5^\circ$ são fundamentais para compreender a geometria do material, uma vez que,

concordando com o exposto no trabalho de Selvaraj et al. (2015), quando o titanato apresenta dois picos centrados nas linhas tracejadas (que indicam os planos (002) e (200)), significa que há fortes indícios de que a geometria seja tetragonal, como é o caso das amostras BT-700 e BTCN-00310, conforme a Figura 6.7. Caso o pico coincida com o centro geométrico entre as linhas e tiver aspecto de topo suave, pode-se inferir que a geometria é ortorrômbica ou romboédrica, e caso apenas um topo resida sobre uma das linhas, pode-se depreender que existe a formação de fase cúbica. A fase formada pode ser pseudo-cúbica, quando há um surgimento de ombro na região inferior do pico em $45,5^\circ$, como é o caso da amostra BTCN-003002, segundo abordado por Kaya, Kalem e Akyildiz (2019).

Para determinar a geometria das amostras que recaem sobre a classificação de ortorrômbica ou romboédrica, recorreu-se às conclusões obtidas por Osoro et al. (2016), que mostra como o excesso de cobalto na estrutura pode promover a estabilização da fase ortorrômbica, em detrimento da fase romboédrica, já que existe uma parcela de nióbio que ainda fornece parte da estabilidade acerca de vacâncias de oxigênio.

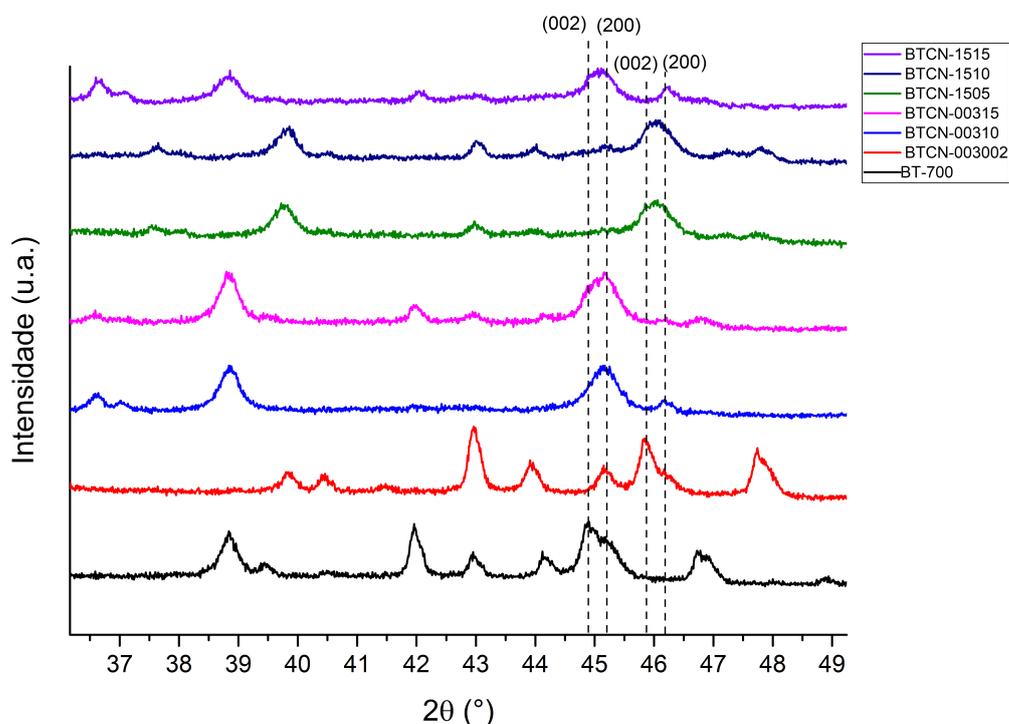


Figura 6.7: Diagrama com ampliação na região que contém os picos característicos de diferentes fases do titanato de bário.

Para a determinação da presença de óxido de nióbio, foi utilizado como análise auxiliar a morfologia observada de amostras com cobalto constante a 0,003 mol% na técnica de MEV, além dos esclarecimentos fornecidos por Salim, Ismail e Halbos (2019). Por outro lado, para identificar a fase formada pelo cobalto, a coloração das amostras foi extremamente importante. O titanato de cobalto é uma perovskita de intensa cor verde, inclusive utilizado comercialmente como pigmento. A Figura 6.8 mostra a coloração verde-claro pastel apresentada pela amostras

BTCN-003002, o que sugere a formação dessa fase nesta amostra, além de sugerir que, ou não houve formação dessa fase em outras amostras, ou sua quantidade foi irrelevante comparada às demais fases. As amostras com cobalto constante a 0,15 mol% apresentaram coloração cinza-escuro, quase preto, que coincide com a coloração do óxido de bário e cobalto, que é de tom preto profundo. Neste caso, as amostras eram um pouco mais claras devido a presença de titanato de bário que é branco, e carbonato de bário, que também tem cor alva.



Figura 6.8: Amostras em pó produzidas. Da esquerda para a direita, BT-700, BTCN-003002, BTCN-00310, BTCN-00315, BTCN-1505, BTCN-1510, BTCN-1515.

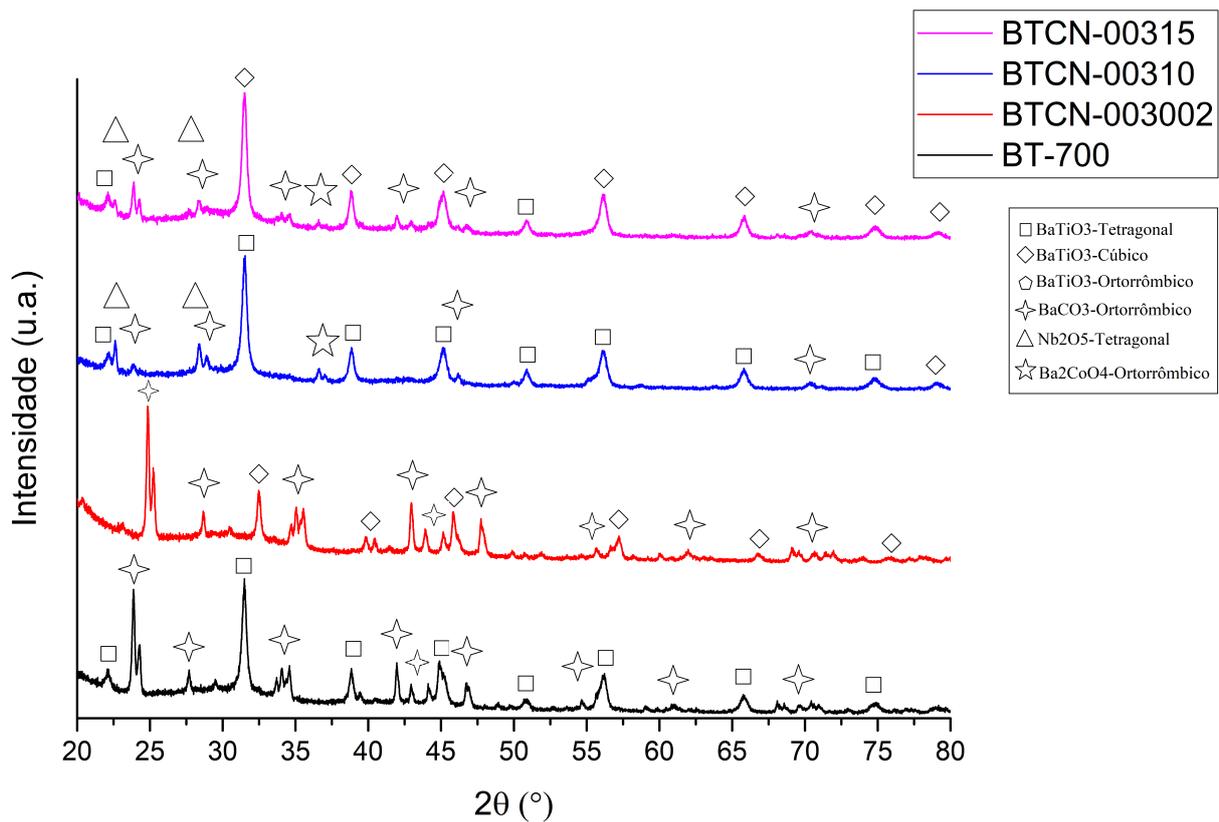
De acordo com Paunovic et al. (2020), a dopagem com nióbio promove algumas alterações fundamentais na estrutura do titanato de bário, como a redução na constante de Curie, então, para grandes concentrações de nióbio e pouco cobalto, como nas amostras BTCN-00310 e BTCN-00315 foi possível observar que não houve dopagem efetiva, já que não houve deslocamento de picos em relação à BT-700. Para a amostra BTCN-00310, a concentração de nióbio não foi grande o suficiente para que prevalecesse a fase cúbica, como ocorre na BTCN-00315, apenas suprindo as vacâncias geradas pelo Co e promovendo aumento do tamanho de cristalito, como ilustrado na Tabela 6.1.

Para amostras com cobalto a 0,003 mol%, como vê-se no Painel (a) da Figura 6.9, foi possível perceber que o aumento da concentração de nióbio promoveu uma redução nos picos em torno de $30,0^\circ$ $37,5^\circ$, donde sugere-se que o pentóxido de nióbio removeu mais energia do tratamento térmico para cristalizar parcialmente, como foi visto nas figuras de MEV com estruturas alongadas e sem forma definida. Desse modo, a mesma energia foi distribuída para mais pentóxido, resultando em menos energia disponível para formação ou cristalização de fases de cobalto, porém também retirou energia das reações de cristalização do titanato e promoveu estabilização da estrutura cúbica em detrimento da tetragonal na amostra BTCN-00315, em uníssono com o aumento de formação de carbonato de bário. Já nas amostras do Painel (b) da Figura 6.9, nota-se

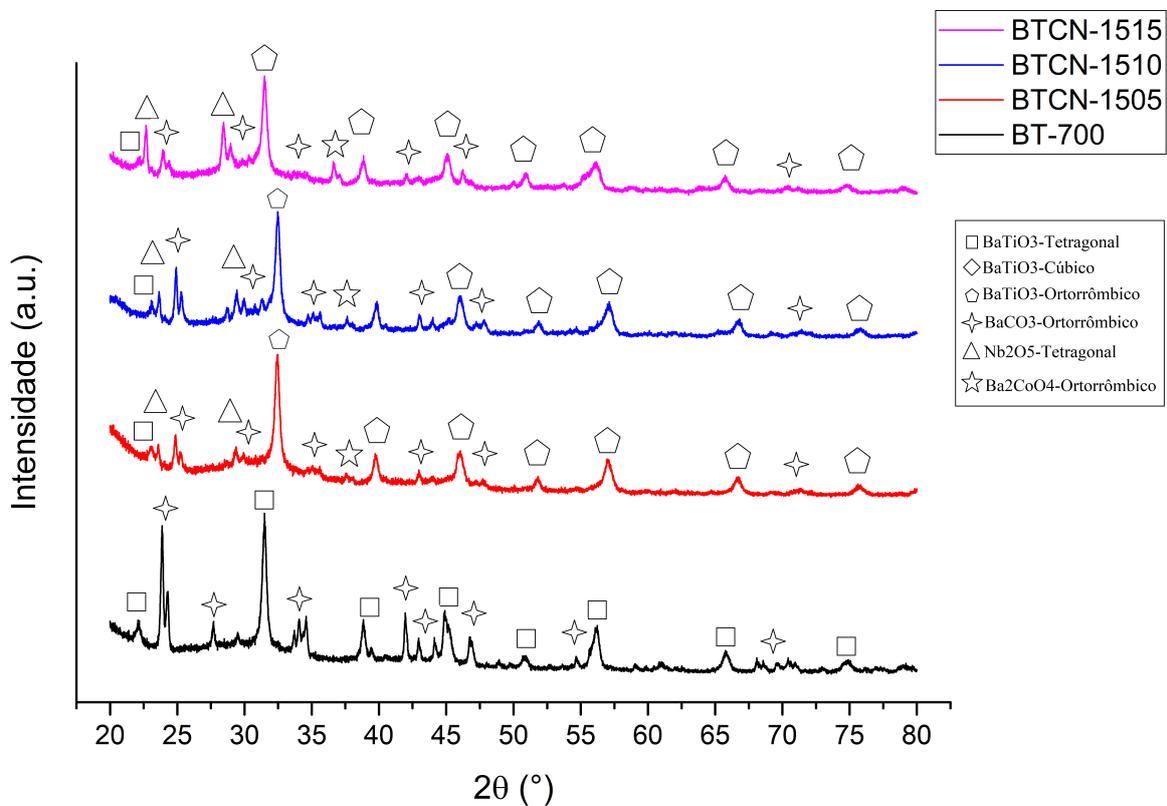
um comportamento similar, porém, há menos formação de carbonato de bário na amostra BTCN-1515 do que nas demais, entretanto há um aumento expressivo na formação das fase de óxido de bário e cobalto, bem como o pentóxido de nióbio.

Amostra	Fase principal (%) $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	a (Å)	b (Å)	c (Å)	c/a	Volume da célula (Å³)	Tamanho médio de cristalito (Å)
BT-700	BaTiO ₃ -T (45%)	7,45	-	1,74	0,23	60,84	79,29
BTCN 003-002	BaTiO ₃ -C (36%)	7,81	-	-	-	476,46	183,28
BTCN 003-10	BaTiO ₃ -T (62%)	2,83	-	8,03	2,84	64,19	178,18
BTCN 003-15	BaTiO ₃ -C (42%)	4,01	-	-	-	64,60	280,00
BTCN 15-05	BaTiO ₃ -O (34%)	3,05	3,19	7,06	2,31	68,93	160,54
BTCN 15-10	BaTiO ₃ -O (30%)	2,61	4,51	5,57	2,13	65,51	215,54
BTCN 15-15	BaTiO ₃ -O (32%)	2,84	4,01	5,67	2,00	64,67	37,77

Tabela 6.1: Tabela com informações sobre as fases principais em cada amostra.



(a) DRX das amostras de controle e com 0,003 mol% de Co.



(b) DRX das amostras de controle e com 0,15 mol% de Co.

Figura 6.9: MEV com ampliação de 50000x das amostras produzidas.

Contrastantemente, a amostra BTCN-003002 apresentou célula unitária de dimensões consideravelmente maiores do que as amostras BT-700, BTCN-00310 e BTCN-00315, e isso é um reflexo da prevalência pelas substituições Nb-Ti em detrimento a substituições Co-Ti, de modo que o crescimento anormal de cristalito é uma consequência da dopagem com nióbio, como apontado por Paunovic et al. (2020). Ora, como é possível ver na Figura 6.7, a formação de um ombro no pico da posição 45,5 denota uma fase pseudo-cúbica, provavelmente em decorrência da influência do cobalto.

Adiante, a Tabela 6.1 apresenta parâmetros de rede para as três amostras com 0,15 mol % de Co. As três amostras apresentaram geometria ortorrômbica, como explicitado previamente, possivelmente em decorrência da presença do cobalto na estrutura, porém, foi possível observar a formação de pequenas quantidades de titanato tetragonal, como sugerem a Figura 6.9.

Com excesso de cobalto, o aumento do nióbio propicia a redução da energia de rede, o que faz com que, à medida que a fase não muda, há uma redução no volume de célula unitária e tamanho médio de cristalito, fornecido pela Equação de Scherrer (3.2), previamente debatida.

Por fim, a Tabela 6.1 trás maiores informações acerca dos demais parâmetros de rede, fator de tetragonalidade e composição da fase de titanato de bário em cada amostra.

6.5 ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISÍVEL

A espectroscopia UV-Vis foi utilizada como forma de elucidar como a absorbância luminosa das amostras variaram de acordo com a concentração dos dopantes, para em seguida, realizar o plot de Tauc para transições diretas e indiretas, com a finalidade de estimar a energia de banda proibida de cada amostra.

Inicialmente, deve-se esclarecer que, na Figura 6.11, curvas com inclinação suave entre 1,50 e 3,10 eV são devidas ao espalhamento Rayleigh da luz visível, como aponta He et al. (2021), para amostras dispersas em meio aquoso, portanto, essa região foi descartada para avaliação da energia de *band gap*.

A Figura 6.10 apresenta a absorbância em função do comprimento de onda para todas as amostras. Na amostra de controle BT-700, foi identificada uma região principal de transição eletrônica direta e permitida, conforme o Tauc plot mostrado na Figura 6.11, com energia de banda proibida de 4,17 eV. Para esta amostra, as outras regiões de absorção constituem um efeito anisotrópico da geometria, como esclarece Li et al. (2017).

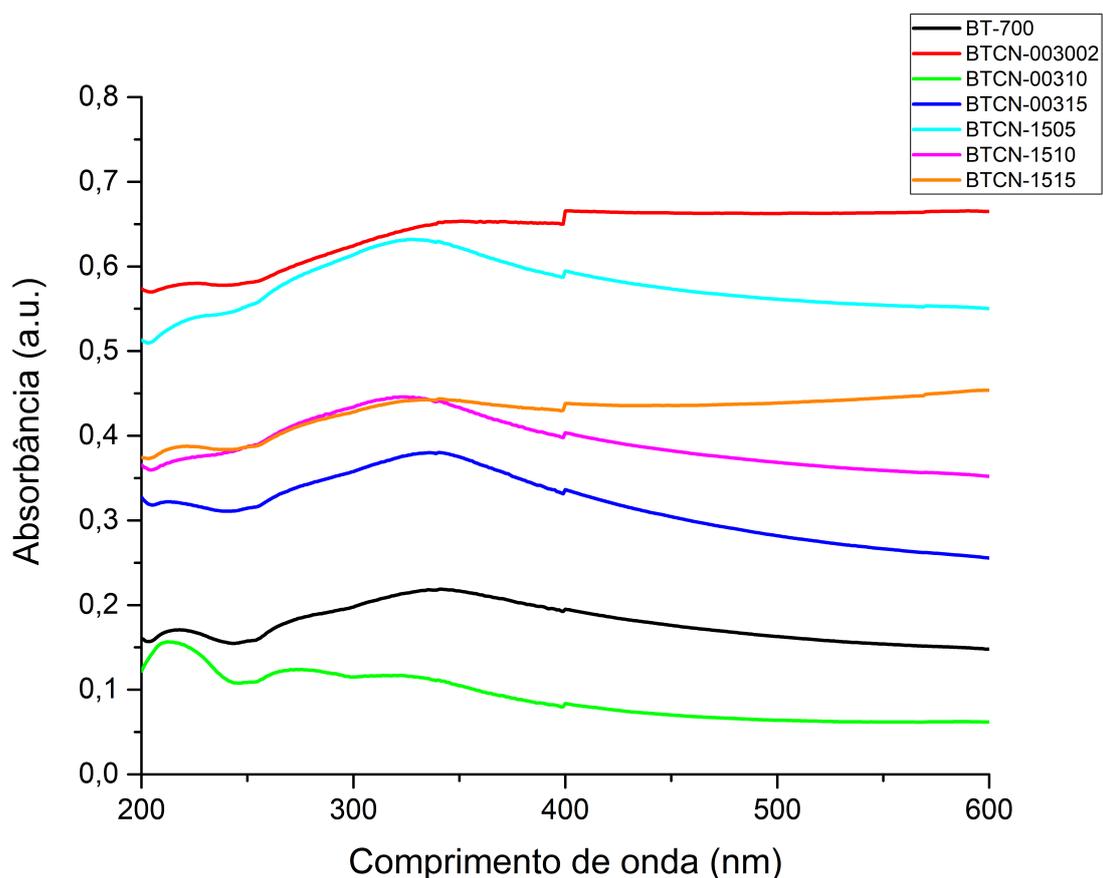
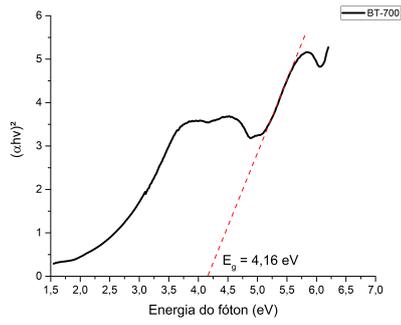
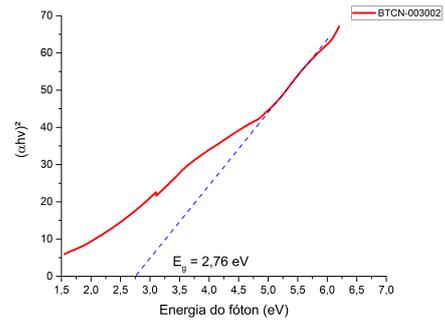


Figura 6.10: Espectro de absorvância das amostras produzidas.

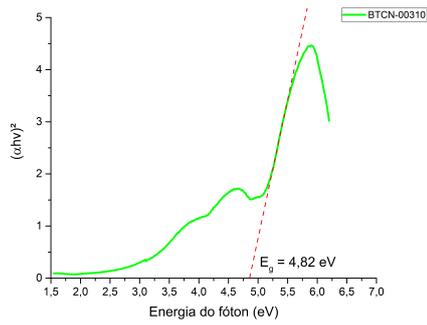
As amostras contendo apenas 0,003% mols de cobalto apresentaram energias de banda proibida crescente com o aumento de nióbio, com $Nb/Co > 1$, como ilustram as imagens da Figura 6.11, porém todas menores do que a energia de *band gap* da amostra de controle. A amostra BTCN-003002, em particular, apresentou um valor menor de *band gap* do que o intervalo comum para o titanato de bário, como elucidada Suzuki e Kijima (2005). Os gráficos sugerem que a energia de *band gap* possuem relação com a razão molar Co/Nb em detrimento das concentrações individuais desses elementos na rede. As energias de banda proibida das amostras BTCN-003002, BTCN-00310 e BTCN-00315 foram de, respectivamente, 2,82 eV, 4,82 eV e 3,49 eV.



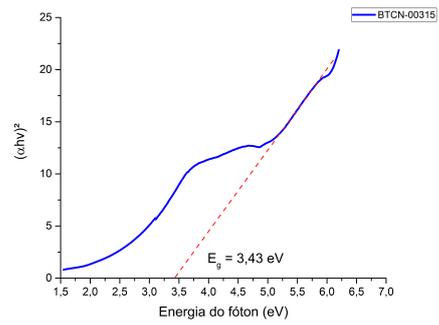
(a) Tauc plot direto para BT-700.



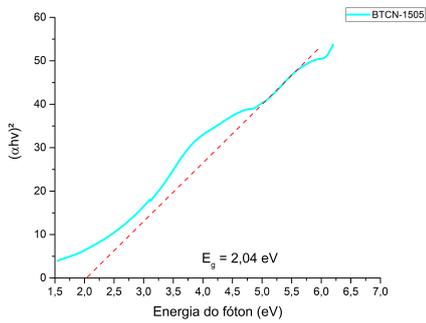
(b) Tauc plot direto para BTCN-003002.



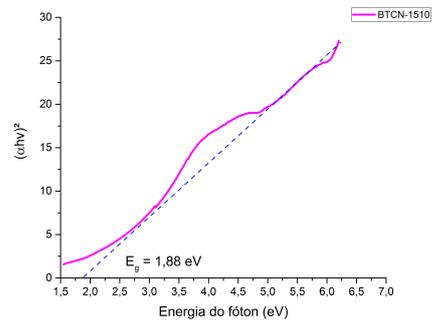
(c) Tauc plot direto para BTCN-00310.



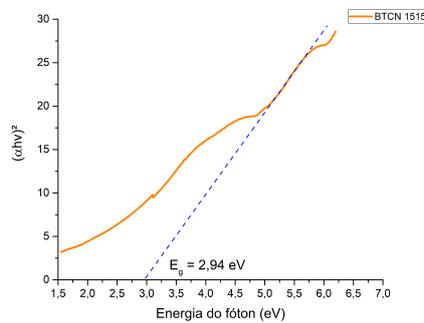
(d) Tauc plot direto para BTCN-00315.



(e) Tauc plot direto para BTCN-1505.



(f) Tauc plot direto para BTCN-1510.



(g) Tauc plot direto para BTCN-1515.

Figura 6.11: Tauc plot de transição direta das amostras produzidas.

Por outro lado, nas amostras explicitadas pelas imagens na Figura 6.11, com teor de 0,15% mols de cobalto, pode-se perceber que as energias de *band gap* foram inferiores às amostras BT-700, BTCN-00310 e BTCN-00315. É interessante ressaltar o fato de que a amostra com Co/Nb = 1,5 ter apresentado a menor energia de *band gap* das amostras, com $E_g = 1,88$ eV, enquanto que para a amostra com Co/Nb = 3 retornou o segunda melhor valor de *band gap* dentre as amostras, com $E_g = 2,00$ eV. Por outro lado, para a razão Co/Nb = 1, a energia de banda proibida aumentou consideravelmente, alcançado $E_g = 2,97$ eV.

É válido mencionar, também, a forma do Tauc plot das amostras, que evidenciam uma anisotropia ótica similar, por exemplo entre as amostras BT-700 e BTCN-00310. Como última consideração, explicita-se que as amostras BTCN-003002, BTCN-1505 e BTCN-1510 apresentaram indícios de dopagem pelo DRX, portanto, a dopagem foi bem sucedida no que tange a redução da energia de banda proibida do BaTiO₃ em pó.

Destaca-se também que, de acordo com que foi discutido previamente, a energia de *band gap* ideal para a presente aplicação em conversão fotoelétrica é de cerca de 1,60 eV, de acordo com Iqbal et al. (2020), além disso, a menor energia de banda proibida já reportada para o titanato de bário, de acordo com Alshoaibi, Saber e Ahmed (2021), é de cerca de 1,75 eV, na fase hollandita. O menor valor já reportado para a fase de perovskita, sem elementos dopantes, pelo trabalho de Ramakanth e Raju (2014), é de cerca de 2,50 eV.

Outrossim, os Tauc plots para transições indiretas foram desenvolvidos apenas para as amostras BT-700 e BTCN-00310, visto que as demais amostras não apresentaram transição indireta. A Figura 6.12 apresenta $E_g = 1,07$ eV e $E_g = 3,29$ eV, respectivamente, para as amostras BT-700 (linha preta) e BTCN-00310 (linha azul), o que provavelmente indica que a influência do nióbio no aumento da energia necessária para que um fônon excite um elétron da banda de valência, que pode estar relacionada com a estrutura do material.

Amostra	Band gap direto E_g (eV)	Band gap indireto E_g (eV)
BT-700	4,16	0,58
BTCN-003002	2,76	-
BTCN-00310	4,82	3,51
BTCN-00315	3,43	-
BTCN-1505	2,04	-
BTCN-1510	1,88	-
BTCN-1515	2,94	-

Tabela 6.2: Tabela de energias de banda proibida, de transições direta e indireta, para todas as amostras sintetizadas.

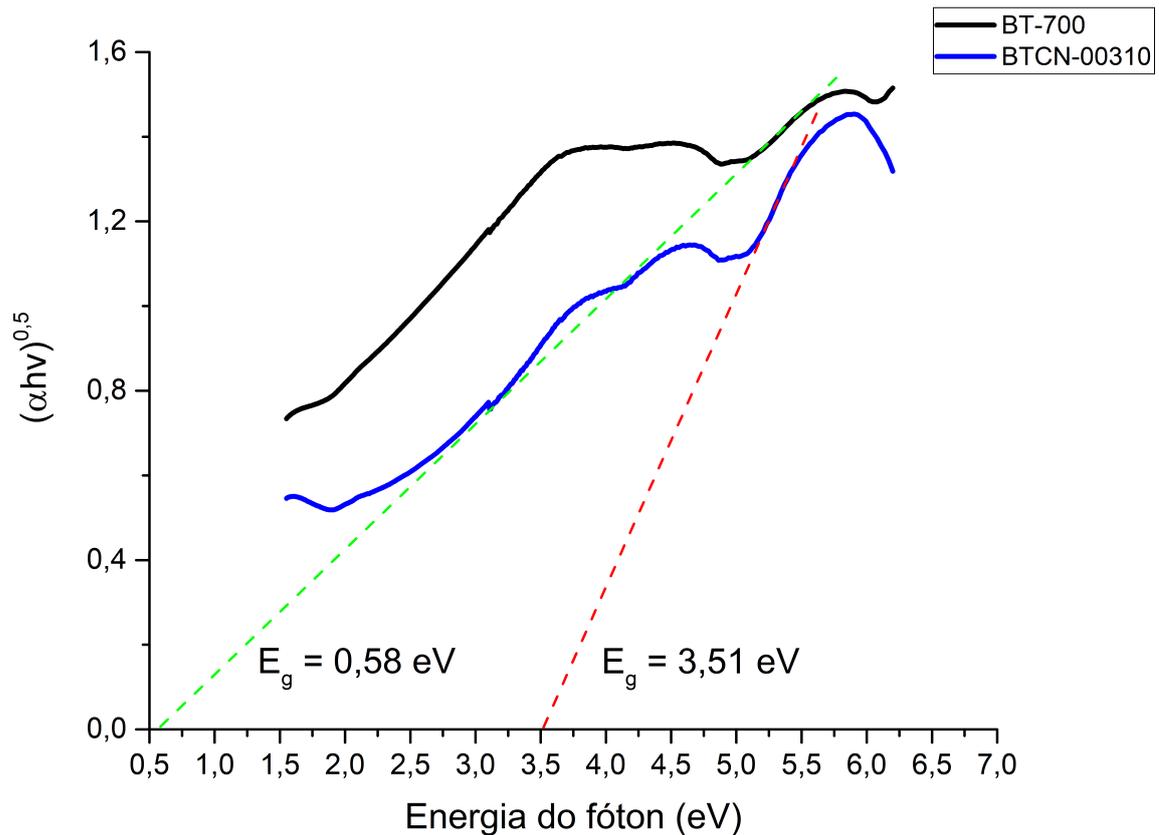


Figura 6.12: Tauc plot de transição indireta para as amostras que apresentaram esse tipo de transição: BT-700 e BTCN-00310.

O método de cálculo convencional neste trabalho para a *band gap*, como explicitado, foi o método convencional de Tauc, com extrapolação direta, uma vez que a técnica de Kubelka-Munk é limitada à reflectância difusa, que não foi o caso do modo de aquisição de absorvância das amostras. Além disso, o método DASF ainda carece de maior comprovação, podendo ser futuramente explorado o cálculo de E_g através dessa técnica, e fazendo-se posteriormente a comparação entre resultados e uma análise estatística dos valores retornados.

Outro ponto interessante diz respeito à previsão feita por Ramakanth e Raju (2014), que relaciona a redução do tamanho de cristalito do titanato de bário com uma redução concomitante da energia de *band gap*. O efeito dos elementos codopantes é visível na medida em que se observou crescimento de cristalito em relação ao titanato de bário puro, e mesmo assim, foi possível observar uma redução considerável da energia de banda proibida.

6.6 ESPECTROSCOPIA RAMAN

A espectroscopia Raman é uma técnica capaz de fornecer diversas informações acerca do tipo de simetria e geometria do material, além de maiores esclarecimentos acerca de colisões inelásticas, conforme Baker, Hughes e Hollywood (2016).

Acordando com os trabalho de Prado et al. (2016), e Robins et al. (1994), os picos de 697, 497 e 290 cm^{-1} referem-se ao titanato de bário em sua forma tetragonal. Já o pico de 1036 cm^{-1} refere-se à fase ortorrômbica do carbonato de bário. Ainda de acordo com Prado et al. (2016) e Robins et al. (1994), no que tange estruturas de alta simetria, como o caso da estrutura cúbica, dois fenômenos podem ocorrer: tanto a não interação da estrutura com o laser, o que é indicado pelas amostras com espectro praticamente linear, como é o caso das amostras BTCN-003002 e BTCN-00315, como ilustra a Figura 6.13.

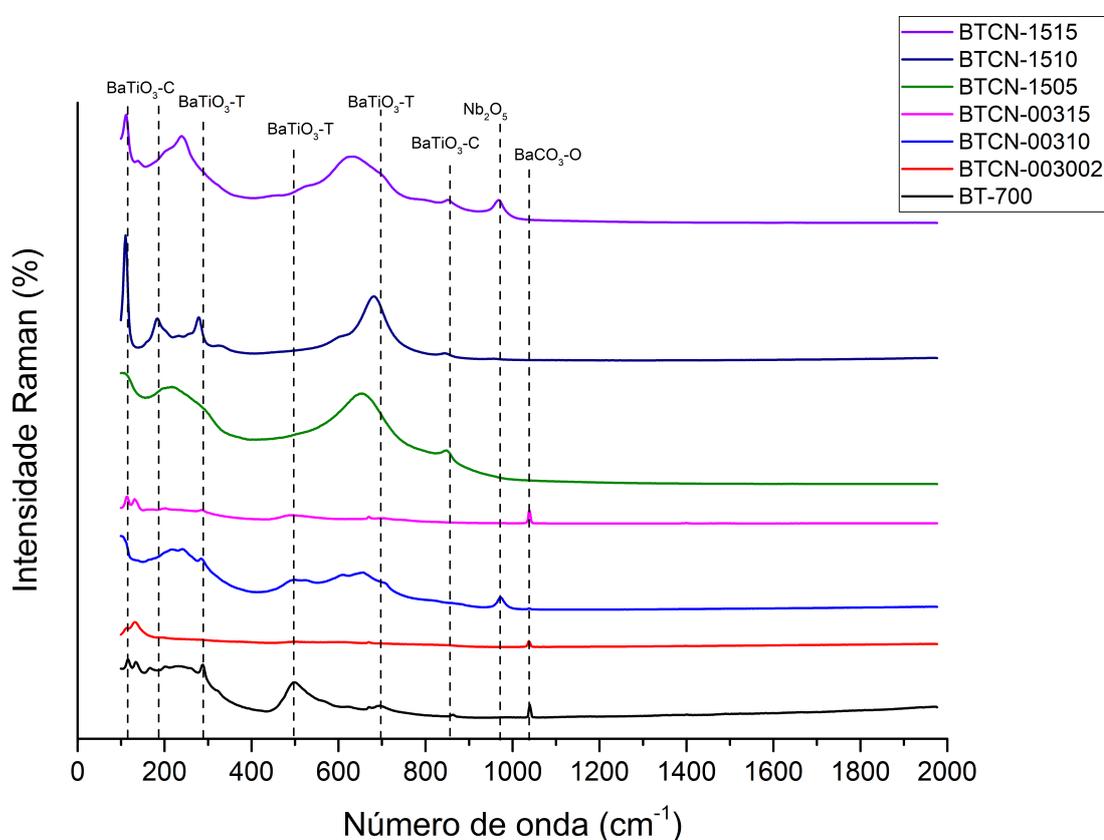


Figura 6.13: Espectroscopia Raman das amostras fabricadas.

Por outro lado, é possível notar picos com deslocamento para regiões de menor número de onda, e conseqüentemente menor energia, como é o caso das amostras BTCN-1505, BTCN-1510 e BTCN-1515, nos picos de 697 e 285 cm^{-1} . Ademais, de acordo com Kreissl et al. (2017), o pico em 970 cm^{-1} está relacionado com a presença de Nb_2O_5 .

O deslocamento de picos pode ser compreendido, seguindo o raciocínio de Zhang et al. (2011), como um resultado da diferença de forças de Coulomb no cristal, induzida pelas vacâncias de

oxigênio na estrutura, promovidas pelo Co, conforme Osoro et al. (2016).

6.7 SIMULAÇÕES *AB INITIO*

Uma importante ferramenta para compreender os fenômenos eletrônicos das amostras aqui produzidas diz respeito à construção de gráficos de densidade de estados (DOS, do inglês, *density of states*), gráficos de estrutura de bandas, estimativa de *band gap* e estimativa de energia de Fermi. Para a simulação das estruturas, o *software* de código aberto GSAS-II foi utilizado, tanto para o refinamento de Rietveld e determinação de parâmetros de rede, quando para a geração de um arquivo CIF contendo as informações cristalográficas das amostras geradas.

Os arquivos CIF foram alimentados à GUI (*graphical user interface*) BURAI, do *software Quantum Espresso* (QE). Inicialmente, foram determinadas as condições geométricas, posições de Wyckoff para o grupo espacial da amostra analisada. Os pseudopotenciais utilizados foram selecionados com base em correção de núcleo não linear, e a partir dos dados dos próprios arquivos de pseudopotenciais, os valores de *cutoff* de carga e energia foram estipulados. Ademais, foram utilizados tensores de pontos K com dimensão de 20X20X20.

A possibilidade de magnetização foi considerada como colinear para a realização das contas, já que se não existem estados magneticamente excitados, os próprios cálculos demonstram tal conclusão, e por fim, a suposição inicial para função de onda foi estabelecida como randômica e atômica. O caminho sugerido de um portador de carga na rede foi calculado baseado na trajetória de um elétron ao longo da rede recíproca do cristal. Os parâmetros de Hubbard não foram implementados, de forma que essa funcionalidade no programa ainda não foi validada.

Para o presente interesse, dados o limite de tempo para conclusão do trabalho aqui realizado e o elevado tempo de processamento para cada simulação, optou-se por simular as estruturas de banda e densidade de estados apenas das amostras com maior e menor *band gap*, visto que foram as amostras com maiores diferenças entre as estruturas de bandas e as densidades de estados.

A primeira zona de Brillouin considerada para geometria de cristalito tetragonal de corpo centrado, com $c < a$, foi utilizado como recomendado por Hirschmann et al. (2021), como ilustra a Figura 6.14. Essa zona de Brillouin foi utilizada para modelar a trajetória do elétron na rede recíproca da amostra BT-700.

Para as amostras BTCN-00315 e BTCN-1510, a primeira zona de Brillouin considerada é referente a uma rede direta ortorrômbica de face centrada, ilustrada pela Figura 6.15.

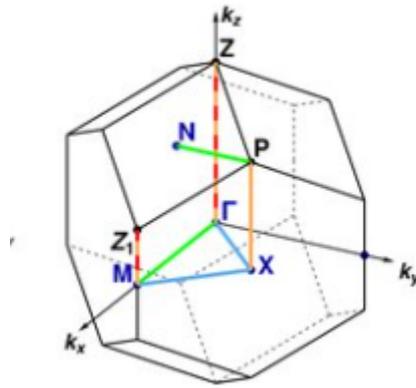


Figura 6.14: Primeira zona de Brillouin para cristalito tetragonal de corpo centrado.

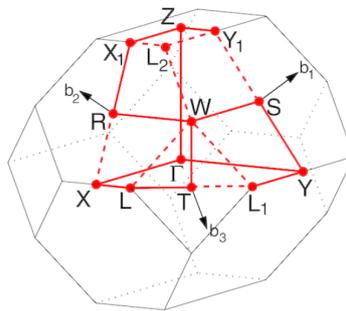
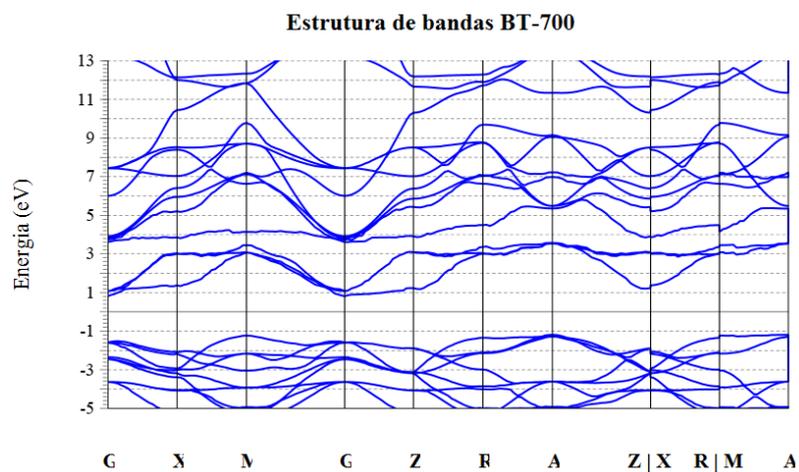


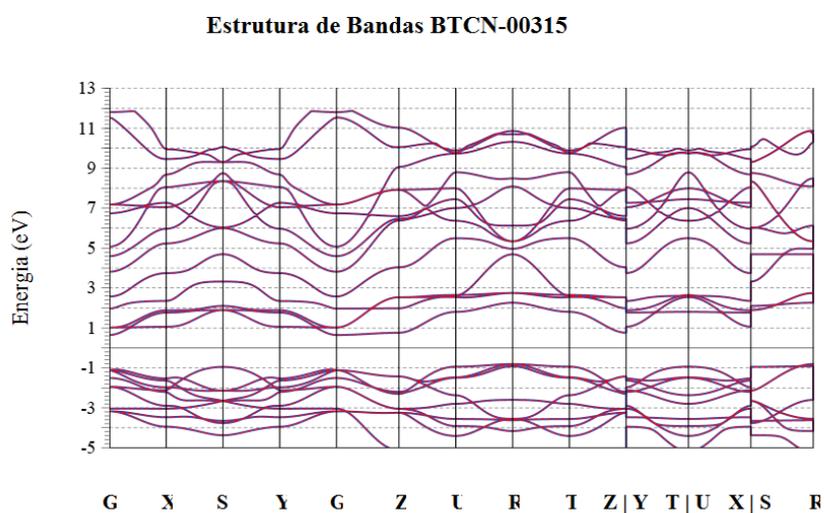
Figura 6.15: Primeira zona de Brillouin para cristalito ortorrômbico tipo 2.

A Figura 6.16 apresenta as estruturas de bandas calculadas para três amostras: BT-700, BTCN-00315 e BT-1510, respectivamente. É possível observar que a amostra BT-700 apresenta *gap* teórico de aproximadamente 4,20 eV, que é bem próximo do valor calculado de $E_g = 4,18$ eV. Já a simulação da estrutura de bandas da amostra BTCN-00315 retornou um valor 2,00 eV, que contrasta com o valor calculado de cerca de 3,43 eV calculado pelo método de Tauc. Essa subestimativa pode ser em decorrência da não previsão do modelo com relação a efeitos de anisotropia geométrica e anomalias de crescimento de grão, como observadas no DRX e UV-Vis. Por fim, a amostra BTCN-1510 apresentou *gap* teórico de cerca de 1,60 eV em transição direta, que é um valor um pouco abaixo do valor de 1,88 eV, obtido através do método de Tauc. Os resultados aqui obtidos podem ser avaliados tendo em vista as simulações de estrutura de bandas do titanato de bário realizadas por Razak, Zabidi e Rosli (2017).

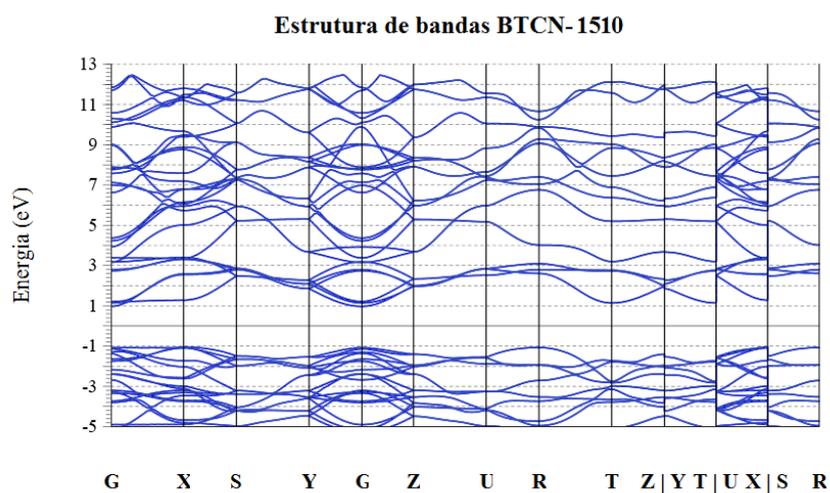
Com relação às densidades de estado, a simulação da amostra BT-700 descarta a possibilidade de indução de diferentes estados de spin gerados por dipolo magnético de algum átomo, já que nenhum dos átomos é naturalmente ferromagnético. Por outro lado, as amostras BTCN-00315 e BTCN-1510 tiveram o efeito de dipolo magnético induzido pelos átomos de cobalto contabilizados. A Figura 6.17 apresenta as diferentes densidades de estado para cada amostra. Regiões de energia negativa dizem respeito à átomos com estado de spin *down*.



(a) Estrutura de bandas da amostra BT-700.



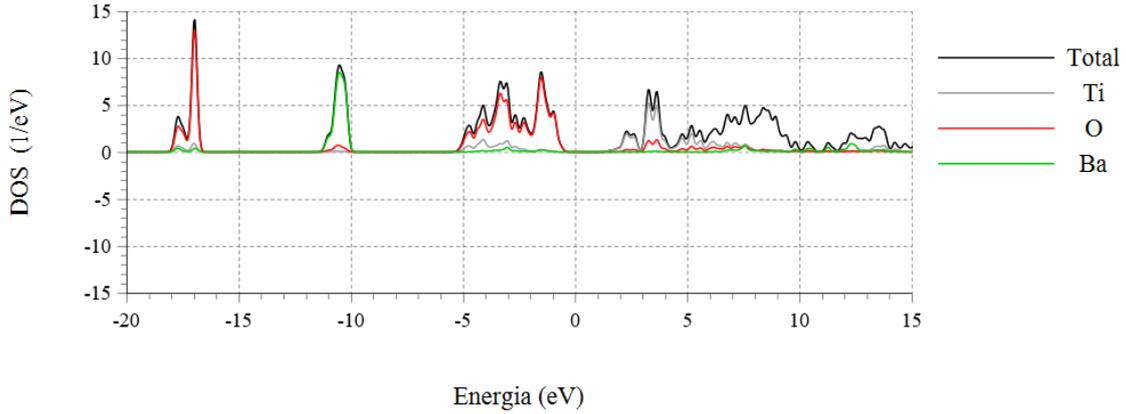
(b) Estrutura de bandas da amostra BTCN-00315.



(c) Estrutura de bandas da amostra BTCN-1510.

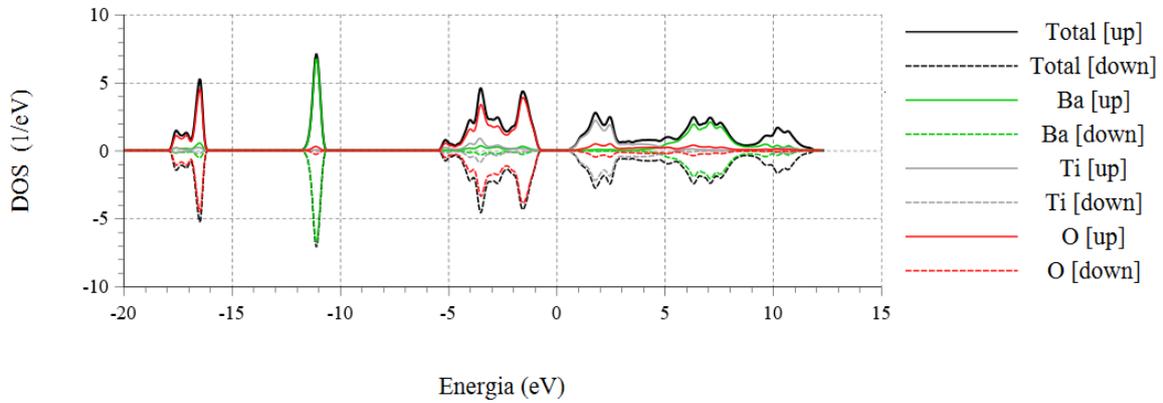
Figura 6.16: Estrutura de bandas simulada para as amostras BT-700, BTCN-00315 e BTCN-1510.

Densidade de estados BT-700



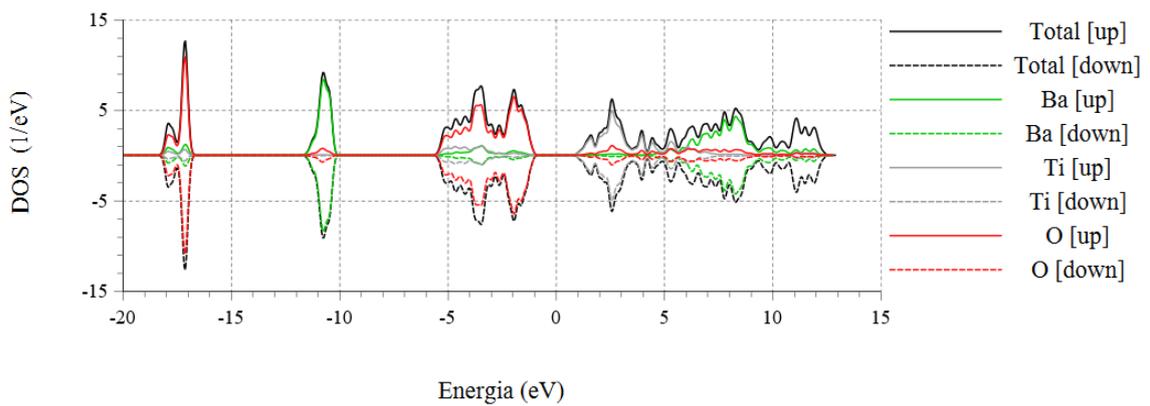
(a) Densidade de estados da amostra BT-700.

Densidade de Estados BTCN-00315



(b) Densidade de estados da amostra BTCN-00315.

Densidade de estados BTCN-1510



(c) Densidade de estados da amostra BTCN-1510.

Figura 6.17: Densidade de estados para as amostras BT-700, BTCN-00315 e BTCN-1510.

A linha preta configura a densidade de estados total, enquanto as linhas cinza, vermelha e verde representam as densidades de estados relativas aos átomos de Ti, O e Ba, respectivamente. É possível notar uma redução na densidade de estados da amostra BTCN-00315, o que pode possivelmente ter acarretado numa redução da energia de banda proibida em relação à BT-700. Por outro lado, a amostra BTCN-1510 apresentou densidade de estados semelhante à BT-700, entretanto, é possível observar uma maior quantidade de vales e picos adjacentes, o que pode indicar maior quantização de estados ocupados, em detrimento das densidades de BT-700 e BTCN-00315, que indicam largas regiões com grande quantidade de estados permitidos.

Uma modelagem mais acurada do comportamento da estrutura de bandas do titanato de bário em função dos codopantes Co e Nb pode ser realizada considerando-se a dinâmica da zona de Brillouin com a penetração de átomos forasteiros, o que, no presente caso, ocasionaria o surgimento de caudas de banda, e portanto, a redução da energia de banda proibida, consoante com os resultados experimentais.

Ademais, estados permitidos no interior do *band gap* (armadilhas) não foram comprovados, nem experimentalmente, nem através de simulações, portanto, o método preferencial de redução da energia de banda proibida consiste na formação de caudas de banda (*band tailing*).

Por fim, a Tabela 6.3 apresenta os valores de *band gap* calculados pelo método de Tauc, obtidos através das simulações *ab initio*, e as energias de Fermi para cada uma das três amostras aqui analisadas.

Amostra	Gap Teórico (eV)	Gap Experimental (eV)	Energia de Fermi (eV)
BT-700	4,20	4,18	8,87
BTCN-00315	2,00	3,43	10,27
BTCN-1510	1,68	1,88	11,27

Tabela 6.3: Comparação entre energias de banda proibida teórica e experimental, e energia de Fermi de cada amostra.

Um aumento na energia de Fermi pode estar relacionado com uma redução na energia de banda proibida, o que pode ser comprovado por meio de futuras caracterizações. Os valores demasiadamente elevados sugerem que as simulações para cálculo de energia de Fermi necessitam de mais pontos e mais refinamento, entretanto, destaca-se o comportamento crescente de tal energia nas amostras simuladas, como dito. Ademais, o aumento da concentração de cobalto parece influenciar mais no aumento da energia de Fermi, o que possivelmente relaciona-se com estados de polarização magnética do Co.

7 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Amostras de titanato de bário codopado com nióbio e cobalto foram produzidas pelo método sol-gel, e sua estrutura foi caracterizada pelos métodos de DRX, EDS, MEV, UV-Vis, ATR e Raman, de maneira a avaliar a influência dos elementos codopantes na estrutura e energia de bandas do BaTiO₃. Foi possível concluir que apenas 3 das 6 amostras foram efetivamente dopadas, e calculou-se uma energia de banda proibida de 1,88 eV para a amostra com menor energia de *band gap*, que compreende um valor excelente para aplicações de conversão de energia fotovoltaica.

Nas amostras em que a dopagem não foi efetiva, no caso a BTCN-00310, BTCN-00315 e BTCN-1515, foi possível observar o efeito dos elementos na estrutura enquanto precursores para formação de fases não relacionadas com o titanato de bário. Parte do óxido de nióbio não teve energia suficiente para adentrar na estrutura cristalina do titanato de bário, o que pode ser devido às condições de tratamento térmico e ao fato de o precursor estar na forma de óxido, que apresenta grande entalpia de ligação.

Foi verificado experimentalmente que é possível reduzir a energia de banda proibida do titanato, mesmo com aumento do cristalito. Sugere-se refinar a metodologia da síntese do material, de maneira a buscar uma maior formação percentual de titanato de bário no produto final, bem como um aumento na eficiência da dopagem, sem que haja a presença de demasiadas fases. Além disso, sugere-se a elaboração de uma metodologia de preparo de amostras e aquisição de dados de UV-Vis com o módulo em pó, tal qual a realização de caracterização através da espectroscopia eletrônica por perda de energia (EELS), e assim confirmar a ocorrência de transição eletrônica, e caracterizar de fato sua natureza, a fim de garantir que o resultado final da energia de *band gap* não esteja de fato sendo superestimado ou subestimado.

Uma vez encaminhadas essas questões metodológicas, propõe-se também, como forma de progredir na tecnologia de células fotovoltaicas, a fabricação e deposição de filmes finos de titanato de bário dopado com Nb/Co. Em seguida, deve-se avaliar o comportamento optrônico do produto, para garantir uma energia de *band gap* compatível com a proposta do trabalho. Para o funcionamento de uma célula de perovskita, são necessários outros dois materiais associados: um para captação do elétron excitado pelo luz solar, e outro para captação da vacância gerada pelo elétron ao deixar a banda de valência. Uma proposta de possível material para este compósito é a ferrita de cobalto. Vale ressaltar que a estrutura de banda desses materiais utilizados para a fabricação do nanocompósito, além do titanato de bário, devem ser ajustadas até que as propriedades necessárias para uma boa eficiência de condução de portadores de carga seja atingida.

Naturalmente, testes de eficiência global devem ser realizados nos nanocompósitos, e em seguida, testes de estabilidade (durabilidade) devem ser realizados. Uma possível proposta para estabilização estrutural, e assim garantir uma maior vida útil da célula, é dada por Wang et al. (2019), ao realizar a dopagem de perovskitas com cafeína.

Como últimas palavras, reconhece-se que ainda há um longo caminho à frente do desenvolvimento de células fotovoltaicas ultra-eficientes de perovskita, porém, baseando-se nos resultados aqui expostos, pode-se depreender que essa tecnologia é promissora e tem algum potencial para implementação, pelo menos a nível de protótipo, dentro de um futuro a médio prazo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABEDIJABERI, A.; BHATARA, G.; ERIC, E. S.; KHOMAMI, B. A computational study of the influence of viscoelasticity on the interfacial dynamics of dip coating flow. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, v. 166, 2011. ISSN 03770257.

ALI, A. S. *Application of Nanomaterials in Environmental Improvement*. [S.l.: s.n.], 2020. ISBN 978-1-78985-228-8.

ALSHOAIBI, A.; SABER, O.; AHMED, F. Enhancement of optical activity and properties of barium titanium oxides to be active in sunlight through using hollandite phase instead of perovskite phase. *Crystals*, v. 11, 2021. ISSN 20734352.

ANDRADE, H. *Estudo de filmes finos nanocompósitos de titanato de bário/ferrita de cobalto produzidos pelo processo sol-gel*. Tese (Doutorado em Ciências: Química) — Universidade Federal de Minas Gerais, 2012.

ANDREANI, L. C.; BOZZOLA, A.; KOWALCZEWSKI, P.; LISCIDINI, M.; REDORICI, L. Silicon solar cells: Toward the efficiency limits. *Advances in Physics: X*, v. 4, 2019. ISSN 23746149.

ASHIRI, R. Detailed FT-IR spectroscopy characterization and thermal analysis of synthesis of barium titanate nanoscale particles through a newly developed process. Elsevier BV, v. 66, p. 24–29, may 2013.

ATHAYDE, D. D.; SOUZA, D. F.; SILVA, A. M.; VASCONCELOS, D.; NUNES, E. H.; MOTUZAS, J.; COSTA, J. C. D. da; VASCONCELOS, W. L. Carbonation passivation layer of scandium loaded bscf perovskite. *Ceramics International*, v. 43, 2017. ISSN 02728842.

ATKINS, P.; JONES, L.; LAVERMAN, L. *Princípios de Química-: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente*. [S.l.]: Bookman Editora, 2018.

AUER, C.; KALINKA, G.; KRAUSE, T.; HINRICHSEN, G. *Crystallization Kinetics of Pure and Fiber-Reinforced Poly(phenylene Sulfide)*. [S.l.], 1994.

AZMI, R.; NURROSYID, N.; LEE, S.-H.; MUBAROK, M. A.; LEE, W.; HWANG, S.; YIN, W.; AHN, T. K.; KIM, T.-W.; RYU, D. Y.; DO, Y. R.; JANG, S.-Y. Shallow and deep trap state passivation for low-temperature processed perovskite solar cells. *ACS Energy Letters*, v. 5, 2020. ISSN 2380-8195.

BAI, Y.; TOFEL, P.; PALOSAARI, J.; JANTUNEN, H.; JUUTI, J. A game changer: A multifunctional perovskite exhibiting giant ferroelectricity and narrow bandgap with potential application in a truly monolithic multienergy harvester or sensor. *Advanced Materials*, v. 29, 2017. ISSN 15214095.

BAKER, M. J.; HUGHES, C. S.; HOLLYWOOD, K. A. Book Chapter. *Raman spectroscopy*. Morgan and Claypool Publishers, 2016. 3-1 to 3-13 p. (2053-2571). ISBN 978-1-6817-4071-3. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1088/978-1-6817-4071-3ch3>>.

BANSAL, V.; PODDAR, P.; AHMAD, A.; SASTRY, M. Room-temperature biosynthesis of ferroelectric barium titanate nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, v. 128, 2006. ISSN 00027863.

BARONI, S.; GIRONCOLI, S. D.; CORSO, A. D.; GIANNOZZI, P. *Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory*. [S.l.: s.n.], 2001. v. 73. ISSN 00346861.

BLOCH, F. About the quantum mechanics of electrons in crystal lattices. *Zeitschrift für Physik*, v. 52, 1929. ISSN 0044-3328.

BLOCH, F. Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern. *Zeitschrift für Physik*, v. 52, n. 1, p. 555–600, 1929.

BRODY, P. S. High voltage photovoltaic effect in barium titanate and lead titanate-lead zirconate ceramics. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 12, 1975. ISSN 1095726X.

CAHYONO, Y.; RAMADHANTI, S.; RASMIANTI; DEWI, Y. N.; ASRORI, M. Z. Effect of annealing hold time on thickness and optical properties of barium titanate solar cell material. In: . [S.l.: s.n.], 2021. v. 1816. ISSN 17426596.

CAI, W.; FU, C.; GAO, J.; GUO, Q.; DENG, X.; ZHANG, C. Preparation and optical properties of barium titanate thin films. *Physica B: Condensed Matter*, v. 406, n. 19, p. 3583–3587, 2011. ISSN 0921-4526. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921452611006041>>.

CANTARERO, A. Review on raman scattering in semiconductor nanowires: I. theory. *Journal of Nanophotonics*, 2021.

CHAKRABORTY, P. K.; BISWAS, J. C. Conduction-band tailing in parabolic band semiconductors. *Journal of Applied Physics*, v. 82, 1997. ISSN 00218979.

CHEN, P. C.; CHENG, G. Y.; KOU, M. H.; SHIA, P. Y.; CHUNG, P. O. Nucleation and morphology of barium carbonate crystals in a semi-batch crystallizer. *Journal of Crystal Growth*, North-Holland, v. 226, p. 458–472, 8 2001. ISSN 0022-0248.

CHIAVERINI, V. *Acos e Ferros fundidos*. [S.l.]: Associacao Brasileira de Metalurgia e Materiais-ABM. Sao Paulo. BR. 7ø, 1996.

CIELA, M.; GRUCA-ROKOSZ, R.; BARTOSZEK, L. Significance of organic matter in the process of aggregation of suspended sediments in retention reservoirs. *Science of The Total Environment*, Elsevier, v. 815, p. 152850, 4 2022. ISSN 0048-9697.

CORNARO, C.; ANDREOTTI, A. Influence of average photon energy index on solar irradiance characteristics and outdoor performance of photovoltaic modules. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, v. 21, 2013. ISSN 10627995.

COVACI, C.; GONTEAN, A. Piezoelectric energy harvesting solutions: A review. *Sensors (Switzerland)*, v. 20, 2020. ISSN 14248220.

ENERGÉTICA, E. de P. *Matriz Energética e Elétrica*. 2021. Disponível em <<https://www.epe.gov.br/pt/abcdenergia/matriz-energetica-e-eletrica>> Acessado em 18/03/2022, às 19h.

ERTU, B. The overview of the electrical properties of barium titanate. *American Journal of Engineering Research*, v. 2, 2013.

ESSIG, S.; ALLEBÉ, C.; REMO, T.; GEISZ, J. F.; STEINER, M. A.; HOROWITZ, K.; BARRAUD, L.; WARD, J. S.; SCHNABEL, M.; DESCOEUDRES, A.; YOUNG, D. L.; WOODHOUSE, M.; DESPEISSE, M.; BALLIF, C.; TAMBOLI, A. Raising the one-sun conversion efficiency of iii-v/si solar cells to 32.835.9 *Nature Energy*, v. 2, 2017. ISSN 20587546.

FLORY, J. P. *Principles of Polymer Chemistry*. [S.l.: s.n.], 1953.

GIANNOZZI, P.; BARONI, S.; BONINI, N.; CALANDRA, M.; CAR, R.; CAVAZZONI, C.; CERESOLI, D.; CHIAROTTI, G. L.; COCOCCIONI, M.; DABO, I.; CORSO, A. D.; GIRONCOLI, S. D.; FABRIS, S.; FRATESI, G.; GEBAUER, R.; GERSTMANN, U.; GOUGOUSSIS, C.; KOKALJ, A.; LAZZERI, M.; MARTIN-SAMOS, L.; MARZARI, N.; MAURI, F.; MAZZARELLO, R.; PAOLINI, S.; PASQUARELLO, A.; PAULATTO, L.; SBRACCIA, C.; SCANDOLO, S.; SCLAUZERO, G.;

- SEITSONEN, A. P.; SMOGUNOV, A.; UMARI, P.; WENTZCOVITCH, R. M. Quantum espresso: A modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics Condensed Matter*, v. 21, 2009. ISSN 09538984.
- GOMI, K.; TANAKA, K.; KAMIYA, H. Effect of mixing condition on sol-gel synthesis of barium titanate ultrafine particles. 2004.
- GREEN, M. A.; DUNLOP, E. D.; HOHL-EBINGER, J.; YOSHITA, M.; KOPIDAKIS, N.; HO-BAILLIE, A. W. Solar cell efficiency tables (version 55). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, v. 28, 2020. ISSN 1099159X.
- HARIZANOV A. HARIZANOVA, T. I. O. Formation and characterization of sol gel barium titanate. set. 2003.
- HASHEMZADEH, F.; RAHIMI, R.; GAFFARINEJAD, A.; JALALAT, V.; SAFAPOUR, S. Photocatalytic treatment of wastewater containing rhodamine b dye via nb₂o₅ nanoparticles: effect of operational key parameters. *Desalination and Water Treatment*, v. 56, 2015. ISSN 19443986.
- HE, K.; CHEN, N.; WANG, C.; WEI, L.; CHEN, J. Method for determining crystal grain size by x-ray diffraction. Wiley, v. 53, n. 2, p. 1700157, jan 2018.
- HE, Q.; FANG, Z.; SHOSHANIM, O.; BROWN, S. S.; RUDICH, Y. Scattering and absorption cross sections of atmospheric gases in the ultraviolet-visible wavelength range (307-725nm). *Atmospheric Chemistry and Physics*, v. 21, 2021. ISSN 16807324.
- HE, Z.; XIAO, B.; LIU, F.; WU, H.; YANG, Y.; XIAO, S.; WANG, C.; RUSSELL, T. P.; CAO, Y. Single-junction polymer solar cells with high efficiency and photovoltage. *Nature Photonics*, v. 9, 2015. ISSN 17494893.
- HENCH, J. K. W. L. L. The sol-gel process. *Chem. Review*, 1990.
- HIRSCHMANN, M. M.; LEONHARDT, A.; KILIC, B.; FABINI, D. H.; SCHNYDER, A. P. Symmetry-enforced band crossings in tetragonal materials: Dirac and weyl degeneracies on points, lines, and planes. *Physical Review Materials*, v. 5, 2021. ISSN 24759953.
- HOFSTADTER, D. R. Energy levels and wave functions of bloch electrons in rational and irrational magnetic fields. *Physical Review B*, v. 14, 1976. ISSN 01631829.
- HUMPHREYS, C. J. The significance of Bragg's law in electron diffraction and microscopy, and Bragg's second law. *Acta Crystallographica Section A*, v. 69, n. 1, p. 45–50, Jan 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1107/S0108767312047587>>.
- INABA, K.; KOBAYASHI, S.; UEHARA, K.; OKADA, A.; REDDY, S.; ENDO, T. High resolution x-ray diffraction analyses of (la, sr)mno₃/zno/sapphire(0001) double heteroepitaxial films. *Advances in Materials Physics and Chemistry*, v. 3, p. 72–89, 01 2013.
- IQBAL, A.; SUN, Z.; WANG, G.; HU, J. Optimizing band gap of inorganic halide perovskites by donor-acceptor pair codoping. *Inorganic Chemistry*, v. 59, 2020. ISSN 1520510X.
- JIAO, H.; ZHAO, K.; SHI, R.; MA, Y.; TANG, Y.; BIAN, T.; WANG, J. An investigation of the electrical, mechanical and biocompatibility properties of barium titanate / hydroxyapatite bulk ceramics. *Materials Chemistry and Physics*, v. 243, 2020. ISSN 02540584.
- JONES, H. *The Theory of Brillouin Zones and Electronic States in Crystals*. [S.l.: s.n.], 1960.

- JUSTICE, P.; MARSHMAN, E.; SINGH, C. Student understanding of fermi energy, the fermi-dirac distribution and total electronic energy of a free electron gas. *European Journal of Physics*, v. 41, 2020. ISSN 13616404.
- KAYA smail C.; KALEM, V.; AKYILDIZ, H. Hydrothermal synthesis of pseudocubic batio₃ nanoparticles using tio₂ nanofibers: Study on photocatalytic and dielectric properties. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, v. 16, 2019. ISSN 17447402.
- KAYES, B. M.; NIE, H.; TWIST, R.; SPRUYTTE, S. G.; REINHARDT, F.; KIZILYALLI, I. C.; HIGASHI, G. S. 27.6single-junction solar cells under 1 sun illumination. In: . [S.l.: s.n.], 2011. ISSN 01608371.
- KIM, J. Y.; LEE, J.-W.; JUNG, H. S.; SHIN, H.; PARK, N.-G. High-efficiency perovskite solar cells. *Chemical Reviews*, v. 120, p. 7867–7918, 8 2020. ISSN 0009-2665. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.chemrev.0c00107>>.
- KITTEL, C. *Introduction to Solid State Physics*. [S.l.: s.n.], 2004.
- KOHN, W.; ROSTOKER, N. Solution of the schrödinger equation in periodic lattices with an application to metallic lithium. *Physical Review*, v. 94, 1954. ISSN 0031899X.
- KREISSL, H. T.; LI, M. M.; PENG, Y. K.; NAKAGAWA, K.; HOOPER, T. J.; HANNA, J. V.; SHEPHERD, A.; WU, T. S.; SOO, Y. L.; TSANG, S. C. Structural studies of bulk to nanosize niobium oxides with correlation to their acidity. *Journal of the American Chemical Society*, v. 139, 2017. ISSN 15205126.
- KUBELKA, P. New contributions to the optics of intensely light-scattering materials part ii: Nonhomogeneous layers*. *Journal of the Optical Society of America*, v. 44, 1954. ISSN 0030-3941.
- KUSHWAHA, M. S.; HALEVI, P.; MARTÍNEZ, G.; DOBRZYNSKI, L.; DJAFARI-ROUHANI, B. Theory of acoustic band structure of periodic elastic composites. *Physical Review B*, v. 49, 1994. ISSN 01631829.
- LANDAU, L. D.; LIFSHITZ, E. M. *Quantum Mechanincs (Non-relativistic Theory)*. [S.l.]: Pergamon, 1977.
- LAWRENCE, F. J.; BOTTEN, L. C.; DOSSOU, K. B.; MCPHEDRAN, R. C.; STERKE, C. M. D. A flexible bloch mode method for computing complex band structures and impedances of two-dimensional photonic crystals. *Journal of Applied Physics*, v. 111, 2012. ISSN 00218979.
- LAZAREVI, Z.; ROMEVI, N.; VIJATOVI, M.; PAUNOVI, N.; ROMEVI, M.; STOJANOVI, B.; DOHEVI-MITROVI, Z. Characterization of barium titanate ceramic powders by raman spectroscopy. *Acta Physica Polonica A*, v. 115, 2009. ISSN 1898794X.
- LEDINSKÝ, M.; LÖPER, P.; NIESEN, B.; HOLOVSKÝ, J.; MOON, S. J.; YUM, J. H.; WOLF, S. D.; FEJFAR, A.; BALLIF, C. Raman spectroscopy of organic-inorganic halide perovskites. *Journal of Physical Chemistry Letters*, v. 6, 2015. ISSN 19487185.
- LEECH, J. W. *The Feynman Lectures on Physics*. IOP Publishing, 1966. v. 17. 367–367 p. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088/0031-9112/17/10/010>>.
- LI, M.; XU, J. R.; ZENG, Y.; BEN, H. J.; YAO, F. L.; YANG, S.; CHEN, E. Q.; REN, X. K. Ionic self-assembled derivatives of perylene diimide: Synthesis, aggregated structure and molecular packing behavior. *Dyes and Pigments*, v. 139, 2017. ISSN 18733743.

- LIN, E. L.; POSADAS, A. B.; WU, H. W.; SMITH, D. J.; DEMKOV, A. A.; EKERDT, J. G. Epitaxial growth of barium titanate thin films on germanium via atomic layer deposition. *Journal of Crystal Growth*, v. 476, p. 6–11, 2017. ISSN 0022-0248. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022024817304876>>.
- MARSIGLIO, F.; PAVELICH, R. L. The tight-binding formulation of the kronig-penney model. *Scientific Reports*, v. 7, 2017. ISSN 20452322.
- MCCAWE, C. S. *Orbitals: With applications in atomic spectra, revised edition*. [S.l.: s.n.], 2020.
- MEGAW, H. D. Origin of ferroelectricity in barium titanate and other perovskite-type crystals. *Acta Crystallographica*, International Union of Crystallography, v. 5, n. 6, p. 739–749, 1952.
- MEZZETTI, A.; LEIBL, W. Time-resolved infrared spectroscopy in the study of photosynthetic systems. *Photosynthesis Research*, v. 131, 02 2017.
- MORENO, F.; DAVIS, S.; PERALTA, J. A portable and flexible implementation of the wanglandau algorithm in order to determine the density of states. *Computer Physics Communications*, North-Holland, v. 274, p. 108283, 5 2022. ISSN 0010-4655.
- MORI, S.; OH-OKA, H.; NAKAO, H.; GOTANDA, T.; NAKANO, Y.; JUNG, H.; IIDA, A.; HAYASE, R.; SHIDA, N.; SAITO, M.; TODORI, K.; ASAKURA, T.; MATSUI, A.; HOSOYA, M. Organic photovoltaic module development with inverted device structure. In: . [S.l.: s.n.], 2015. v. 1737. ISSN 02729172.
- MORRESI, L. *Basics of Molecular Beam Epitaxy (MBE) technique*. [S.l.: s.n.], 2013. ISBN 978-1-60805-456-5.
- MORRISON, F. D.; SINCLAIR, D. C.; WEST, A. R. Electrical and structural characteristics of lanthanum-doped barium titanate ceramics. *Journal of Applied Physics*, v. 86, 1999. ISSN 00218979.
- MOSSET, A.; GAUTIER-LUNEAU, I.; GALY, J.; STREHLOW, P.; SCHMIDT, H. Sol-gel processed batio3: Structural evolution from the gel to the crystalline powder. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 100, p. 339–344, 1988.
- MOTT, N. Electrons in glass. *Nature*, v. 257, 1975. ISSN 00280836.
- MYRICK, M. L.; SIMCOCK, M. N.; BARANOWSKI, M.; BROOKE, H.; MORGAN, S. L.; MCCUTCHEON, J. N. The kubelka-munk diffuse reflectance formula revisited. *Applied Spectroscopy Reviews*, v. 46, 2011. ISSN 05704928.
- NANDIYANTO, A. B. D.; OKTIANI, R.; RAGADHITA, R. How to read and interpret ftir spectroscopy of organic material. *Indonesian Journal of Science and Technology*, v. 4, n. 1, p. 97–118, 2019.
- NUSSENZVEIG, H. M. *Curso de física básica: Ótica, relatividade, física quântica (vol. 4)*. [S.l.]: Editora Blucher, 2014.
- OSORO, G. M.; BREGIROUX, D.; THI, M. P.; LEVASSORT, F. Structural and piezoelectric properties evolution induced by cobalt doping and cobalt/niobium co-doping in batio3. *Materials Letters*, v. 166, 2016. ISSN 18734979.
- PAUNOVIC, V.; MITIC, V. V.; DJORDJEVIC, M.; PRIJIC, Z. Niobium doping effect on batio3 structure and dielectric properties. *Ceramics International*, Elsevier, v. 46, p. 8154–8164, 4 2020. ISSN 0272-8842.
- PRADO, L. R.; RESENDE, N. S. de; SILVA, R. S.; EGUES, S. M.; SALAZAR-BANDA, G. R. Influence of the synthesis method on the preparation of barium titanate nanoparticles. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, v. 103, 2016. ISSN 02552701.

RAJ, P. M.; LEE, B. W.; BALARAMAN, D.; KANG, N. K.; LANCE, M. J.; MEYER, H.; TUMMALA, R. R. Hydrothermal barium titanate thin-film characteristics and their suitability as decoupling capacitors. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 93, 2010. ISSN 00027820.

RAMAKANTH, S.; RAJU, K. C. J. Band gap narrowing in batio₃nanoparticles facilitated by multiple mechanisms. *Journal of Applied Physics*, v. 115, 2014. ISSN 10897550.

RAZAK, N. A. A.; ZABIDI, N. A.; ROSLI, A. N. A first principle study of band structure of tetragonal barium titanate. In: . [S.l.: s.n.], 2017. v. 1875. ISSN 15517616.

RAZAVI, F. S.; SOBHANI, A.; AMIRI, O.; GHIYASIYAN-ARANI, M.; SALAVATI-NIASARI, M. Green sol-gel auto-combustion synthesis, characterization and investigation of the electrochemical hydrogen storage properties of barium cobalt oxide nanocomposites with maltose. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 45, 2020. ISSN 03603199.

REN, G.; ZHUANG, D.; ZHAO, M.; WEI, Y.; WU, Y.; LI, X.; LYU, X.; WANG, C.; LI, Y. Cu₂Znsn(s, se)₄ solar cell with slight band tailing states achieves 11.83efficiency by selenizing sputtered cuznsns precursor. *Journal of Power Sources*, v. 479, 2020. ISSN 03787753.

ROBINS, L. H.; KAISER, D. L.; ROTTER, L. D.; SCHENCK, P. K.; STAUF, G. T.; RYTZ, D. Investigation of the structure of barium titanate thin films by raman spectroscopy. *Journal of Applied Physics*, v. 76, 1994. ISSN 00218979.

ROBINSON, G. Y.; WHITE, R. M. Scanning electron microscopy of ferroelectric domains in barium titanate. *Applied Physics Letters*, v. 10, 1967. ISSN 00036951.

ROSCOW, J. I.; ZHANG, Y.; KRANY, M. J.; LEWIS, R. W.; TAYLOR, J.; BOWEN, C. R. Freeze cast porous barium titanate for enhanced piezoelectric energy harvesting. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 51, 2018. ISSN 13616463.

SAKURAI, J. J.; NAPOLITANO, J. *Modern Quantum Mechanics*. [S.l.]: Pearson, 1977.

SALIM, E. T.; ISMAIL, R. A.; HALBOS, H. T. Growth of nb₂o₅ film using hydrothermal method: Effect of nb concentration on physical properties. *Materials Research Express*, v. 6, 2019. ISSN 20531591.

SELVARAJ, M.; VENKATACHALAPATHY, V.; MAYANDI, J.; KARAZHANOV, S.; PEARCE, J. M. Preparation of meta-stable phases of barium titanate by sol-hydrothermal method. *AIP Advances*, v. 5, 2015. ISSN 21583226.

SETTER, N.; DAMJANOVIC, D.; ENG, L.; FOX, G.; GEVORGIAN, S.; HONG, S.; KINGON, A.; KOHLSTEDT, H.; PARK, N. Y.; STEPHENSON, G. B.; STOLITCHNOV, I.; TAGANSTEV, A. K.; TAYLOR, D. V.; YAMADA, T.; STREIFFER, S. Ferroelectric thin films: Review of materials, properties, and applications. *Journal of Applied Physics*, v. 100, 2006. ISSN 00218979.

SHAH, A. A.; KHAN, A.; DWIVEDI, S.; MUSARRAT, J.; AZAM, A. Antibacterial and antibiofilm activity of barium titanate nanoparticles. *Materials Letters*, v. 229, 2018. ISSN 18734979.

SHIMADZU. *UV-Vis Frequently Asked Questions - Instrument Design*. 2021. Disponível em <<https://www.ssi.shimadzu.com/products/uv-vis-spectrophotometers/faqs/instrument-design.html>> Acessado em 25/10/2021, às 17h.

SLATER, J. C.; KOSTER, G. F. Simplified lcao method for the periodic potential problem. *Physical Review*, v. 94, 1954. ISSN 0031899X.

SOURI, D.; TAHAN, Z. E. A new method for the determination of optical band gap and the nature of optical transitions in semiconductors. Springer Science and Business Media LLC, v. 119, n. 2, p. 273–279, feb 2015.

STAWSKI, T. M.; VIJSELAAR, W. J.; GÖBEL, O. F.; VELDHUIS, S. A.; SMITH, B. F.; BLANK, D. H.; ELSHOF, J. E. T. Influence of high temperature processing of sol-gel derived barium titanate thin films deposited on platinum and strontium ruthenate coated silicon wafers. *Thin Solid Films*, v. 520, 2012. ISSN 00406090.

SUZUKI, K.; KIJIMA, K. Optical band gap of barium titanate nanoparticles prepared by rf-plasma chemical vapor deposition. *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers*, v. 44, 2005. ISSN 00214922.

TANG, Z. X.; GE, P. Z.; TANG, X. G.; LIU, Q. X.; JIANG, Y. P. Pyroelectric energy harvesting and ferroelectric properties of pbxsr1-xtio3 ceramics. *Journal of Asian Ceramic Societies*, v. 8, 2020. ISSN 21870764.

TAUC, J.; GRIGOROVICI, R.; VANCU, A. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. *physica status solidi (b)*, v. 15, 1966. ISSN 15213951.

TIWARI, R. P.; KUMAR, V.; SINGH, S.; SHAH, J.; KOTNALA, R. K.; BIRAJDAR, B. Structural phase transition, impedance spectroscopy and narrow optical band gap in [formula presented]. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 38, 2018. ISSN 1873619X.

TOGO, A.; TANAKA, I. First principles phonon calculations in materials science. *Scripta Materialia*, v. 108, 2015. ISSN 13596462.

VINITA, V. S.; RAO, R. G. S.; SAMUEL, J.; SHABNA, S.; ANANTH, N. J.; SHINU, P. M. S.; SURESH, S.; SAMSON, Y.; BIJU, C. S. Structural, raman and optical investigations of barium titanate nanoparticles. *Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements*, v. 197, 2022. ISSN 15635325.

WANG, R.; XUE, J.; MENG, L.; LEE, J. W.; ZHAO, Z.; SUN, P.; CAI, L.; HUANG, T.; WANG, Z.; WANG, Z. K.; DUAN, Y.; YANG, J. L.; TAN, S.; YUAN, Y.; HUANG, Y.; YANG, Y. Caffeine improves the performance and thermal stability of perovskite solar cells. *Joule*, v. 3, 2019. ISSN 25424351.

WEINHOLD, F.; LANDIS, C. R. *Valency and Bonding: A Natural Bond Orbital Donor-Acceptor Perspective*. [S.l.]: Cambridge University Press, 2005.

YANG, Y.; GUO, W.; PRADEL, K. C.; ZHU, G.; ZHOU, Y.; ZHANG, Y.; HU, Y.; LIN, L.; WANG, Z. L. Pyroelectric nanogenerators for harvesting thermoelectric energy. *Nano Letters*, v. 12, 2012. ISSN 15306984.

ZHANG, W. H.; CHEN, L.; TAO, Y. T.; ZHANG, W. H.; CHEN, J.; ZHANG, J. X. Raman study of barium titanate with oxygen vacancies. *Physica B: Condensed Matter*, v. 406, 2011. ISSN 09214526.

ZHOU, D.; ZHOU, T.; TIAN, Y.; ZHU, X.; TU, Y. Perovskite-based solar cells: Materials, methods, and future perspectives. *Journal of Nanomaterials*, v. 2018, 2018. ISSN 16874129.

ZHOU, J.; CHEN, Z.; LU, Z.; HE, X.; FU, X. Morphology transformation of barium titanate nanostructures in molten salt medium. *Materials Chemistry and Physics*, Elsevier, v. 273, p. 125094, 11 2021. ISSN 0254-0584.

ZIATI, M.; EZ-ZAHRAOUY, H. Theoretical investigation of electronic, optical and thermoelectric properties of tellurium doped barium titanate (bto) through modified becke johnson exchange potential. *Optik*, v. 231, 2021. ISSN 00304026.