

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS PARA ENGENHARIA**

**ALEXANDRE COSTA LANZA**

**SÍNTESE, PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE CERÂMICAS  
TERMOELÉTRICAS DE TITANATO-ZIRCONATO DE CHUMBO (PZT)**

Itajubá  
2019

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS PARA ENGENHARIA**

**ALEXANDRE COSTA LANZA**

**SÍNTESE, PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE CERÂMICAS**  
**TERMOELÉTRICAS DE TITANATO-ZIRCONATO DE CHUMBO (PZT)**

Tese de doutorado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Materiais para Engenharia como parte dos requisitos para obtenção do Título de Doutor em Ciências em Materiais para Engenharia.

Área de Concentração: Não metais

Orientadora: Profa. Dra. Maria Virginia Gelfuso  
Co-orientador: Prof. Dr. Daniel Thomazini

Itajubá  
2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ

ALEXANDRE COSTA LANZA

**SÍNTESE, PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE CERÂMICAS  
TERMOELÉTRICAS DE TITANATO-ZIRCONATO DE CHUMBO (PZT)**

Tese aprovada por banca examinadora em 09 de maio de 2019, conferindo ao autor a obtenção do título de ***Doutor em Ciências em Materiais para Engenharia.***

**Banca Examinadora:**

Profa. Dra. Maria Virgínia Gelfuso (Orientadora)

Prof. Dr. Daniel Thomazini (Co-orientador)

Profa. Dra. Adriana Scoton Antonio Chinelatto (UEPG)

Prof. Dr. Sérgio Francisco dos Santos (UNESP-Guaratinguetá)

Prof. Dr. Manoel Henrique Lente (UNIFESP-S.J. Campos)

Prof. Dr. Adhimar Flávio Oliveira (UNIFEI)

Itajubá

2019

Dedico este trabalho à minha esposa Sandra.

## **Agradecimentos**

O autor agradece à sua orientadora Profa. Dra. Maria Virgínia Gelfuso e ao seu co-orientador Prof. Dr. Daniel Thomazini.

Ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) e à FAPEMIG (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais) pelo apoio financeiro.

À CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pela bolsa de doutorado.

À ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) e à BG E&P Brasil Ltda, subsidiária da Shell Brasil Ltda., através do investimento na cláusula de Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação, contida no contrato para Exploração, Desenvolvimento e Produção de Óleo e Gás Natural.

Especiais agradecimentos aos técnicos do Instituto de Engenharia Mecânica da UNIFEI, Marcos Cirilo dos Santos e Jonas Mendes pelo apoio técnico e paciência, e à Lizziane Tejo Mendonça, Assistente em Administração do Setor de Periódicos e Normas Técnicas da Biblioteca Mauá - Campus Itajubá, pelos livros e periódicos obtidos em outras universidades.

## Resumo

A procura por fontes renováveis de energia, como a termoeletricidade, vem se intensificando nos últimos tempos devido ao aquecimento global. O PZT, em certas condições, pode apresentar características semicondutoras, assim como, apresenta uma grande diferença entre as massas do cátion  $Pb^{2+}$  e do ânion  $O^{2-}$  em sua estrutura, que, por sua vez, influenciam nas características dos materiais termoelétricos. Neste trabalho, foram sintetizados por Reação em Estado Sólido (RES) o pó de PZT (chamado de “puro”) e pós de PZT dopados com íons de  $Mn^{2+}$ ,  $La^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  e  $Nb^{5+}$ , cada íon nas concentrações de 1%, 4% e 7% em mol, que foram conformados na forma de pastilhas, e então, sinterizados em forno convencional (cS) e em forno de micro-ondas ( $\mu S$ ), para assim avaliar o efeito da dopagem, da concentração de dopantes e do tipo de sinterização na eficiência termoelétrica das cerâmicas de PZT produzidas. Medidas de dilatométrica foram feitas para determinar as temperaturas de sinterização para o PZT puro e para o PZT em cada uma das dopagens e concentrações. A Análise Térmica Diferencial (ATD) e Análise Térmica Gravimétrica (ATG) determinaram a melhor temperatura para calcinação dos pós obtidos por RES. Foram feitas caracterizações estruturais por Difratométrica de Raios-X (DRX) nos pós sintetizados e microestruturais por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) auxiliada por Espectrometria de Raios-X por Dispersão de Energia (EDS) nas cerâmicas. Para todas as cerâmicas produzidas, foram feitas medidas da condutividade elétrica ( $\sigma$ ), condutividade térmica (K), e coeficiente Seebeck ( $\alpha$ ), variando-se a temperatura da ambiente até um máximo de 600 °C, para calcular o Fator de Potência (FP) e, principalmente, para o cálculo da Figura de Mérito (ZT). O valor de ZT para as cerâmicas de PZT dopadas com os íons  $La^{3+}$  e  $Nb^{5+}$  foram menores, em todas as temperaturas e concentrações, quando comparados com o valor de ZT do PZT puro. O cálculo do valor de ZT para o PZT dopado com íon  $Fe^{3+}$ , em todas as temperaturas e concentrações, foram maiores que o valor de ZT para o PZT puro. A cerâmica de PZT dopada com o íon  $Mn^{2+}$ , seu valor de ZT resultou em um valor próximo do PZT puro, em todas as temperaturas e concentrações. O maior valor calculado de ZT foi da cerâmica de PZT dopada com 4% em mol do íon  $Fe^{3+}$ , tendo um valor de 0,018 na temperatura de 600 °C. Observou-se que os tipos de sinterização não influenciaram nas propriedades termoelétricas das cerâmicas, tanto com relação ao PZT com os íons dopantes  $Mn^{2+}$ ,  $La^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  e  $Nb^{5+}$ , quanto em relação às suas concentrações 1%, 4% e 7% em mol.

Palavras Chave: PZT, termoelétrico, dopagem, Figura de Mérito.

## Abstract

The demand for renewable energy sources, such as thermoelectricity, has been intensifying lately due to global warming. PZT may, under certain conditions, have semiconductor characteristics, as well as a large difference between the masses of  $\text{Pb}^{2+}$  cation and  $\text{O}^{2-}$  anion in their structure, which in turn influence the characteristics of thermoelectric materials. In this work, Solid State Reaction (SSR) was synthesized PZT (called “pure”) powder and PZT powders with  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Nb}^{5+}$  ions, each ion in concentrations of 1%, 4% and 7% in mol, which were shaped into pellets, and then sintered in conventional oven (cS) and microwave oven ( $\mu\text{S}$ ), to evaluate the effect of doping, doping concentration and type of sintering in the thermoelectric efficiency of the produced PZT ceramics. Dilatometry measurements were made to determine the sintering temperatures for pure PZT and PZT at each doping and concentration. Differential Thermal Analysis (DTA) and Gravimetric Thermal Analysis (GTA) determined the temperature calcination. Structural characterizations were performed by X-Ray Diffraction (XRD) in the synthesized powders and microstructural characterizations were done by Scanning Electron Microscopy (SEM) aided by Energy Dispersion X-Ray Spectrometry (EDS) in ceramics. For all ceramics, electrical conductivity ( $\sigma$ ), thermal conductivity (K), and Seebeck coefficient ( $\alpha$ ) measurements were made, from room temperature to 600 °C, to calculate the Power Factor (PF) and, mainly, for the calculation of the Figure of Merit (ZT). The ZT value for PZT ceramics doped with  $\text{La}^{3+}$  and  $\text{Nb}^{5+}$  ions were lower at all temperatures and concentrations when compared to pure PZT ceramics. The ZT value for  $\text{Fe}^{3+}$  ion-doped PZT at all temperatures and concentrations was higher than the ZT for pure PZT.  $\text{Mn}^{2+}$  doped PZT ceramics, their ZT values are close to pure PZT at all temperatures and concentrations. The highest ZT value was for 4% mol  $\text{Fe}^{3+}$  doped PZT ceramic, presenting a value of 0.018 at 600 °C. It was observed that the sintering methods did not influence the thermoelectric properties of ceramics, either in relation to PZT with the doping ions  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Nb}^{5+}$ , or in relation to their molar concentrations.

Keywords: PZT, thermoelectric, doping, Figure of Merit (ZT)

## Lista de figuras

Figura 1: Um esquema mostrando os princípios dos efeitos Seebeck e Peltier. ....	17
Figura 2: Estrutura perovskita ( $ABO_3$ ). ....	23
Figura 3: Diagrama de fase da solução sólida $PbZrO_3 - PbTiO_3$ (PZT).....	24
Figura 4: Acima da temperatura de Curie ( $T > T_c$ ) o material se torna centrossimétrico, ocorrendo a perda da propriedade ferroelétrica. Abaixo da temperatura de Curie ( $T < T_c$ ) o PZT é um ferroelétrico. ....	25
Figura 5: Condutividade de várias classes de materiais: o sombreamento indica o intervalo de valores na temperatura ambiente. ....	27
Figura 6: Fluxo de carga em um cilindro. ....	28
Figura 7: Representação dos níveis de energia em semicondutores extrínsecos do Tipo-n (a) e do Tipo-p (b). $E_d$ é o nível de energia doador, $E_a$ é o nível de energia aceitador, $E_v$ é o mais alto nível de energia ocupado na banda de valência e $E_c$ é o mais baixo nível de energia desocupado. ....	30
Figura 8: Barreira de energia para o transporte em um cristal, (a) na ausência de campo e (b) com um campo aplicado $E$ . Em (a) a vacância (quadrado) tem a mesma probabilidade de pular para o lado esquerdo ou direito (círculos preenchidos). Em (b) a probabilidade da vacância (quadrado) pular para a esquerda ou direita (círculos preenchidos) são diferentes, neste caso, a barreira de menor energia ( $\Delta E_j$ ) está no lado direito, direção provável do movimento da vacância. ....	32
Figura 9: Esquema bidimensional da representação de impurezas substitucional e intersticial. ....	34
Figura 10: As posições dos átomos ao redor de uma linha de discordância. ....	35
Figura 11: Diagrama esquemático mostrando pequeno e grande ângulo do contorno de grão e as posições dos átomos adjacentes.....	35
Figura 12: Defeitos tipo 3D. (a) Volume de fase coerente. (b) Volume de fase não-coerente. (c) Volume vazio.....	36
Figura 13: Ilustração de uma vacância e de um interstício em uma rede hexagonal bidimensional. ....	36
Figura 14: Esquema representando a preparação e caracterização das cerâmicas de PZT utilizando o método de reação em estado sólido (RES).....	43
Figura 15: Esquema da montagem utilizada para a realização das medidas de condutividade elétrica e Seebeck.....	46

Figura 16: Curvas de ATD e ATG dos pós obtidos pela MO do PZT puro .....	48
Figura 17: Curvas de ATD e ATG dos pós obtidos pela MO do PZT puro e do PZT dopado com 1%, 4% e 7 em mol% de Mn <sup>2+</sup> .....	50
Figura 18: Curvas de ATD e ATG dos pós obtidos pela MO do PZT puro e do PZT dopado com 1%, 4% e 7% em mol de La <sup>3+</sup> .....	51
Figura 19: Curvas de ATD e ATG dos pós obtidos pela MO do PZT puro e do PZT dopado com 1%, 4% e 7% em mol de Fe <sup>3+</sup> .....	52
Figura 20: Curvas de ATD e ATG dos pós obtidos pela MO do PZT puro e do PZT dopado com 1%, 4% e 7% em mol de Nb <sup>5+</sup> .....	53
Figura 21: DRX do pó calcinado pelo método RES do PZT dopados com 1% em mol, 4% em mol e 7% em mol de Mn <sup>2+</sup> .....	54
Figura 22: DRX do pó calcinado pelo método RES do PZT dopados com 1% em mol, 4% em mol e 7% em mol de La <sup>3+</sup> .....	55
Figura 23: DRX do pó calcinado pelo método RES do PZT dopados com 1% em mol, 4% em mol e 7% em mol de Fe <sup>3+</sup> .....	56
Figura 24: DRX do pó sintetizado pelo método RES do PZT dopados com 1% em mol, 4% em mol e 7% em mol de Nb <sup>5+</sup> .....	57
Figura 25: Densidades relativas das cerâmicas sinterizadas em forno convencional (cS) e em forno de micro-ondas (μS) de PZT e PZT dopadas com 1%, 4% e 7% em mol Mn <sup>2+</sup> .....	59
Figura 26: Densidades relativas das cerâmicas sinterizadas em forno convencional (cS) e em forno de micro-ondas (μS) de PZT e PZT dopadas com 1%, 4% e 7% em mol de La <sup>3+</sup> .....	59
Figura 27: Densidades relativas das cerâmicas sinterizadas em forno convencional (cS) e em forno de micro-ondas (μS) de PZT e PZT dopadas com 1%, 4% e 7% em mol de Fe <sup>3+</sup> .....	60
Figura 28: Densidades relativas das cerâmicas sinterizadas em forno convencional (cS) e em forno de micro-ondas (μS) de PZT e PZT dopadas com 1%, 4% e 7% em mol de Nb <sup>5+</sup> .....	60
Figura 29: Temperaturas de sinterização no forno convencional de PZT puro e PZT dopados com Mn <sup>2+</sup> , La <sup>3+</sup> , Fe <sup>3+</sup> .e Nb <sup>5+</sup> , obtidas através da máxima retração nas pastilhas a verde utilizando dilatômetro. ....	61
Figura 30: MEV das cerâmicas sinterizadas em forno convencional (cS) e em forno de micro-ondas (μS) de PZT puro cS-(a) e μS-(b) e PZT dopados com 1% em mol cS-(c) e μS-(d), 4% em mol cS-(e) e μS-(f) e 7% em mol cS-(g) e μS-(h) de Mn <sup>2+</sup> .....	62
Figura 31: MEV das cerâmicas sinterizadas em forno convencional (cS) e em forno de micro-ondas (μS) de PZT dopados com 1% em mol cS-(a) e μS-(b), 4% em mol cS-(c) e μS-(d) e 7% em mol cS-(e) e μS-(f) de La <sup>3+</sup> .....	65

Figura 32: MEV das cerâmicas sinterizadas em forno convencional (cS) e em forno de micro-ondas ( $\mu$ S) de PZT dopados com 1% em mol cS-(a) e $\mu$ S-(b), 4% em mol cS-(c) e $\mu$ S-(d) e 7% em mol cS-(e) e $\mu$ S-(f) de $Fe^{3+}$ .	67
Figura 33: MEV das cerâmicas sinterizadas em forno convencional (cS) e em forno de micro-ondas ( $\mu$ S) de PZT dopados com 1% em mol cS-(a) e $\mu$ S-(b), 4% em mol cS-(c) e $\mu$ S-(d) e 7% em mol cS-(e) e $\mu$ S-(f) de $Nb^{5+}$ .	69
Figura 34: Medida do coeficiente Seebeck efetuadas em uma cerâmica de PZT sinterizadas em forno convencional (cS).	71
Figura 35: Medidas do coeficiente Seebeck efetuadas nas cerâmicas de PZT e PZT dopadas com $Mn^{2+}$ sinterizadas em forno convencional (cS) e em micro-ondas ( $\mu$ S).	72
Figura 36: Medidas do coeficiente Seebeck efetuadas nas cerâmicas de PZT puro e PZT dopadas com $La^{3+}$ sinterizadas em forno convencional (cS) e em micro-ondas ( $\mu$ S).	73
Figura 37: Medidas do coeficiente Seebeck efetuadas nas cerâmicas de PZT e PZT dopadas com $Fe^{3+}$ e sinterizadas em forno convencional (cS) e em micro-ondas ( $\mu$ S).	74
Figura 38: Medidas do coeficiente Seebeck efetuadas nas cerâmicas de PZT e PZT dopadas com $Nb^{5+}$ sinterizadas em forno convencional (cS) e em micro-ondas ( $\mu$ S).	75
Figura 39: Gráfico de Arrhenius nas cerâmicas de PZT puro e dopadas com $Mn^{2+}$ e sinterizadas em forno convencional (cS) e em forno de micro-ondas ( $\mu$ S).	78
Figura 40: Gráfico de Arrhenius nas cerâmicas de PZT puro e dopadas com $La^{3+}$ e sinterizadas em forno convencional (cS) e em forno de micro-ondas ( $\mu$ S).	80
Figura 41: Gráfico de Arrhenius nas cerâmicas de PZT puro e dopadas com $Fe^{3+}$ e sinterizadas em forno convencional (cS) e em forno de micro-ondas ( $\mu$ S).	82
Figura 42: Gráfico de Arrhenius nas cerâmicas de PZT puro e dopadas com $Nb^{5+}$ e sinterizadas em forno convencional (cS) e em forno de micro-ondas ( $\mu$ S).	84
Figura 43: Medidas da condutividade térmica total em pastilhas de PZT puro e PZT dopadas com $Mn^{2+}$ (a), $La^{3+}$ (b), $Fe^{3+}$ (c) e $Nb^{5+}$ (d), sinterizadas em forno convencional (cS) e em forno de micro-ondas ( $\mu$ S).	85
Figura 44: Valores de fator de potência obtidos a partir de medidas efetuadas em pastilhas de PZT e PZT dopadas com $Mn^{2+}$ (a), $La^{3+}$ (b), $Fe^{3+}$ (c) e $Nb^{5+}$ (d) sinterizadas em forno convencional (cS) e em forno de micro-ondas ( $\mu$ S).	88
Figura 45: Cálculo da Figura de Mérito (ZT) para as cerâmicas de PZT e de PZT dopadas com $Mn^{2+}$ (a), $La^{3+}$ (b), $Fe^{3+}$ (c) e $Nb^{5+}$ (d) sinterizadas em forno convencional (cS) e em micro-ondas ( $\mu$ S).	91

## Lista de tabelas

Tabela 1: Símbolos possíveis para M, C e S na notação Kröger-Vink e exemplos. ....	25
Tabela 2: Reações de defeitos em um material perovskita $A^{2+}B^{4+}$ . O n e p denotam concentrações de elétron e buraco, respectivamente, e $[i]$ indica a concentração da espécie $i$ . $V_b^a$ : vacância do sítio-a com carga b. $D_b^a$ ou $M_b^a$ : substituição do sítio-a com D ou M com carga b. ....	37
Tabela 3: Dopagens do PZT com $Mn^{2+}$ , $Fe^{3+}$ , $La^{3+}$ , e $Nb^{5+}$ . ....	41
Tabela 4: Dados cristalográficos e densidade do PZT e do PZT dopados com $Mn^{2+}$ , $La^{3+}$ , $Fe^{3+}$ e $Nb^{5+}$ dos pós de PZT e dos pós de PZT dopados com $Mn^{2+}$ , $La^{3+}$ , $Fe^{3+}$ e $Nb^{5+}$ . ....	58
Tabela 5: EDS referente à Figura 31 (a). ....	64
Tabela 6: EDS referente à Figura 31 (b) no ponto circulado com nome $ZrO_2$ . ....	65
Tabela 7: EDS referente as pastilhas cS e $\mu$ S de PZT dopadas com 7% em mol de $Fe^{3+}$ , na região circundada da Figura 33 (e) e (f). ....	68
Tabela 8: Energia de ativação (eV) das cerâmicas de PZT puro e PZT dopado com 1%, 4% e 7% de $Mn^{2+}$ , sinterizadas em forno convencional (cS) e em de micro-ondas ( $\mu$ S). ....	79
Tabela 9: Energia de ativação (eV) das cerâmicas de PZT e PZT dopado com 1%, 4% e 7% de $La^{3+}$ , sinterizadas em forno convencional (cS) e em forno de micro-ondas ( $\mu$ S). ....	81
Tabela 10: Energia de ativação (eV) das cerâmicas de PZT e PZT dopado com 1%, 4% e 7% de $Fe^{3+}$ , sinterizadas em forno convencional (cS) e em forno de micro-ondas ( $\mu$ S). ....	83
Tabela 11: Energia de ativação (eV) das cerâmicas de PZT e PZT dopado com 1%, 4% e 7% de $Nb^{5+}$ , sinterizadas em forno convencional (cS) e em forno de micro-ondas ( $\mu$ S). ....	84

## **Lista de abreviaturas**

PZT: Titanato-Zirconato de Chumbo

PT: Titanato de Chumbo

PZ: Zirconato de Chumbo

RES: Reação em Estado Sólido

cS: Sinterização em forno resistivo

$\mu$ S: Sinterização em forno híbrido de micro-ondas

DRX: Difração de Raios-X

EDS: Espectroscopia de Energia Dispersiva (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*)

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

MO: Mistura de Óxidos

MPB: Contorno de Fase Morfotrópica (*Morphotropic Phase Boundary*)

BSE: Elétrons Retroespalhados (*Back-Scattered Electrons*)

PZ+Z: Zirconato de Chumbo + Zircônio

TE: Dispositivo termoelétrico

## Tabela de símbolos

Símbolo	Nome	Unidade
j	Densidade de corrente elétrica	Ampere por metro quadrado ( $\text{Am}^{-2}$ )
n	Portadores de cargas móveis	Adimensional
Q	Quantidade de carga	Coulomb (C)
v	Velocidade	Metros por segundo (m/s)
u	Mobilidade dos portadores de carga	Velocidade de arrasto/campo elétrico ( $\text{m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ )
$\sigma$	Condutividade elétrica	Siemens por metro ( $\text{Sm}^{-1}$ )
$\rho$	Resistividade elétrica	Condutividade recíproca ( $\Omega\text{m}$ )
R	Resistência	Ohm ( $\Omega$ )
G	Condução	Siemens (S)
A	Área de uma seção reta	Metro quadrado ( $\text{m}^2$ )
l	Comprimento	Metro (m)
E	Campo elétrico	Volt por metro ( $\text{Vm}^{-1}$ )
$\epsilon_g$	Energia do <i>gap</i>	Joule (J)
FP	Fator de potência	Watt por metro kelvin ao quadrado ( $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ )
$\alpha$	Coefficiente Seebeck	Microvolt por kelvin ( $\mu\text{VK}^{-1}$ )
T	Temperatura	Kelvin (K) ou Celsius ( $^{\circ}\text{C}$ )
K	Condutividade térmica	Watt por metro ao quadrado Kelvin ( $\text{W/mK}$ )
ZT	Figura de Mérito	Adimensional
F( $\epsilon$ )	Função de Fermi-Dirac	Adimensional

## Lista de constantes

Símbolo	Nome	Valor
$k_B$	Constante de Boltzmann	$1,381 \times 10^{-23} \text{JK}^{-1}$
$L_d$	Constante de Wiedemann-Franz (degenerado)	$2,44 \times 10^{-8} \text{K}^2\text{V}^2$
$L_0$	Constante de Wiedemann-Franz (não-degenerado)	$1,48 \times 10^{-8} \text{K}^2\text{V}^2$
h	Constante de Planck	$6,626 \times 10^{-34} \text{Js}$
e	Carga do elétron	$1,602 \times 10^{-19} \text{C}$

# SUMÁRIO

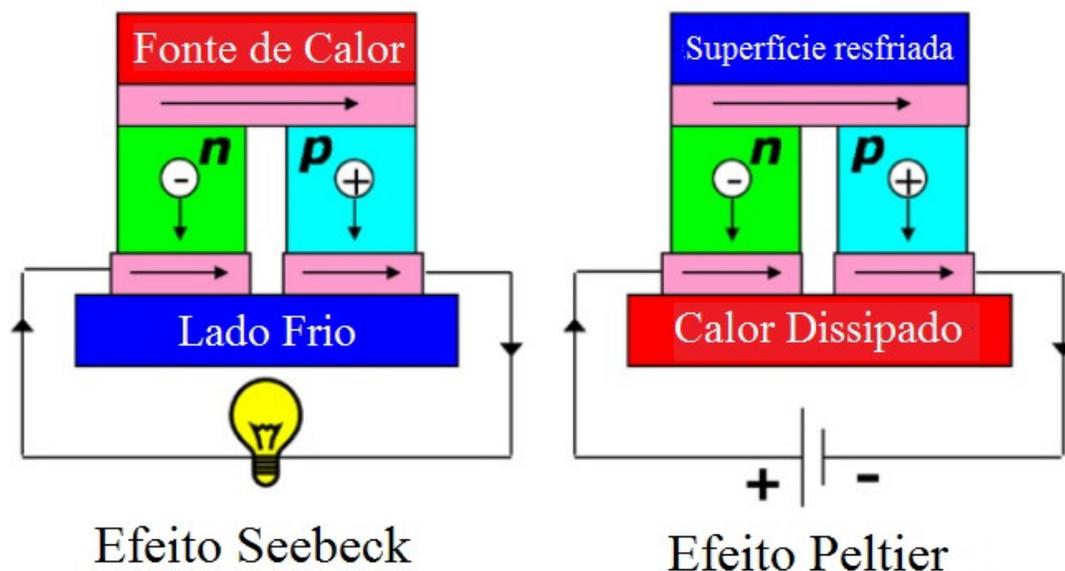
1. INTRODUÇÃO .....	16
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....	20
2.1. Termoeletricidade .....	20
2.2. Titanato Zirconato de Chumbo (PZT) .....	22
2.3. Notação de Kröger-Vink .....	25
2.4. Condução elétrica em cerâmicas .....	26
2.4.1. Efeitos dos dopantes na condução eletrônica .....	29
2.4.2. Condução iônica .....	30
2.5. Tipos de defeitos .....	33
2.6. Processo de preparação de cerâmicas eletroeletrônicas termoelétricas .....	37
3. MATERIAIS E MÉTODOS .....	40
3.1. Obtenção de PZT pelo método Reação em Estado Sólido (RES) .....	40
3.2. Caracterizações estruturais e microestruturais dos pós e das cerâmicas .....	44
3.3. Análises térmicas .....	44
3.4. Caracterizações físicas das cerâmicas .....	45
3.5. Medidas da condutividade elétrica e do Coeficiente de Seebeck .....	45
3.6. Medidas da condutividade térmica .....	46
3.7. Cálculos da Figura de Mérito (ZT) e do fator de potência (FP) .....	47
4. ANÁLISE DOS RESULTADOS .....	48
4.1. Análise Térmica Diferencial (ATD) e Análise Termogravimétrica (ATG) .....	48
4.2. Análise por Difractometria de Raios-X (DRX) .....	53
4.3. Densidade .....	58
4.4. Dilatometria .....	61
4.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	62
4.6. Coeficiente Seebeck .....	70
4.7. Condutividade elétrica e energias de ativação por Arrhenius .....	75
4.8. Condutividade Térmica .....	85
4.9. Fator de Potência .....	87
4.10. Figura de mérito, ZT .....	90
5. Conclusões .....	94
6. Sugestão de trabalhos futuros .....	96
7. Referências .....	97



## 1. INTRODUÇÃO

A pesquisa por fontes de energias limpas e sustentáveis é sempre necessária devido ao crescimento do custo e ao aquecimento global associados com o uso de combustíveis fósseis (BOSSINK, 2017; CHILD et al., 2018; NOWOTNY et al., 2018). Entre as tecnologias viáveis cresce continuamente o interesse em conversores de energia termoelétricos de estado sólido que podem transformar o calor perdido de fontes térmicas, como usinas termoelétricas, exaustores de máquinas em fábricas, motores de veículos, computadores ou mesmo do corpo humano, em energia elétrica por meio do efeito Seebeck (Figura 1) (PATIL; ARAKERIMATH; WALKE, 2018; YAN et al., 2018; YATIM et al., 2018; ZEVALKINK et al., 2018). A NASA vem usando os geradores termoelétricos de radioisótopos (*RTG*, sigla em inglês) para a geração de energia em sondas espaciais para exploração do espaço profundo, onde um radioisótopo gera calor e um material termoelétrico em estado sólido transformando esse calor em eletricidade, pela diferença de temperatura entre dois pontos do material, através do efeito Seebeck (JOHNSON; LIVELY; LEE, 2018). Inversamente, dispositivos termoelétricos de estado sólido podem converter eletricidade em energia térmica, para a refrigeração ou o aquecimento usando o efeito Peltier, ver Figura 1 (GILMORE; TIMCHENKO; MENICTAS, 2018). Avaliando o estado da arte em materiais termoelétricos, do tipo n e do tipo p, estes materiais oferecem atualmente um custo efetivo de ~0,86 \$/Watt, valor menor que o valor comercial desejado de ~1,00 \$/Watt, demonstrando a viabilidade comercial dos geradores termoelétricos como fonte renovável de energia, assim como, a importância da Figura de Mérito  $ZT$  como medida efetiva de eficiência para os materiais termoelétricos (OUYANG; LI, 2018).

Figura 1: Um esquema mostrando os princípios dos efeitos Seebeck e Peltier.



Fonte: adaptado de S. Lee et al (LEE et al., 2012).

Materiais com altos valores de Figura de Mérito ( $ZT$ ), como  $(\text{Bi,Sb})_2$ ,  $(\text{Te,Se})_3$ ,  $\text{SiGe}$ ,  $\text{PbTe}$ ,  $\text{LaFe}_3\text{CoSb}_{12}$ , clatratos e semicondutores relacionados, tem alto custo de processamento, tem baixa quantidade em fontes naturais, são quimicamente tóxicos e/ou temperatura de uso limitada. Um problema maior para muitos calcogenetos e antimonetos é a baixa resistência à oxidação em altas temperaturas, tornando-os inapropriados para aplicações que operam ao ar, limitando-os para o uso em motores a combustão ou fornos, por exemplo. Em consideração a estas limitações, materiais óxidos são de interesse para aplicações termoelétricas devido ao seu baixo custo de fabricação, compostos por elementos químicos não tóxicos e alta resistência a oxidação em altas temperaturas (LEE et al., 2012). No entanto, a maioria dos materiais óxidos policristalino alcançam um valor máximo de  $ZT$  de somente  $\sim 0,3-0,6$ . O composto termoelétrico óxido com maior valor de  $ZT$  obtido é um monocristal não estequiométrico  $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_{4-\delta}$ , que tem uma estrutura cristalina onde as camadas compartilham um octaedro de  $\text{CoO}_6^{6-}$ , e tem ao longo do eixo perpendicular às camadas um valor de  $ZT$  de 1,3, no entanto, amostras policristalinas deste material tem valor de  $ZT$  de 0,35 (FUJITA; MOCHIDA; NAKAMURA, 2001; TERASAKI; SASAGO; UCHINOKURA, 1997). Alguns óxidos termoelétricos com suficiente estabilidade como  $\text{CaMnO}_3$  (LAN et al., 2010),  $\text{SrTiO}_3$  (OKUDA et al., 2001),  $\text{BiCuSeO}$  (LAN et al., 2013),  $\text{ZnO}$  (JOOD et al., 2011),  $\text{In}_2\text{O}_3$  (BÉRARDAN et al., 2008) e  $\text{NiO}$  (SHIN; MURAYAMA, 1999) foram desenvolvidos nos últimos anos e eles

são mais apropriados para aplicações em altas temperaturas devido estabilidade estrutural e química, resistência à oxidação, fácil processamento e baixo custo.

Estratégias para melhorar o valor de ZT para os óxidos são de extrema necessidade levando em consideração suas vantagens em relação às ligas metálicas com alto valor de ZT. Uma vez que ZT depende de um alto valor do coeficiente Seebeck, de um alto valor da condutividade elétrica e de uma baixa condutividade térmica, materiais óxidos podem ser otimizados para atender a estes três parâmetros. A condutividade elétrica pode ser aumentada através do aumento de portadores de carga e de sua mobilidade, substituindo na estrutura cristalina dos óxidos átomos com diferentes valências (dopagem) e/ou criando defeitos estruturais, como por exemplo, vacâncias. A condutividade térmica pode ser diminuída através da criação de camadas com diferentes estruturas cristalinas, uma vez que nos óxidos a condução térmica por vibrações de fônons são muito mais relevantes que a condutividade térmica devido aos choques dos elétrons na estrutura cristalina (HAMID ELSHEIKH et al., 2014).

Os materiais ferroelétricos na forma de filmes finos podem ser utilizados para a conversão térmica em energia elétrica utilizando-se um sistema capacitivo tipo metal-isolante-metal através de ciclos térmicos (VOLPYAS et al., 2012). A polarização espontânea dos materiais ferroelétricos pode ser revertida através de um campo elétrico externo. Combinando as propriedades ferroelétricas e termoelétricas em um único composto pode levar a uma nova classe de multiferróicos, chamada ferroelétrico-termoelétricos, de fundamental importância tecnológica (AGGARWAL et al., 2014). O PZT é um material ferroelétrico utilizado comercialmente como dielétrico e piezoelétrico, principalmente pelo fato de ser um ferroelétrico a temperatura ambiente, suas propriedades são normalmente otimizadas para minimizar a condutividade elétrica, degradação, e/ou fadiga de polarização, processos que limitam a performance de dispositivos ferroelétricos, como capacitores de alta performance, sensores piezoelétricos ou atuadores, detecção piroelétrica, comutação eletro-óptica, entre outros (MOULSON; HERBERT, 2003; SETTER et al., 2006).

Desta forma, o objetivo deste trabalho foi investigar as propriedades termoelétricas de cerâmicas de PZT, procurando otimizar os parâmetros relevantes para a termoeletricidade, ou seja, aumentar a condutividade elétrica e diminuir a condutividade térmica. Para a confecção das cerâmicas, primeiramente foram feitos pós de PZT puro pelo método da reação de estado sólido (RES) e pastilhas prensadas uniaxialmente foram sinterizadas em forno convencional (cS) e em forno de micro-ondas ( $\mu$ S), ambos ao ar. Com o objetivo de aumentar a condutividade elétrica das cerâmicas, foram produzidos pós de PZT com elementos doadores ( $\text{La}^{3+}$  e  $\text{Nb}^{5+}$ ) e

aceitadores ( $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$ ) de elétrons. Os pós de PZT dopados foram produzidos pelo método RES e pastilhas foram prensadas uniaxialmente para a produção de cerâmicas pelo método cS e  $\mu\text{S}$ . Em todas as cerâmicas produzidas foram feitos estudos da estrutura e microestrutura, utilizando difratometria de raios-X e microscopia eletrônica de varredura, respectivamente. Caracterizações foram feitas em todas as cerâmicas para avaliar o coeficiente Seebeck, a condutividade elétrica e a condutividade térmica, entre a temperatura ambiente e  $600^\circ\text{C}$ . Com o resultado destas medidas foi possível calcular o Fator de Potência (FP) e a Figura de Mérito (ZT) para as cerâmicas de PZT puro e para as cerâmicas de PZT dopados.

## 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1. Termoeletricidade

Em 1911, Altenkirch E. (ALTENKIRCH, 1911) propôs a eficiência termoelétrica, hoje conhecida como  $ZT$ , Figura de Mérito termoelétrico, como uma constante adimensional, dada pela equação (2-1):

$$ZT = \frac{\alpha^2 \sigma}{K} T \quad (2-1)$$

onde  $\alpha$  é o coeficiente Seebeck,  $\sigma$  é a condutividade elétrica,  $K$  é a condutividade térmica e  $T$  é a temperatura em Kelvin. Ambos os parâmetros relacionados à condutividade dependem de muitos fatores, como, estrutura de bandas, concentração de portadores de carga, defeitos na rede cristalina, entre outros. Os materiais termoelétricos tradicionais que operam a temperatura ambiente ( $T \approx 300\text{K}$ ), como o telureto de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) e telureto de chumbo ( $\text{PbTe}$ ), possuem valores de  $ZT \sim 1$  (HOCHBAUM et al., 2008), que representam apenas 10% do ciclo de Carnot (GAO et al., 2006). No estudo destes materiais, utilizando super-redes e pontos quânticos, os valores de  $ZT$  alcançaram impressionantes resultados,  $ZT \sim 2-2,4$  (HARMAN et al., 2002; VENKATASUBRAMANIAN et al., 2001).

Um bom material termoelétrico deve apresentar uma concentração de portadores de carga entre  $\sim 10^{18}$  e  $\sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  e ser, principalmente, de origem eletrônica. No entanto, portadores de cargas eletrônicos interagem com fônons da rede aumentando a condutividade térmica, decrescendo o valor de  $ZT$ . Para evitar este efeito indesejável, nano-grãos, heterogeneidade química, soluções sólidas e separação de fase, diminuem a contribuição dos fônons para a condutividade térmica, espalhando os fônons enquanto deixam o espalhamento eletrônico pouco afetado, crescendo assim  $ZT$  (SNYDER; TOBERER, 2008).

A unidade do coeficiente Seebeck é dada em  $\text{V/K}$ , ou mais convenientemente,  $\mu\text{V/K}$ . Como exemplo, o ferro a  $0^\circ\text{C}$  tem um coeficiente Seebeck de  $19 \mu\text{V/K}$ , o que significa que, para cada um grau de diferença em temperatura entre dois pontos do material uma força eletromotriz positiva de  $19 \mu\text{V}$  é induzida no ferro a  $0^\circ\text{C}$ . Força eletromotriz negativa também pode ser induzida, por exemplo, uma liga de cobre-níquel tem um Seebeck de  $-35 \mu\text{V/K}$  quando a  $0^\circ\text{C}$  (GOLDSMID, 2013).

Um material termoelétrico deve ter uma alta condutividade elétrica, um alto coeficiente Seebeck e uma baixa condutividade térmica. Os dois primeiros parâmetros são determinados

apenas pelas propriedades eletrônicas do material, eles são combinados normalmente em uma quantidade chamada Fator de Potência (GOLDSMID, 2016), dada pela equação (2-2).

$$FP = \alpha^2 \sigma \quad (2-2)$$

O coeficiente Seebeck é geralmente calculado usando a estatística de Fermi-Dirac (GOLDSMID, 1960), para um gás de elétrons altamente degenerado (metais e semicondutores altamente degenerados) a relação de Mott-Jones aplicado para um simples modelo de transporte (modelo de banda parabólica em uma aproximação de espalhamento independente da energia) é mostrado na equação (2-3):

$$\alpha = \frac{8\pi^2 \kappa_B^2}{3eh^2} m^* T \left(\frac{\pi}{3n}\right)^{\frac{2}{3}} \quad (2-3)$$

onde  $\kappa_B$  é a constante de Boltzmann,  $e$  é a carga do portador,  $h$  é a constante de Planck,  $m^*$  é a massa efetiva do portador de carga e  $n$  é a concentração dos portadores. Portanto, quando se aumenta a quantidade de portadores de carga, pela simples adição de dopantes (SNYDER; TOBERER, 2008), o coeficiente Seebeck diminui. Em particular,  $\alpha$  e  $\sigma$  variam de uma maneira recíproca, mais especificamente um é o inverso do outro, visto que,  $n$  na equação (2-3) é proporcional à condutividade elétrica  $\sigma$  (CAI et al., 2004; ZIDE et al., 2006).

A condutividade térmica  $K = K_e + K_{rede}$  é a soma de duas contribuições: calor transportado por elétrons ( $K_e$ ) e fônons propagando através da rede cristalina ( $K_{rede}$ ) (PEREIRA GONÇALVES et al., 2010). Maximizar  $ZT$  significa minimizar a condutividade térmica e maximizar a condutividade elétrica, no entanto, existe uma relação entre elas, a Lei de Wiendermann-Franz para elétrons, onde a relação entre a constante de condutividade térmica eletrônica e a condutividade elétrica é proporcional à temperatura, equação (2-4), e a proporcionalidade  $L$  é para bandas de energia degeneradas ( $L_d$ ), equação (2-5) ou não degeneradas  $L_0$ , equação (2-6), como segue:

$$\frac{K_e}{\sigma} = LT \quad (2-4)$$

$$L_d = \left(\frac{\pi^2}{3}\right) \left(\frac{\kappa_B}{e}\right)^2 = 2,48 \cdot 10^{-8} \frac{K^2}{V^2} \quad (2-5)$$

$$L_0 = 2 \left(\frac{\kappa_B}{e}\right)^2 = 1,48 \cdot 10^{-8} \frac{K^2}{V^2} \quad (2-6)$$

Quando a condutividade elétrica cresce não somente produz um acréscimo na condutividade térmica eletrônica, conseqüentemente, decresce o coeficiente Seebeck. O Fator de Potência, em alguns casos, pode ser aumentado pela concentração dos portadores de carga no material. Diminuir  $K_e$  e  $K_{rede}$  é muito mais difícil, especialmente, para  $K_{rede}$ , que é determinado pela estrutura, rigidez, massas atômicas e outras características da rede (DMITRIEV; ZVYAGIN, 2010). Materiais cristalinos tem alta condutividade térmica diferentemente dos materiais em estado amorfo. A ideia de reduzir  $K_{rede}$  pela modificação da rede cristalina por uma rede mais complexa fazendo com que o livre caminho médio dos fônons seja comparável àquele observado em um material no estado amorfo é a base para o conceito de fônon-vítreo elétron-cristal (*PGEC*, sigla em inglês) (NOLAS; MORELLI; TRITT, 1999; WAN et al., 2010). Aumentar o valor de  $ZT$  pela redução da contribuição da condutividade térmica pode ser implementado em compostos com estruturas cristalinas complexas, pela presença de átomos grandes fracamente ligados à estrutura, pela existência de inclusões e/ou impurezas, pela formação de soluções sólidas e pela existência de um grande número de contornos de grãos (GONC et al., 2012). Assim, a introdução de nanoestruturas também se tornou uma potencial ferramenta para reduzir  $K$ , por exemplo, o  $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$  nanoestruturado alcançou um  $ZT \approx 1,4$  a 100 °C, principalmente pela redução de  $K$  (MA et al., 2008) e a liga nano-estruturada tipo-p de germânio-silício também apresentou valores de  $ZT$  maiores devido ao aumento de espalhadores de fônons nos contornos de grãos e distorções na rede formadas por defeitos do tipo 1D e 2D (JOSHI et al., 2008).

Existem certos limites práticos para a obtenção de um material termoelétrico viável, por exemplo, Cronin B. et al (VINING et al., 1991) estudou o composto  $0,59\text{P}-0,41\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$  para se obter um  $ZT \approx 1,15$  na temperatura de 1200 K. Para isso, foi necessário um coeficiente Seebeck  $\approx -171 \mu\text{V/K}$ , uma condutividade elétrica de  $\approx 1,35 \times 10^5 \text{ S/m}$  e uma condutividade térmica de  $\approx 4,2 \text{ W/mK}$ .

## 2.2. Titanato Zirconato de Chumbo (PZT)

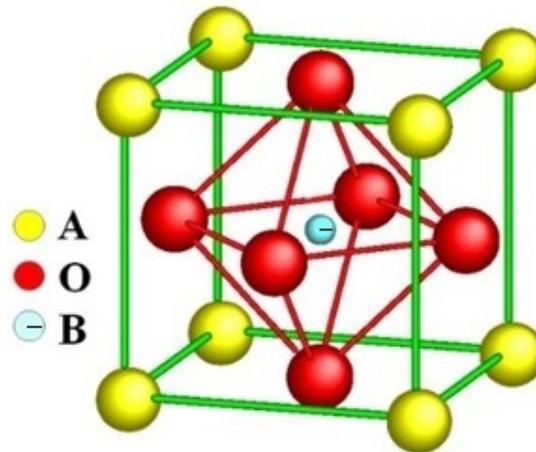
O PZT é a sigla usual para o composto Titanato-Zirconato de Chumbo<sup>a</sup> e sua fórmula química é  $\text{Pb}[\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}]\text{O}_3$ , onde  $0,10 < x < 0,90$ . Ele é uma cerâmica com estrutura cristalina denominada perovskita do tipo  $\text{ABO}_3$  conforme ilustrado na Figura 2. Os sítios A e B, de modo

---

<sup>a</sup>IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry.

geral, são preenchidos por cátions metálicos; e no caso do PZT, os sítios A são ocupados pelos íons de chumbo e os sítios B pelos átomos de zircônio ou titânio, alternados ao longo da estrutura cristalina, conforme a estequiometria.

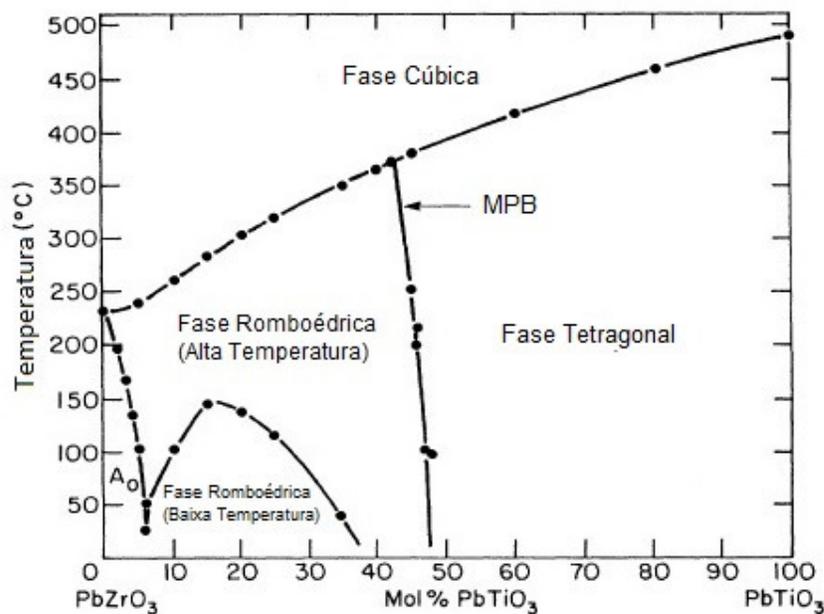
Figura 2: Estrutura perovskita ( $ABO_3$ ).



Fonte: Adaptada de R.A. Vargas, R. Chiba, M. Andreoli e E.S.M. Seo. (VARGAS et al., 2007)

Convencionalmente, o PZT é formado pela reação em estado sólido (RES) de um ferroelétrico, o titanato de chumbo cuja fórmula química é  $PbTiO_3$  (PT), e um antiferroelétrico, o zirconato de chumbo, que forma o sistema PZ com fórmula química  $PbZrO_3$ . O diagrama de fase ilustrado na Figura 3 mostra que o sistema PT tem uma estrutura tetragonal e o sistema PZ uma estrutura romboédrica a temperatura ambiente. Estudos (AMIN; NEWNHAM; CROSS, 1980; KUWATA; UCHINO; NOMURA, 1982; NEPPIRAS, 1972; SAWAGUCHI, 1953) revelam que as melhores propriedades dielétricas e piezoelétricas ocorrem quando a estequiometria, a temperatura ambiente, corresponde à estrutura na fronteira entre as fases tetragonal e romboédrica ( $0,45 < x < 0,50$ ); ou seja, composições próximas do contorno de fase morfotrópica (*MPB*, sigla em inglês).

Figura 3: Diagrama de fase da solução sólida  $\text{PbZrO}_3 - \text{PbTiO}_3$  (PZT).

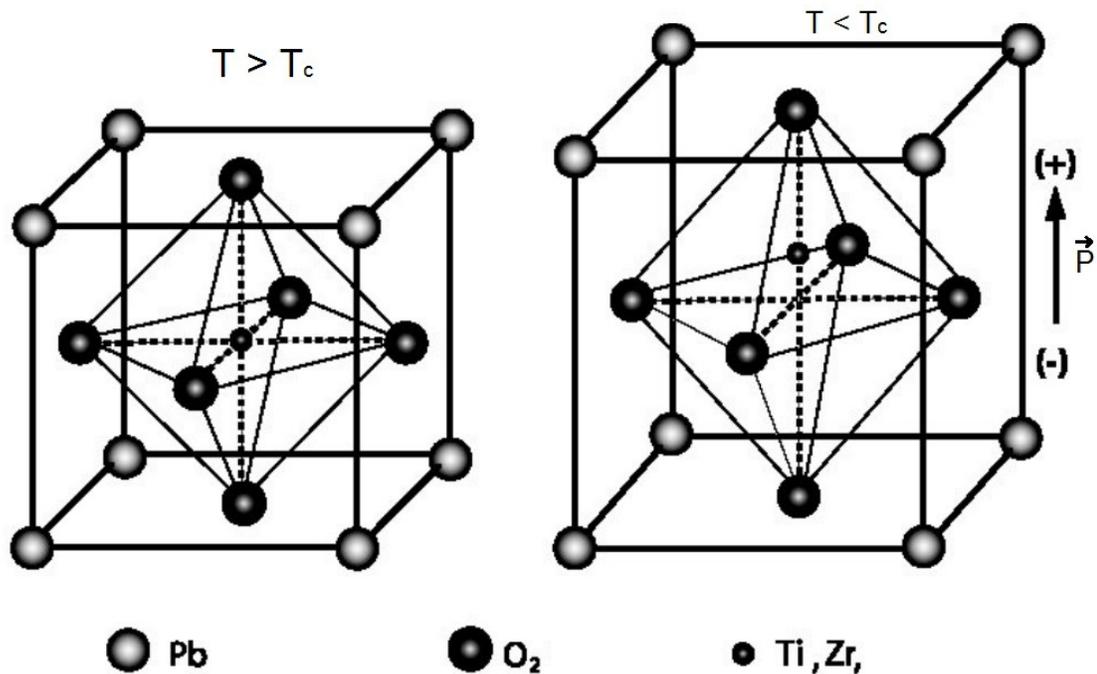


Fonte: Adaptado de B. Jaffe, W. R. Cook e H. Jaffe (NEPPIRAS, 1972)

Sob temperaturas maiores que  $375\text{ }^\circ\text{C}$  e em composições estequiométricas próximas ao *MPB*, a estrutura do cristal torna-se cúbica simples. Esta temperatura é chamada de temperatura de Curie ( $T_c$ ) do PZT, acima da qual o material não apresenta mais propriedades ferroelétricas (CAO; CROSS, 1993), se estruturando em uma fase com propriedades paraelétricas.

A Figura 4 ilustra a estrutura perovskita quando o PZT está a uma temperatura acima da temperatura de Curie ( $T > T_c$ ) e o material se torna centrossimétrico. A polarização das distribuições de cargas desaparece, já que não existe um deslocamento do centro de densidade das cargas positivas e negativas na estrutura cristalina. Quando  $T < T_c$ , o PZT apresenta um deslocamento natural das cargas positivas e negativas devido ao deslocamento do íon no sítio B em relação ao centro do octaedro de oxigênio, deslocando assim, o centro das densidades de cargas positivas e negativas, originando uma polarização elétrica natural do PZT ( $\vec{P}$ ) a temperaturas menores que  $T_c$ . Neste caso, o material apresenta propriedades próprias da chamada fase ferroelétrica.

Figura 4: Acima da temperatura de Curie ( $T > T_c$ ) o material se torna centrossimétrico, ocorrendo a perda da propriedade ferroelétrica. Abaixo da temperatura de Curie ( $T < T_c$ ) o PZT é um ferroelétrico.



Fonte: Adaptado de T. Ikeda (IKEDA, 1990).

### 2.3. Notação de Kröger-Vink

As imperfeições estruturais pontuais no material, de modo geral, são escritas com uma notação própria, representada pela chamada Notação de Kröger-Vink (KRÖGER; VINK, 1956). Para tal representação utiliza-se a notação  $M_S^C$ , onde  $M$  representa o tipo de defeito,  $S$  indica o local da rede que o defeito ocupa e  $C$  corresponde o balanço de cargas antes e depois da formação do defeito. A Tabela 1 mostra os símbolos utilizados na notação Kröger-Vink e alguns exemplos.

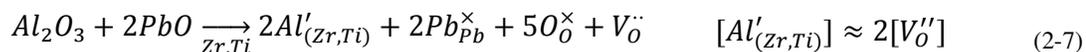
Tabela 1: Símbolos possíveis para  $M$ ,  $C$  e  $S$  na notação Kröger-Vink e exemplos.

Átomos: por exemplo, Si, Ni, O, Cl
Vacância: V ou v
Interstício: i
Elétron: e
Buraco: h

Por exemplo: $Cu_{Ni}^{\cdot}$ , indica que o átomo $Cu$ está ocupando o lugar de um átomo de $Ni$ na rede cristalina. Se houvesse um $Cu$ no interstício da rede cristalina, a notação ficaria $Cu_i$ .
× para carga nula: $Ni_{Cu}^{\times}$ representa um átomo de níquel ocupando o lugar de um átomo de cobre da rede sem modificação de carga.
• é usado para representar carga positiva: $V_{Cl}^{\bullet}$ é uma vacância no sítio de um átomo de cloro da rede com o balanço da carga na troca igual a 1+.
' representa carga negativa: $O_i''$ é um oxigênio no interstício da rede mantendo uma carga 2- neste local.

Fonte: autor.

Em cerâmicas, utilizando a notação de Kröger-Vink e balanceando as reações, é possível calcular as concentrações de imperfeições através de equações de equilíbrio, onde leis de conservação de carga, massa e posição são aplicadas. Considerando o sistema  $ABO_3$ , por exemplo o PZT ( $Pb(Zr,Ti)O_3$ ), e uma dopagem seja feita com óxido de alumínio ( $Al_2O_3$ ). O tamanho do íon de alumínio é muito próximo do tamanho do íon do zircônio e titânio, então, é mais provável que ele substitua alguns íons de zircônio ou titânio na rede cristalina do PZT, conforme a quantidade molar de alumínio adicionada na solução sólida. A equação (2-7) resume o efeito da dopagem e a concentração de vacâncias para cada átomo adicionado na rede.



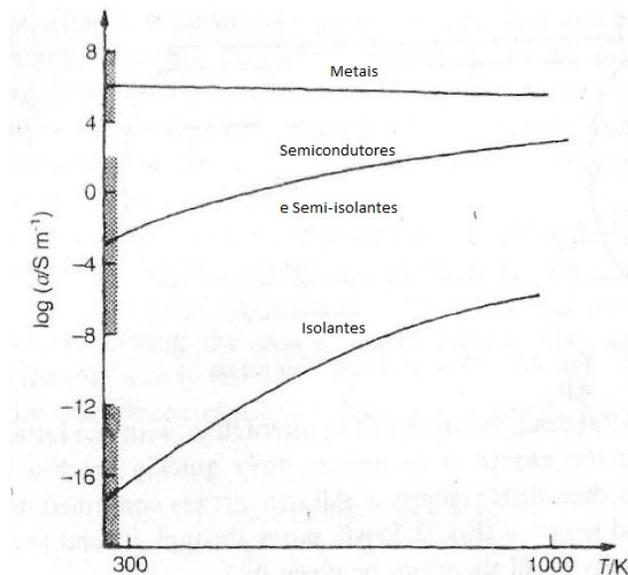
Com a notação de Kröger-Vink é possível balancear a reação quando adicionado o óxido de alumínio assim como prever as concentrações de vacâncias na rede cristalina utilizando a lei da conservação das cargas, massas e posição. Pode ser notado, neste exemplo, que para cada Al incorporado no lugar do zircônio ou do titânio pela rede, duas vacâncias de O devem aparecer para as cargas do cristal ficarem balanceadas.

## 2.4. Condução elétrica em cerâmicas

A condução elétrica em cerâmicas pode apresentar uma grande variação de um material muito isolante a um material condutor, e entre estes dois extremos existem as cerâmicas semicondutoras e semi-isolantes.

A Figura 5 mostra a condutividade elétrica de materiais em função da temperatura em várias classes de materiais. É importante observar que na temperatura ambiente os metais e os isolantes têm um intervalo de 30 ordens de grandeza nos valores da condutividade. Nos metais e semicondutores, os portadores de cargas são elétrons, nos semi-isolantes e isolantes o transporte de cargas pode ser por elétrons e/ou íons, frequentemente misturados.

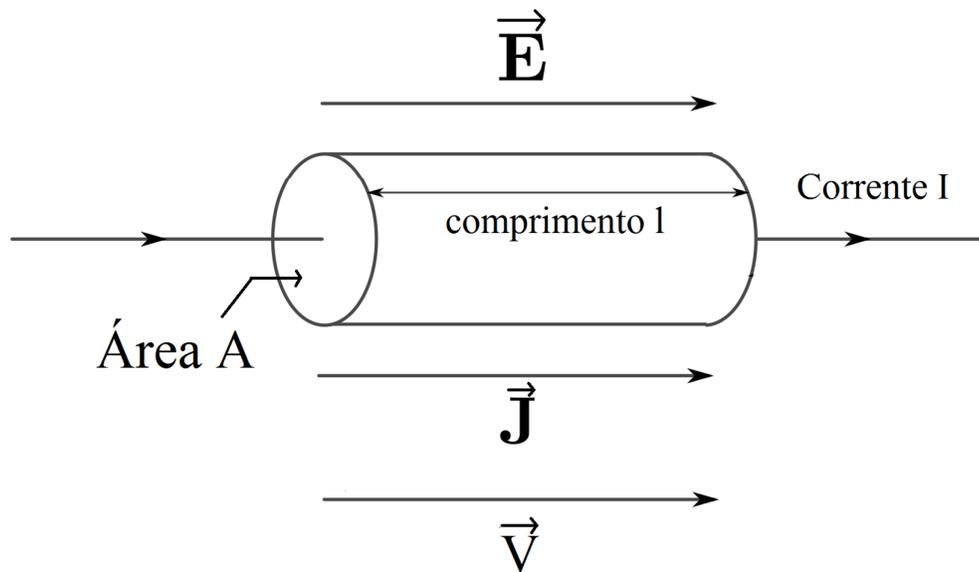
Figura 5: Condutividade de várias classes de materiais: o sombreamento indica o intervalo de valores na temperatura ambiente.



Fonte: adaptada de Moulson, A. J. e Herbert, J. M. (MOULSON; HERBERT, 2003).

Em qualquer material, para que ocorra condução elétrica é necessário existirem portadores de carga que se movem pelo material. Seja  $n$  a densidade destes portadores de carga, cada um carregando uma carga  $Q$ , e quando situados em um campo elétrico  $\vec{E}$ , experimentam uma força que, inicialmente, os aceleram, mas devido à interação deles com os átomos ou defeitos pontuais se movendo na rede cristalina, até atingirem uma velocidade constante, chamada velocidade de arrasto  $v$ . Todos os portadores de carga contidos em um prisma como ilustrado na Figura 6, se moverão de face a face em um tempo  $t$ .

Figura 6: Fluxo de carga em um cilindro.



Fonte: Autor.

A densidade de corrente  $\vec{j}$  será dada por:

$$\vec{j} = nQ\vec{v} \quad (2-8)$$

Se a velocidade de arrasto for proporcional a uma força agindo sobre os portadores de carga, então:

$$\vec{v} = u\vec{E} \quad (2-9)$$

onde,  $u$  é a mobilidade, definida pela relação entre  $\vec{v}$  e  $\vec{E}$ . Das equações (2-8) e (2-9) tem-se que:

$$\vec{j} = nQu\vec{E} \quad (2-10)$$

Para materiais em que  $nQu$  é constante a uma dada temperatura, escreve-se a Lei de Ohm:

$$\vec{j} = \sigma\vec{E} \quad (2-11)$$

onde

$$\sigma = nQu \quad (2-12)$$

sendo  $\sigma$  a condutividade do material. A resistividade é o inverso da condutividade, como segue:

$$\rho = \frac{1}{\sigma} \quad (2-13)$$

Na prática, a secção uniforme  $A$  e comprimento  $l$  é que são relevantes para a resistência e a condução elétricas de uma amostra de material. A resistência  $R$ , a condução  $G$  e as dimensões da amostra são relacionadas como segue:

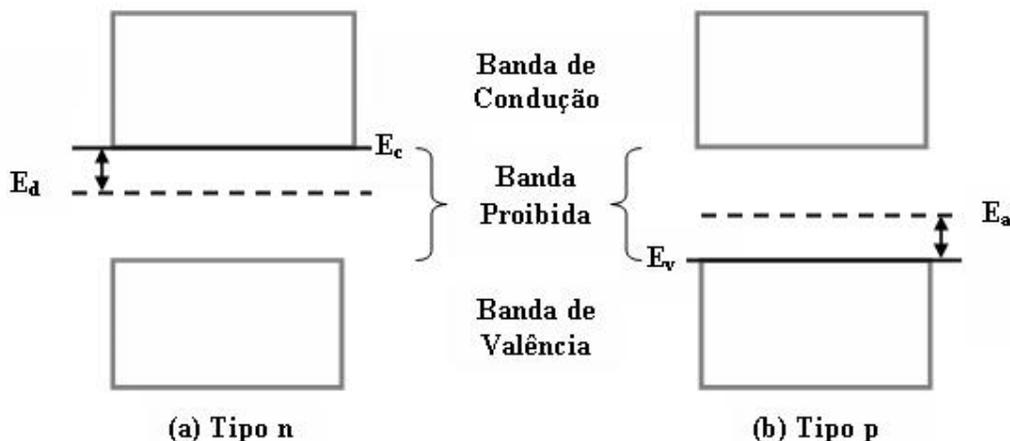
$$\begin{aligned} R &= G^{-1} = \frac{\sigma l}{A} \\ G &= R^{-1} = \frac{\sigma A}{l} \end{aligned} \tag{2-14}$$

As equações acima não dependem dos tipos de portadores de carga, que podem ser elétrons, íons ou uma combinação deles (MOULSON; HERBERT, 2003).

### **2.4.1. Efeitos dos dopantes na condução eletrônica**

A adição de pequenas quantidades de átomos de impureza nos semicondutores tem um dramático efeito na condutividade. Por exemplo, impurezas adicionadas em um monocristal de silício, como íons de fósforo ( $P^{5+}$ ) substituem os íons de  $Si^{4+}$  ocorrendo a formação de um estado doador de 0,01 eV abaixo da banda de condução e atribuindo ao material uma condutividade tipo-n. A adição do íon  $B^{3+}$  substituindo  $Si^{4+}$  no monocristal de silício leva a um estado aceitador de 0,01 eV acima da banda de valência, atribuindo ao material uma condutividade tipo-p, como mostrado na Figura 7. Um semiconductor pode ser do tipo extrínseco ou intrínseco. “Extrínseco” quando impurezas são introduzidas em um monocristal criando uma banda no nível proibido aumentando os portadores de carga para a condução eletrônica, seja do tipo p ou do tipo n. “Intrínseco” são semicondutores com número restrito de elétrons na banda de condução, aumentando muito com o aumento da temperatura (MOULSON; HERBERT, 2003).

Figura 7: Representação dos níveis de energia em semicondutores extrínsecos do Tipo-n (a) e do Tipo-p (b).  $E_d$  é o nível de energia doador,  $E_a$  é o nível de energia aceitador,  $E_v$  é o mais alto nível de energia ocupado na banda de valência e  $E_c$  é o mais baixo nível de energia desocupado.



Fonte: Autor.

## 2.4.2. Condução iônica

A condução iônica depende da presença de vacâncias no material onde os íons podem se mover. Na ausência de campo elétrico, as vibrações térmicas proporcionais à  $\kappa_B T$  podem causar troca de lugar entre íons e vacâncias. A equação de Nerst-Einstein relaciona este processo de auto-difusão com o arrasto de íons  $\sigma_i$  causado por um campo elétrico:

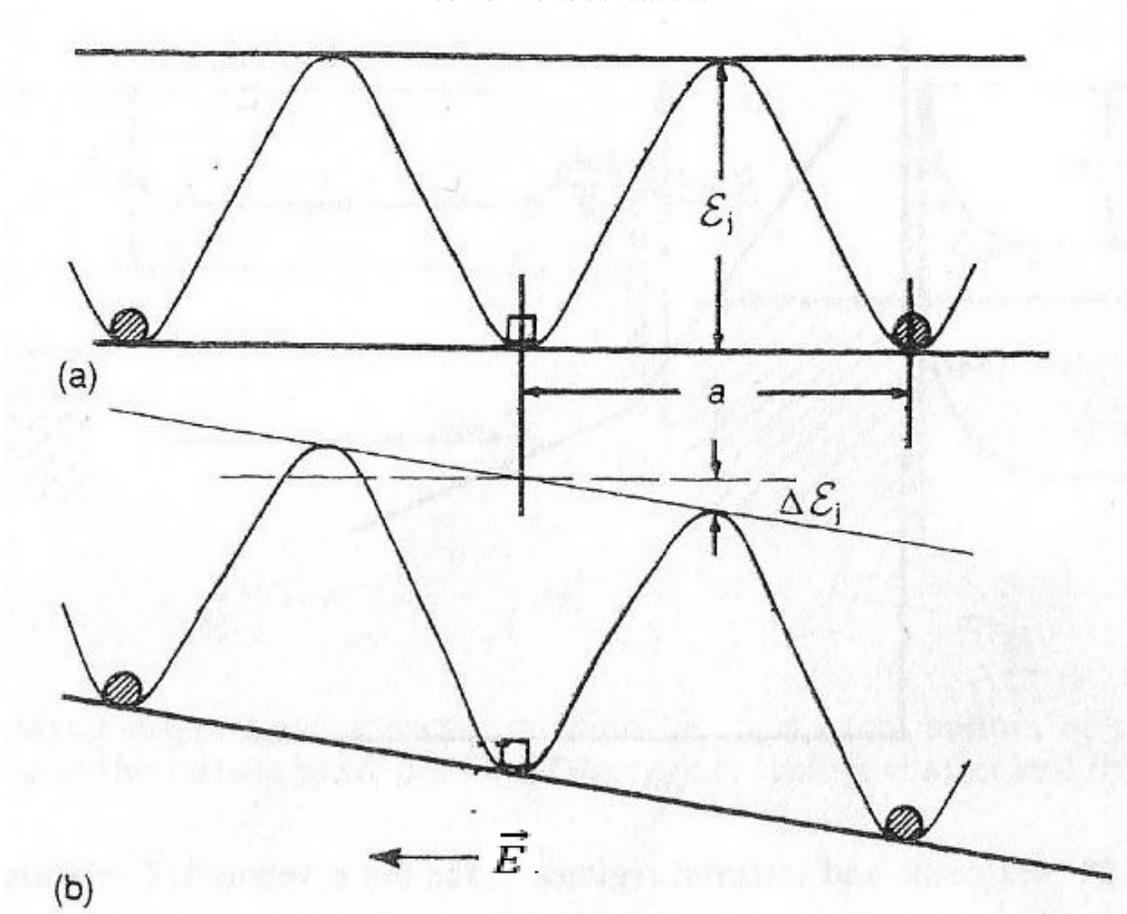
$$\frac{\sigma_i}{D_i} = \frac{N_i Q_i}{\kappa_B T} \quad (2-15)$$

onde  $\sigma_i$  é a condutividade iônica,  $D_i$  é o coeficiente de auto-difusão para um tipo de íon  $i$ ,  $Q_i$  é a carga que ele carrega,  $N_i$  é sua concentração de íons,  $\kappa_B$  é a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura em Kelvin.

As características que contribuem para a mobilidade iônica são íons de pequenas cargas, pequenos tamanhos e rede cristalina do material com geometria favorável. Um íon altamente carregado será polarizado por íons da rede de carga oposta à medida que passa próximo a eles, e isso aumentará a altura da barreira de energia que inibe seu deslocamento. O movimento de íons grandes será impedido de uma maneira similar pela interação dos elétrons exteriores conforme passam pelos íons do cristal para alcançar uma nova posição. Algumas estruturas cristalinas podem providenciar canais que dão aos íons espaços suficientes para seu deslocamento.

A presença de vacâncias ajuda na condução iônica, uma vez que, elas oferecem a possibilidade dos íons se moverem para as vacâncias vizinhas a eles, e por consequência, elas se movem em sentido oposto aos íons (Figura 8). Por exemplo, no caso de uma rede cristalina do tipo  $ABO_3$ , os cátions menores que o oxigênio precisam passar através de um pequeno espaço entre três íons de  $O^{2-}$  para alcançar alguma vacância de cátion mais próxima (MOULSON; HERBERT, 2003).

Figura 8: Barreira de energia para o transporte em um cristal, (a) na ausência de campo e (b) com um campo aplicado  $\vec{E}$ . Em (a) a vacância (quadrado) tem a mesma probabilidade de pular para o lado esquerdo ou direito (círculos preenchidos). Em (b) a probabilidade da vacância (quadrado) pular para a esquerda ou direita (círculos preenchidos) são diferentes, neste caso, a barreira de menor energia ( $\Delta\epsilon_j$ ) está no lado direito, direção provável do movimento da vacância.



Fonte: adaptada de Moulson, A.J.; Herbert, J.M. (MOULSON; HERBERT, 2003).

Como pode ser observado na Figura 8(a), na ausência de um campo elétrico os íons têm igual probabilidade de pular para uma vacância tanto do lado direito, como esquerdo, distância  $a$  entre vacâncias adjacentes, uma vez que a barreira  $\epsilon_j$  é a mesma em ambas as direções. No entanto, se um campo elétrico  $\vec{E}$  é aplicado, a altura da barreira não é mais igual, e a probabilidade é maior do íon pular através da menor barreira de altura  $\epsilon_j - \Delta\epsilon_j$  (do lado direito na Figura 8(b)), onde:

$$\Delta\epsilon_j = eE \frac{a}{2} \quad (2-16)$$

Com isso, pode-se escrever a seguinte expressão para a densidade de corrente:

$$j = \frac{n_v A}{N T} E e \left( -\frac{\epsilon_j}{\kappa_B T} \right) \quad (2-17)$$

onde  $n_v/N$  é a fração de locais cátions que são vacâncias e  $A$  é uma constante que descreve o estado vibracional da rede do cristal. Uma vez assumido que a vacância é parte do defeito de Schottky, então  $n_v = n_s$  e, portanto, usando a equação:

$$n_s \approx Ne^{\left(\frac{-\Delta H_s}{2k_B T}\right)} \quad (2-18)$$

se obtém,

$$\begin{aligned} j &= \frac{A}{T} E e^{\left(\frac{-\Delta H_s}{2k_B T}\right)} e^{\left(\frac{-\epsilon_j}{k_B T}\right)} \\ &= \sigma E \end{aligned} \quad (2-19)$$

ou

$$\sigma = \frac{A}{T} e^{\left\{\frac{-1}{k_B T}\left(\epsilon_j + \frac{\Delta H_s}{2}\right)\right\}} \quad (2-20)$$

Uma vez que a dependência de  $\sigma$  com a temperatura é dominada pelo termo exponencial, a expressão para a condutividade é normalmente, escrita como:

$$\sigma = \sigma_o e^{\left(\frac{-\epsilon_i}{k_B T}\right)} \quad (2-21)$$

em que  $\epsilon_i = \epsilon_j + \Delta H_s/2$  é uma energia de ativação e  $\sigma_o$  é aproximadamente independente da temperatura.

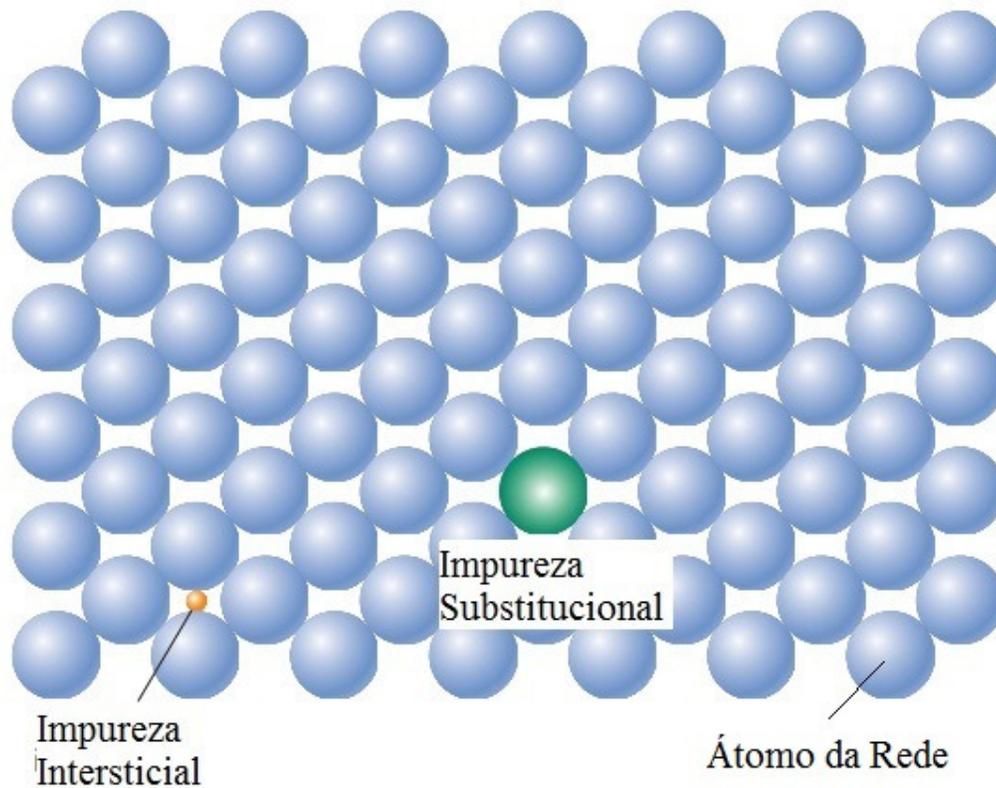
A baixa temperatura, os valores da condutividade iônica são determinados pela concentração de impurezas ou portadores de cargas não estequiométricos e pode diferir de uma amostra para outra do mesmo material, onde, o coeficiente angular é baixo a temperaturas baixas  $\epsilon_o = \epsilon_j$ . Em condições de altas temperaturas, onde o coeficiente angular é mais alto, a condutividade iônica é determinada pela concentração de portadores de carga que são componentes de defeitos de Schottky, e não depende de como o material é feito.  $\Delta H_s/2$  representa a energia de nucleação termicamente estimulada pelos defeitos estequiométricos (POOLE, 2004).

## 2.5. Tipos de defeitos

Os defeitos podem ser classificados em 4 tipos: os defeitos do tipo 0-D que afetam a estrutura da rede do cristal em um ponto local, podendo ser na posição de um *átomo*, *intersticial*, *substitucional* ou uma *vacância* (Figura 9). Defeitos do tipo 1-D, chamados de *linhas de discordância*, são linhas ao longo do padrão do cristal (Figura 10). Os de 2-D que são defeitos superficiais, por exemplo, contornos de grão, onde pode-se definir contornos de grão com grande ângulo ou com pequeno ângulo, definindo um menor ou maior desalinhamento entre os

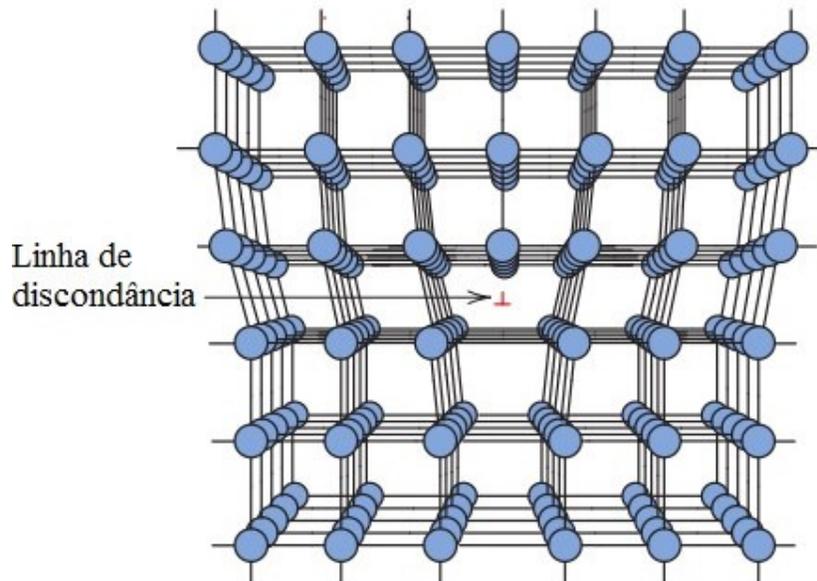
átomos da estrutura cristalina, respectivamente (Figura 11). E os defeitos 3-D, que mudam a periodicidade da estrutura de um material em um volume finito, podendo ser precipitados, ou pequenos volumes de estruturas cristalinas de um diferente cristal, Figura 12 (MORRIS, 2007).

Figura 9: Esquema bidimensional da representação de impurezas substitucional e intersticial.



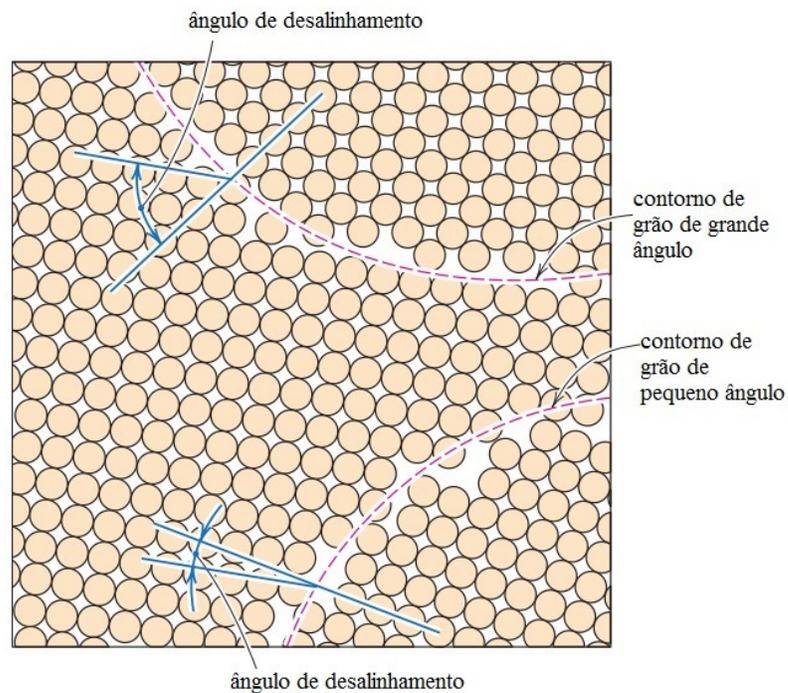
Fonte: Adaptado de Callister D. (WILLIAM D. CALLISTER, 2007)

Figura 10: As posições dos átomos ao redor de uma linha de discordância.



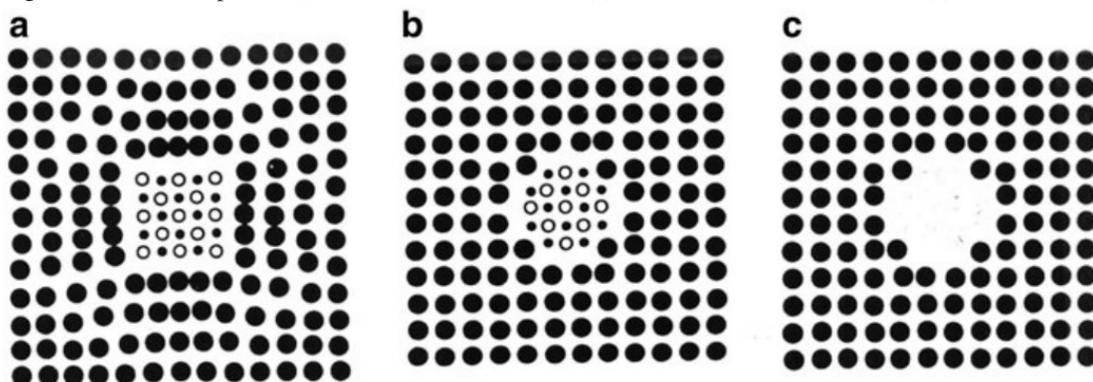
Fonte: Adaptado de Callister D. (WILLIAM D. CALLISTER, 2007)

Figura 11: Diagrama esquemático mostrando pequeno e grande ângulo do contorno de grão e as posições dos átomos adjacentes.



Fonte: Adaptado de Callister D. (WILLIAM D. CALLISTER, 2007)

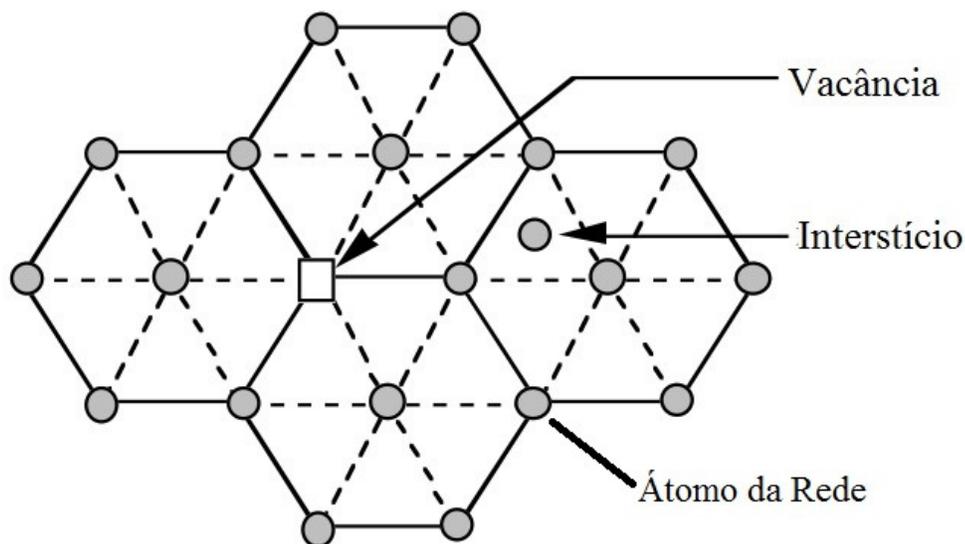
Figura 12: Defeitos tipo 3D. (a) Volume de fase coerente. (b) Volume de fase não-coerente. (c) Volume vazio.



Fonte: (MURR, 2015)

Defeitos intrínsecos podem ser de 2 tipos, vacâncias ou intersticiais. Interstícios são posições da rede energeticamente menos favoráveis onde normalmente deveriam estar vazios, mas estão preenchidos com átomos (Figura 13). Quando o desbalanceamento de cargas por uma vacância é compensado por uma vacância de carga oposta, é definido como defeito tipo Schottky. Quando este desbalanceamento é compensado por um átomo no interstício, é chamado de defeito tipo Frenkel.

Figura 13: Ilustração de uma vacância e de um interstício em uma rede hexagonal bidimensional.



Fonte: Adaptado de Morris, J. W. (MORRIS, 2007).

Defeitos extrínsecos são átomos introduzidos propositalmente como substituto de um átomo da rede (soluto) ou são adicionados de maneira não intencional (impurezas). Se a

valência de um defeito substitucional em um sólido iônico difere daquela do íon original da rede cristalina, o excesso ou falta de carga é compensada por uma vacância ou interstício, afetando os portadores de carga no cristal. Os defeitos que são pareados por vacâncias positivas ou negativas, são chamados doadores e aceitadores (MOULSON; HERBERT, 2003).

Para sistemas perovskitas do tipo  $ABO_3$ , onde o cátion  $A^{2+}$  está localizado no sítio A e um cátion  $B^{4+}$  no sítio B, os defeitos e suas respectivas maneiras de balanceamento podem ser vistas na Tabela 2.

Tabela 2: Reações de defeitos em um material perovskita  $A^{2+}B^{4+}$ . O  $n$  e  $p$  denotam concentrações de elétron e buraco, respectivamente, e  $[i]$  indica a concentração da espécie  $i$ .  $V_a^b$ : vacância do sítio-a com carga  $b$ .  $D_a^b$  ou  $M_a^b$ : substituição do sítio-a com D ou M com carga  $b$ .

Reação de defeito	Compensação de carga	Tipo de defeito
$\text{null} \rightarrow V_A'' + V_B'''' + 3V_O''$	$[V_A''] + 2[V_B'''] \approx [V_O'']$	Schottky Total
$AO \rightarrow A_A^X + O_O^X + V_B'''' + 2V_O''$	$2[V_B'''] \approx [V_O'']$	Schottky Parcial
$BO_2 \rightarrow B_B^X + 2O_O^X + V_A'' + V_O''$	$[V_A''] \approx [V_O'']$	Schottky Parcial
$\frac{3}{2}O_2(g) \rightarrow 3O_O^X + V_A'' + V_B'''' + 6h^*$	$2[V_A''] + 4[V_B'''] \approx p$	Oxidação
$O_O^X \rightarrow \frac{1}{2}O_2(g) + V_O'' + 2e'$	$2[V_O''] \approx n$	Redução
$D_2O_3 + 2BO_2 \rightarrow 2D_A^* + 2B_B^X + 6O_O^X + 2e' + \frac{1}{2}O_2(g)$	$[D_A^*] \approx n$	Doador sítio-A
$D_2O_3 + 2AO \rightarrow 2D_B^* + 2A_A^X + 6O_O^X + 2e' + \frac{1}{2}O_2(g)$	$[D_B^*] \approx n$	Doador sítio-B
$M_2O_3 + 2AO \rightarrow 2M_B' + 2A_A^X + 5O_O^X + V_O''$	$[M_B'] \approx 2[V_O'']$	Aceitador sítio-B
$M_2O_3 + 2AO + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow 2M_B' + 2A_A^X + 6O_O^X + 2h^*$	$[M_B'] \approx p$	Aceitador sítio-B
$M_2O + 2BO_2 \rightarrow 2M_A' + 2B_B^X + 5O_O^X + V_O''$	$[M_A'] \approx 2[V_O'']$	Aceitador sítio-A
$M_2O + 2BO_2 + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow 2M_A' + 2B_B^X + 6O_O^X + 2h^*$	$[M_A'] \approx p$	Aceitador sítio-A

Fonte: Adaptada de S. Lee ET al(LEE et al., 2012).

## 2.6. Processo de preparação de cerâmicas eletroeletrônicas termoeletrônicas

A incorporação de íons dopantes em estruturas perovskitas do tipo  $ABO_3$  pode ser previsto considerando o fator de tolerância de Goldschmidt ( $t$ ), que por sua vez, depende do raio iônico dos dopantes, como segue:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (2-22)$$

onde  $r_A$  é o raio iônico do átomo no sítio A,  $r_B$  é o raio iônico do átomo no sítio B e  $r_O$  é o raio iônico do átomo de O, e  $t$  deve ser próximo a 1 (GOLDSCHMIDT, 1926). Devido à equação (2-22), dopantes residirão em um sítio específico da rede cristalina se o raio iônico do dopante tiver cerca de 15% do íon substituído. Como regra, os menores íons de transição-metal ( $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Nb^{5+}$ ) são incorporados no sítio B da perovskita, ao passo que, os maiores íons de terra-rara ( $La^{3+}$ ) substituirá o sítio A. Com relação ao estado de valência dos íons dopantes, íons de terras-raras usualmente exibem suas valências conhecidas, não importando se são incorporados no sítio A ou no sítio B. O mesmo não acontece com os íons 3d dos metais de transição no sítio

B. Em particular existe uma estabilidade de certos íons estendendo por várias valências, como por exemplo o de manganês e cromo, permitindo reações que alteram sua valência do tipo:



onde  $e'$  e  $h'$  são estados de elétrons e buracos, respectivamente, e  $Me$  o dopante de metal de transição (EICHEL, 2007).

Dopantes aceitadores apresentam valência mais baixa do que o íon substituído e o processo de compensação de carga predominante para dopantes tipo-aceitador é a criação de vacâncias de oxigênio ( $V_O''$ ). Estes são, geralmente, os defeitos iônicos de maior mobilidade, portanto, o portador de carga dominante em cerâmicas óxidas. Além disso, cerâmicas dopadas com alta concentração de  $V_O''$  mostram um “envelhecimento” modificando assim suas propriedades elétricas com o tempo, um fenômeno chamado *aging* (LAMBECK; JONKER, 1986).

Dopantes doadores apresentam valência mais alta do que o íon substituído e a compensação de carga durante a reação de estado sólido é acompanhada pela criação de vacâncias de chumbo ( $V_{Pb}''$ ) ao invés de oxigênio. Os dopantes doadores de maior interesse é o  $La^{3+}$  e o  $Gd^{3+}$  para aplicações dielétricas, piezoelétricas e eletro-ópticas (BOYLE et al., 2011; PARASHAR; CHOUDHARY; MURTY, 2004; PDUNGSAP et al., 2005a), no entanto, as propriedades termoelétricas ainda não foram estudadas sob o efeito de tais dopagem.

### 2.6.1. Processos de síntese de pós de PZT

O método de preparação mais comum para o PZT é o de Reação em Estado Sólido (RES) ou como também é conhecido, método de mistura de óxidos (MO). Sabe-se que qualquer falta de homogeneidade neste material pode comprometer suas propriedades piezoelétricas e dielétricas. Assim, dependendo da aplicação, vários outros métodos de síntese têm sido propostos e realizados, sendo eles: rotas químicas como sol-gel (SCHWARTZ et al., 1995), coprecipitação (MENEGAZZO; EIRAS, 1993). Outros métodos alternativos ainda podem ser citados, como: hidrotermal, hidrotermal assistido por micro-ondas (ABOTHU et al., 1999) e ultrassom (DANG et al., 2010). Com estes métodos é possível a obtenção do pó de PZT mais homogêneo e puro, uma vez que, nas altas temperaturas requeridas no RES ocorre a perda de chumbo, gerando defeitos estequiométricos nas pastilhas e os tamanhos dos grãos são da ordem de 1µm com alta aglomeração do tipo dura (ligações de Van der Waals)(SU; BUTTON;

PONTON, 2004). Uma vez que as propriedades elétricas e térmicas podem ser impactadas em função do tamanho de grãos, estes métodos podem ser preferidos para obter cerâmicas de PZT.

### 2.6.2. Método de Reação em Estado Sólido (RES)

O método RES (CHANDRATREYA; FULRATH; PASK, 1981) para obtenção de pós de PZT é a maneira convencional utilizada na fabricação comercial do PZT. A rota inicia-se com a pesagem do óxido de chumbo (PbO), óxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) e óxido de zircônio (ZrO<sub>2</sub>), seguindo a estequiometria tal que  $x$  é fixado entre  $0,4 < x < 0,6$  na formulação  $Pb_{1,02}[Zr_xTi_{1-x}]O_3$ . A mistura de óxidos (MO) é então calcinada em forno resistivo convencional à temperatura de 850 °C durante 3,5 h, ocorrendo neste processo a reação em estado sólido entre os óxidos, formando assim, a rede cristalina tipo perovskita ilustrada na Figura 2.

Convencionalmente, a sinterização das cerâmicas de PZT em forno resistivo é realizada a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min até atingir 1200 °C (MATSUO; SASAKI, 1965). Como estas temperaturas são muito altas, ocorre a perda de PbO por evaporação no processo, afetando as propriedades dielétricas e piezoelétricas das cerâmicas produzidas. Para evitar essa perda de PbO, algumas ações são sugeridas, tais como, misturar ao pó de PZT compostos formadores de fase líquida para que a sinterização ocorra a temperaturas menores, como por exemplo, um sistema binário Pb-SiO<sub>2</sub> (PÉREZ et al., 2005), ou, garantir uma atmosfera rica em chumbo durante a sinterização, como, por exemplo, pó de PZ+Z (PbZrO<sub>3</sub> + 10 em mol% ZrO<sub>2</sub>) inserido dentro do cadinho onde a cerâmica será sinterizada, assim, reduzindo a volatilização do chumbo (HIREMATH; KINGON; BIGGERS, 1983).

A sinterização deste material utilizando forno de micro-ondas é uma solução viável para evitar a perda de chumbo, uma vez que, a taxa de aquecimento é muito alta e o aquecimento ocorre em todo o volume da cerâmica devido à interação da radiação de microondas com o PZT, o processo de sinterização ocorre, portanto, em períodos muito menores, não favorecendo o crescimento de grãos (SHARMA et al., 2001).

Ramanaa et al. (VENKATA RAMANA et al., 2011) compararam a sinterização por microondas com o método convencional utilizando pós de PZT sintetizados pela reação em estado sólido e concluíram que a radiação de microondas pode melhorar a densificação a temperaturas mais baixas e também reduzir o tempo de imersão em líquido. Neste processo, o calor é gerado internamente dentro do material, em vez de originar-se de fontes externas e é responsável por uma microestrutura e uniformidade únicas.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. Obtenção de PZT pelo método Reação em Estado Sólido (RES)

A síntese do titanato zirconato de chumbo (PZT) puro através do método RES foi realizada partindo-se da mistura de óxidos (MO), ou seja, dos precursores óxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ , anatase, Sigma Chemical Co., pureza 99%), de zircônio ( $\text{ZrO}_2$ , Aldrich Chemical Co., pureza 99%) e de chumbo ( $\text{PbO}$ , litargírio Aldrich Chemical Co., pureza 99,9%).

Para a produção do PZT puro, os óxidos foram pesados em balança analítica com precisão de 0,0001 g, seguindo a estequiometria  $\text{Pb}_{1,02}(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})\text{O}_3$ . Utilizando um moinho de bolas de zirconia, os óxidos foram misturados durante 3,5 h em frascos de polipropileno contendo 10%vol de água tratada por osmose reversa e 50% vol de cilindros de zircônia. Posteriormente, a mistura foi seca em uma estufa, a 70 °C, ao ar, por 24 h. O pó resultante da secagem foi desagregado com pistilo em almofariz e foi colocado em um cadinho de porcelana para calcinação em forno resistivo convencional, ao ar, a temperatura de 850 °C por 3,5 h. O pó calcinado foi novamente desagregado com pistilo em almofariz, misturados com uma pequena quantidade de água destilada e PVA (2 a 5% da massa do pó). Discos cerâmicos de aproximadamente 1,2 mm de espessura e 12mm de diâmetro foram produzidos a partir da prensagem uniaxial, sob uma pressão de aproximadamente 69,7 MPa, apresentando valores de densidade a verde de aproximadamente 55% da densidade teórica (7,98 g/cm<sup>3</sup>) (NEPPIRAS, 1972).

Para síntese dos pós de PZT dopados, o método utilizado foi o mesmo que aquele usado para sintetizar o PZT puro, exceto que foram adicionados dopantes, 1% em mol, 4% em mol e 7% em mol de óxido de manganês ( $\text{MnO}$ , Aldrich Chemical Co., pureza 99%), óxido de Níbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , Aldrich Chemical Co., pureza 99%), óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , Aldrich Chemical Co., pureza 99%) e óxido de lantânio ( $\text{La}_2\text{O}_3$ , Aldrich Chemical Co., pureza 99%), conforme Tabela 3.

Os íons de  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Nb}^{5+}$  substituem os íons de  $\text{Zr}^{4+}$  e  $\text{Ti}^{4+}$  no sítio B e o íon de  $\text{La}^{3+}$  substitui o íon de  $\text{Pb}^{2+}$  no sítio A. Os íons que geram níveis aceitadores na estrutura  $\text{ABO}_3$  são o  $\text{La}^{3+}$  e o  $\text{Nb}^{5+}$ . Os íons que geram níveis doadores na estrutura do PZT são o  $\text{Mn}^{2+}$  e o  $\text{Fe}^{3+}$  (KÜHNLEIN et al., 2014; NEPPIRAS, 1972).

Tabela 3: Dopagens do PZT com  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $La^{3+}$ , e  $Nb^{5+}$ .

Material	Nome	Relação Estequiométrica
PZT dopado com manganês	PZT:Mn-1%, PZT:Mn-4%, PZT:Mn-7%	$Pb_{1,02}(Zr_{0,53},Ti_{0,47})_{1-x}Mn_xO_3$ ( $x = 0,01, 0,04$ e $0,07$ )
PZT dopado com ferro	PZT:Fe-1%, PZT:Fe-4%, PZT:Fe7%	$Pb_{1,02}(Zr_{0,53},Ti_{0,47})_{1-x}Fe_xO_3$ ( $x = 0,01, 0,04$ e $0,07$ )
PZT dopado com lantânio	PZT:La-1%, PZT:La-4%, PZT:La7%	$Pb_{1,02(1-x)}La_x(Zr_{0,53},Ti_{0,47})O_3$ ( $x = 0,01, 0,04$ e $0,07$ )
PZT dopado com nióbio	PZT:Nb-1%, PZT:Nb-4%, PZT:Nb7%	$Pb_{1,02}(Zr_{0,53},Ti_{0,47})_{1-x}Nb_xO_3$ ( $x = 0,01, 0,04$ e $0,07$ )

Fonte: Autor

As pastilhas de PZT foram sinterizadas por meio do método convencional (cS), em ambiente com PZ+Z e por micro-ondas ( $\mu S$ ), no ar, nas temperaturas determinadas pelos resultados obtidos pela dilatometria.

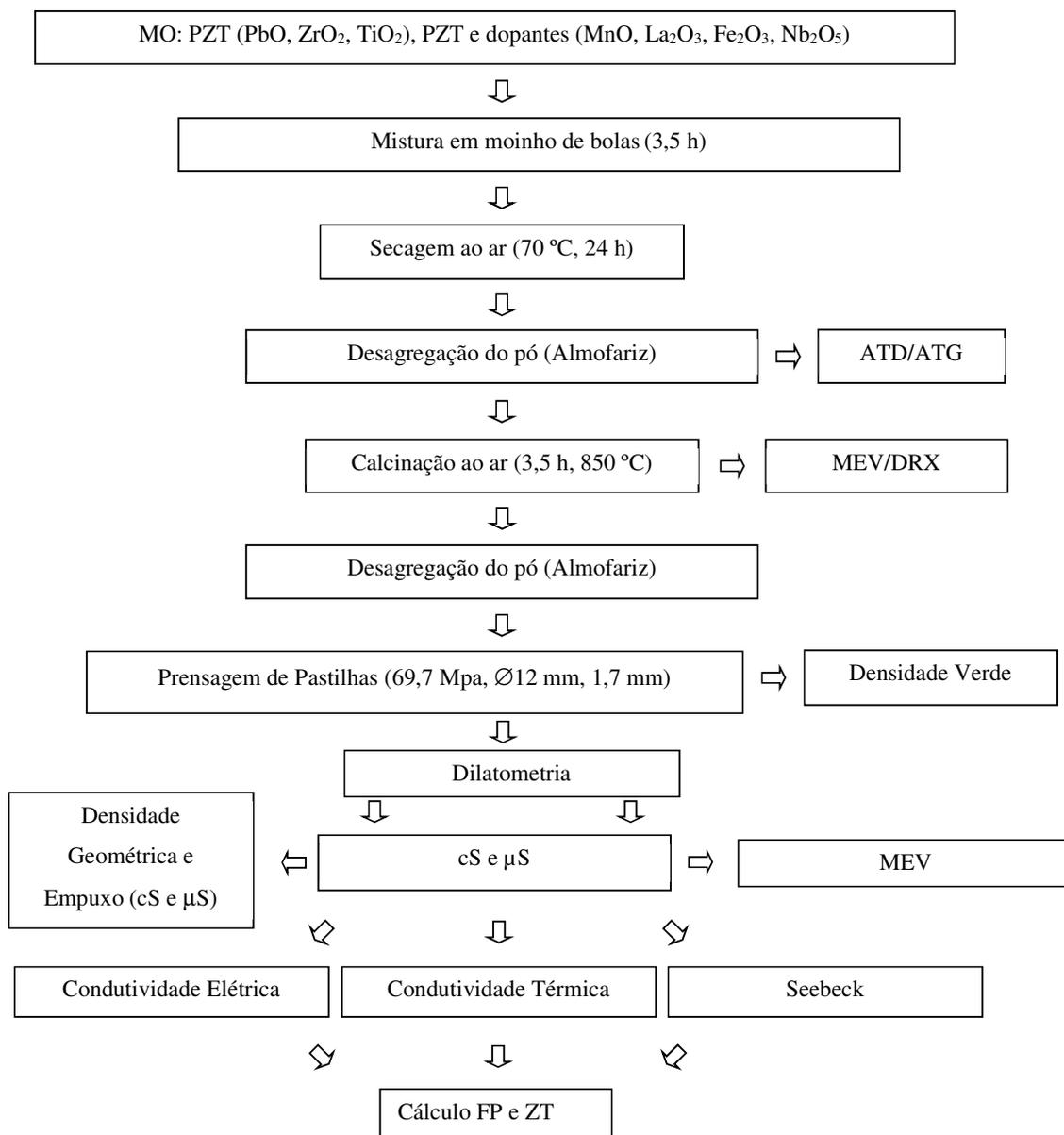
Na sinterização cS foi adicionada uma pastilha verde sobre um suporte cilíndrico de alumina com PZ+Z em forma de pó espalhado em volta deste suporte dentro do cadinho, e uma tampa sobre ele foi selada com uma pasta de PZ+Z com PVA (cola branca). Este procedimento teve como objetivo criar uma atmosfera rica em chumbo para compensar as perdas dele por evaporação nos processos de sinterização de longa duração das cerâmicas de PZT no forno convencional. A mistura PZ+Z foi feita utilizando óxido de chumbo (PbO) e óxido de zircônio ( $ZrO_2$ ), na proporção 1:1, e após a calcinação desta mistura, foi adicionado mais 10 em mol% de  $ZrO_2$  ( $PbZrO_3 + 10$  em mol%  $ZrO_2$ ) (HIREMATH; KINGON; BIGGERS, 1983).

A sinterização via micro-ondas ( $\mu S$ ) foi realizada utilizando um forno de micro-ondas doméstico modificado e desenvolvido pelo grupo GDMaF-UNIFEI (Grupo de Desenvolvimento em Materiais Funcionais). Neste método não foi possível criar um ambiente rico em chumbo devido ao termômetro a laser não permitir o fechamento do cadinho no forno. No entanto, os tempos de sinterização foram ajustados para 15 min a 30 min conforme o comportamento da amostra verde colocada no cadinho, um tempo muito menor do que na cS, evitando assim a evaporação do PbO no processo de  $\mu S$  e, conseqüentemente, a perda de estequiometria.

A Figura 14 mostra um esquema que ilustra todo o processo de obtenção do pó e das cerâmicas de PZT puro e PZT dopados através do método de reação de estado sólido (RES) e as respectivas caracterizações. O último quadro, ilustrado no final do esquema representa a

etapa de cálculo dos valores de Figura de Mérito (ZT) e Fator de Potência (FP) das cerâmicas, utilizando as equações (2-1) e (2-2), respectivamente.

Figura 14: Esquema representando a preparação e caracterização das cerâmicas de PZT utilizando o método de reação em estado sólido (RES).



Fonte: Autor

### 3.2. Caracterizações estruturais e microestruturais dos pós e das cerâmicas

Os pós foram submetidos à caracterização para identificação das fases por meio da análise de difratometria de raios X (DRX) utilizando geometria de Bragg-Brentano, sob radiação Cu- $\alpha$ , tensão de 40 kV, corrente de 40 mA, velocidade do goniômetro de 0,050 °s<sup>-1</sup> e varredura de 20° a 80°, utilizando um difratômetro Panalytical – X'Pert Pro.

As observações da morfologia das cerâmicas foram realizadas utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV) a partir de um equipamento marca Phenom Pro-X. As observações foram realizadas a partir das superfícies das amostras polidas com suspensão OP-U de sílica e tratadas termicamente até 1000 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min e patamar de 1min, para revelação dos contornos de grãos. Durante a microscopia foi utilizado o detector BSE (*back-scattered electron*) para avaliar a morfologia dos grãos, associado ao EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*) para realizar microanálise química semiquantitativa dos elementos químicos presentes nas cerâmicas.

### 3.3. Análises térmicas

Para determinar a temperatura de calcinação tanto para a reação de estado sólido do PZT como para os PZT's dopados, foram realizadas nas misturas de óxidos precursores as Análise Térmica Diferencial (ATD) e Análise Termogravimétrica (ATG). Os ensaios de ATD e ATG foram realizadas no equipamento Netzsch, modelo STA 449 F3 Jupiter, entre as temperaturas de 50 °C e 1050 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob fluxo de ar.

A análise por dilatométrica foi efetuada em um equipamento da marca Netzsch, modelo DIL 402 PC, para a determinação das temperaturas de sinterização das cerâmicas de PZT e PZT dopados entre as temperaturas de 50 °C e 1050 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob fluxo de ar. Nesta análise, as temperaturas de sinterização determinadas auxiliaram na obtenção das cerâmicas pelo método convencional (cS). Para cada composição as temperaturas foram definidas a partir da máxima taxa de retração obtidas através das curvas  $d(\Delta L/L_0)/dT$ .

Para a sinterização por micro-ondas ( $\mu$ S), os parâmetros de sinterização foram determinados pelos parâmetros obtidos para a sinterização convencional (cS), no entanto, os tempos de sinterização foram entre 30 min exceto para o PZT dopado com 7% em mol de Fe<sup>3+</sup>, uma vez que ela sofria deformação (derretimento), antes da máxima taxa de dilatação, e após sinterizar diversas amostras, 15min foi o máximo de temperatura onde não ocorria a deformação.

### 3.4. Caracterizações físicas das cerâmicas

As caracterizações físicas das cerâmicas foram realizadas por meio das medidas de densidade geométrica e por empuxo (Archimedes). As avaliações das densidades geométricas das pastilhas a verde e sinterizadas foram feitas utilizando paquímetro com precisão de 0,02 mm, e as massas foram registradas utilizando uma balança analítica de precisão de 0,0001 g. A densidade por empuxo foram feitas utilizando balança analítica, medindo-se a massa seca, massa úmida e a massa imersa e calculando através da equação (3-1) a densidade por empuxo. As amostras ficaram submersas em água destilada por 24 h antes das pesagens.

$$d_E = \frac{\text{massa seca}}{\text{massa úmida} - \text{massa imersa}} \times \text{densidade da água} \quad (3-1)$$

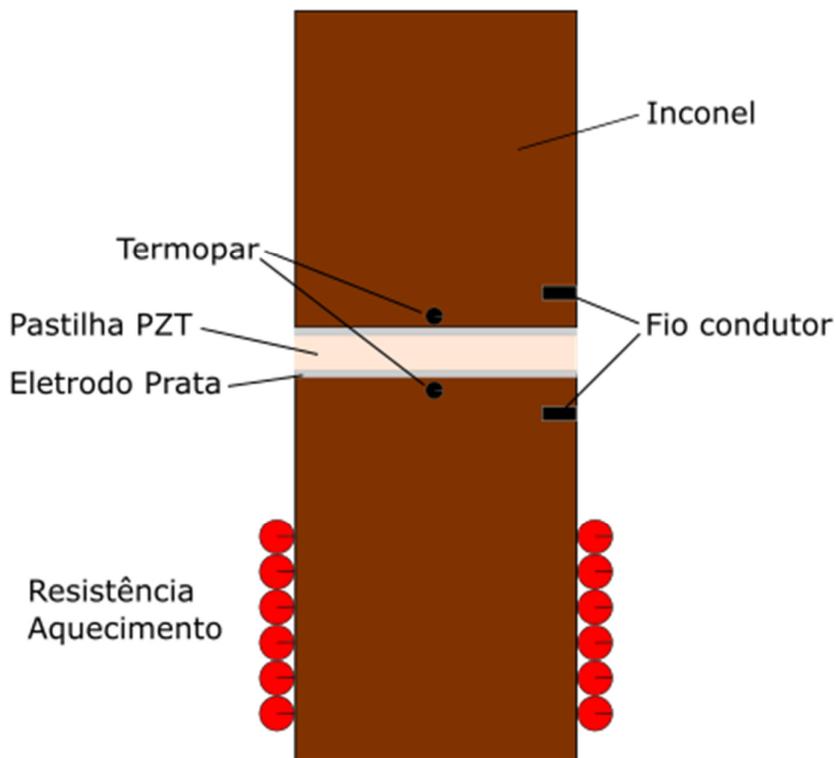
### 3.5. Medidas da condutividade elétrica e do Coeficiente de Seebeck

As medidas de condutividade elétrica ( $\sigma$ ) e do coeficiente de Seebeck ( $\alpha$ ) foram realizadas no equipamento SB-01 da empresa WT Indústria. Para realizar as medidas, eletrodos foram depositados em ambos os lados da pastilha com uma fina superfície de tinta prata, curada a 600 °C sob taxa de aquecimento de 10 °C/min e resfriada ao forno.

Em ambas as medidas o mesmo aparato foi utilizado, no entanto, foi feito um ensaio para as medidas Seebeck e outro ensaio para a condutividade elétrica. As amostras foram posicionadas entre dois suportes de Inconel 625 conectados a dois termopares do tipo K, de tal modo que cada termopar registra a temperatura de cada lado da superfície da amostra. Adicionalmente, neste suporte de Inconel estão conectados mais dois fios condutores que estão ligados a um multímetro Agilent 34461A. Com este procedimento foi possível realizar as medidas de condutividade elétrica DC aplicando a técnica de medida em 4-pontos conforme ilustrado no esquema da Figura 15.

Utilizando as medidas de resistência em função da temperatura e utilizando a equação (2-14) e a equação (2-21) foi possível calcular a energia de ativação das pastilhas cerâmicas de PZT puro e dopadas.

Figura 15: Esquema da montagem utilizada para a realização das medidas de condutividade elétrica e Seebeck.



Fonte: Autor.

Com um sistema automatizado, um microcomputador tipo PC adquiriu as medidas de resistência elétrica ( $\Omega$ ) para a medida condutividade elétrica ( $\sigma$ ) e tensão elétrica (V) para o coeficiente Seebeck ( $\alpha$ ), onde a diferença de temperatura entre as faces da amostra foi mantida em 10 °C. O forno foi aquecido entre a temperatura ambiente e 620 °C, numa taxa de 1 °C/min e resfriada programando o equipamento para um resfriamento de 1 °C/min.

### 3.6. Medidas da condutividade térmica

A condutividade térmica, K, foi calculada através da equação (3-2), sendo que os valores de difusividade térmica foram obtidos utilizando o método de laser pulsado. Essas medidas foram realizadas no equipamento *Laser Flash Apparatus* – LFA, da marca Netzsch modelo LFA-457 entre as temperaturas de 50 °C e 600 °C, em intervalos de 50 °C. Para as medidas feitas entre as faixas de 300 °C a 400 °C, o intervalo entre cada medida foi de 25 °C.

$$K(T) = \gamma(T)C_p(T)\rho(T) \quad (3-2)$$

onde  $K$  é a condutividade térmica,  $\gamma$  é a difusividade térmica,  $C_p$  é a capacidade térmica específica e  $\rho$  é a densidade do material, todas as grandezas em função da temperatura. Os valores de  $C_p$  foram calculados pelo aplicativo do LFA utilizando uma referência de grafite, e a densidade  $\gamma$  a partir dos valores de empuxo medidas pelo método de Arquimedes.

### **3.7. Cálculos da Figura de Mérito (ZT) e do fator de potência (FP)**

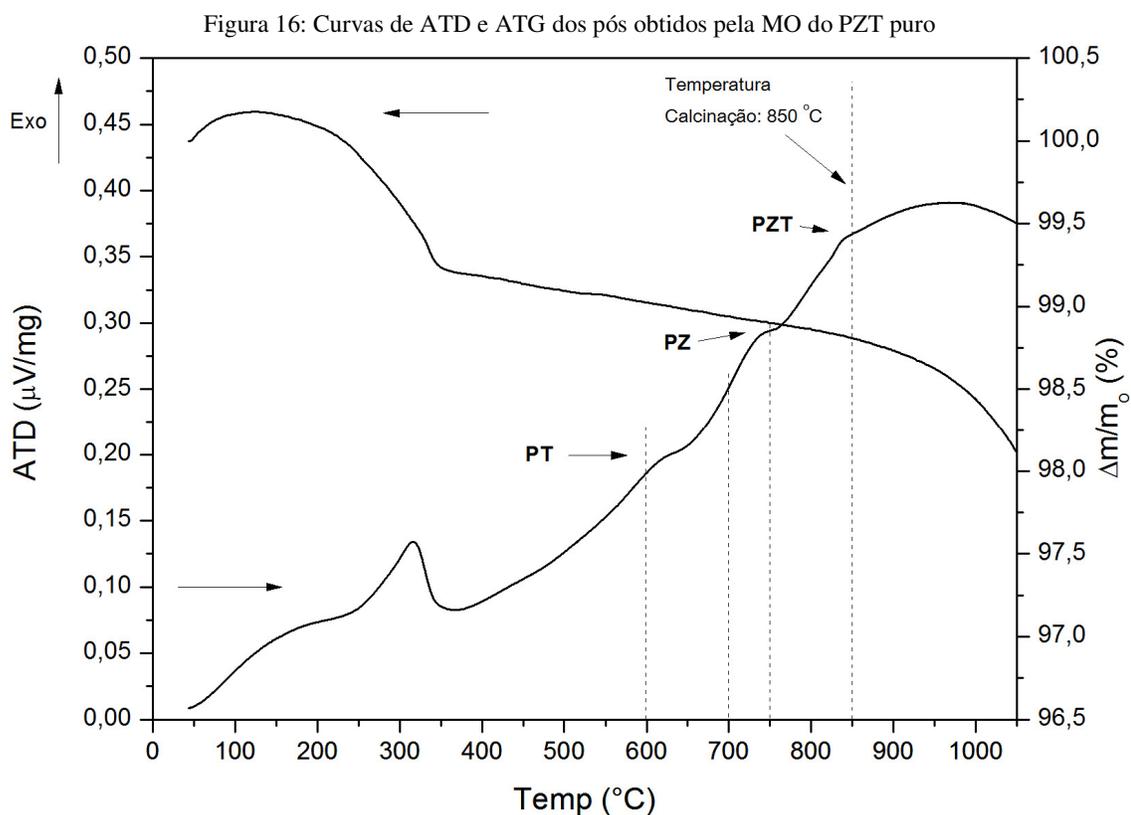
A partir das medidas da condutividade elétrica ( $\sigma$ ), da condutividade térmica ( $K$ ) e do coeficiente Seebeck ( $\alpha$ ) foi calculado o Fator de Potência (FP) e a Figura de Mérito (ZT) através das equações (2-1) e (2-2), respectivamente

Uma vez que os ensaios da condutividade térmica foram feitos em temperaturas discretas, de 50 °C a 600 °C, em intervalos de 50 °C e para as medidas feitas entre as faixas de 300 °C a 400 °C, o intervalo entre cada medida foi de 25 °C, os valores das medidas da condutividade elétrica e do coeficiente Seebeck foram calculados para cada uma destas temperaturas, utilizando uma diferença de temperatura entre as faces das amostras de 10 °C.

## 4. ANÁLISE DOS RESULTADOS

### 4.1. Análise Térmica Diferencial (ATD) e Análise Termogravimétrica (ATG)

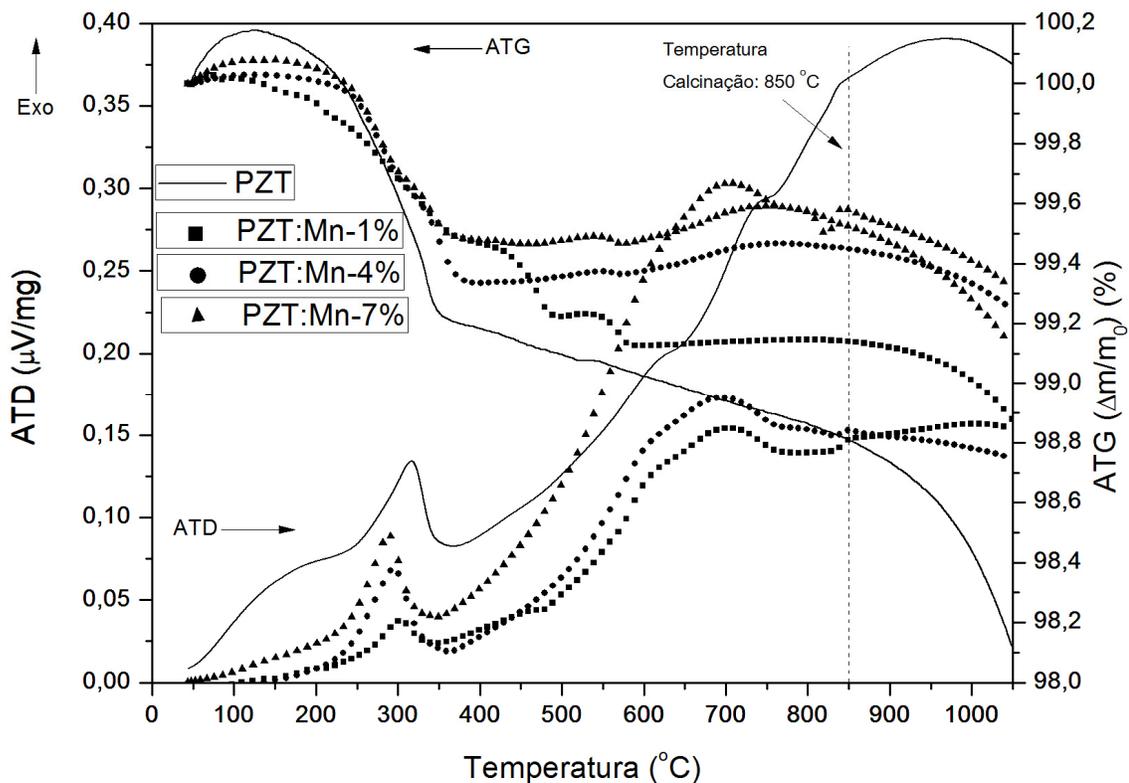
A Figura 16 mostra as curvas de ATD/ATG para uma cota do pó de PZT puro obtida por mistura de óxidos MO, do PZT. Na curva ATG do PZT puro ocorreu uma perda de massa acentuada de 1,9% durante a análise, sendo uma perda de 0,75% até a temperatura de ~350 °C a qual ocorre a um exotérmico na curva ATD. Estes picos são decorrentes da perda de água e decomposição de resíduos orgânicos provenientes, provavelmente, do frasco de moagem, uma vez que o recipiente é composto de material orgânico (polipropileno). Acima da temperatura de 400 °C não se observa perda de massa significativa. Após 850 °C existe uma acentuada perda de massa (0,6%) devido à volatilização de PbO. Em decorrência da baixa pressão de vapor deste composto após passar de certo limite de solubilidade, as perdas de PbO podem resultar numa segregação de ZrO<sub>2</sub>, resultando numa segunda fase e assim deslocando a proporção de Ti/Zr, afetando a estequiometria do PZT resultante (HÄRDTL; RAU, 1969).



Ainda na Figura 16, observa-se três picos exotérmicos na curva ATD devido a reação do sistema PT ( $\text{PbO} + \text{TiO}_2 \rightarrow \text{PbTiO}_3$ ) entre  $600\text{ }^\circ\text{C} - 700\text{ }^\circ\text{C}$ ; à reação do sistema PZ ( $\text{PbO} + \text{ZrO}_2 \rightarrow \text{PbZrO}_3$ ) entre  $700\text{ }^\circ\text{C} - 750\text{ }^\circ\text{C}$ ; e, finalmente, a formação do PZT ( $\text{PbTiO}_3 + \text{PbZrO}_3 \rightarrow \text{PZT}$ ) verificada a temperaturas superiores a  $750\text{ }^\circ\text{C}$ . Tais reações e respectivas temperaturas estão em acordo com resultados reportados na literatura (KRIBAA; BOUTARFAIA, 2013). Trabalhos realizados por Menegazzo, B. A. e Eiras, J. A. (MENEGAZZO; EIRAS, 1993), mostraram que a ATD de pós produzidos pelo método RES exibe um pico exotérmico em  $650\text{ }^\circ\text{C}$  associado à formação do sistema PT e um pico exotérmico por volta de  $850\text{ }^\circ\text{C}$  correspondendo à formação completa da fase cristalina do PZT, e são igualmente observados no presente estudo. Desta forma, foi definido que a temperatura de calcinação do pó produzido pelo método RES seria de  $850\text{ }^\circ\text{C}$ .

As curvas de ATD para os compostos de PZT dopados com  $\text{Mn}^{2+}$ , ou seja, os pós PZT:Mn-1%, PZT:Mn-4% e PZT:Mn-7%, não seguiram os comportamentos apontados na curva do PZT puro. Como visto na Figura 17, a completa cristalização das fases de PZT copados com  $\text{Mn}^{2+}$  ocorreu à mesma temperatura que aquela verificada para o PZT puro, ou seja, a  $850\text{ }^\circ\text{C}$ . No entanto, a formação das fases intermediárias PT e PZ ocorrem em temperaturas distintas quando comparadas com o PZT puro. Nas dopagens de PZT por  $\text{Mn}^{2+}$  ocorre um pico exotérmico em  $700\text{ }^\circ\text{C}$  e fica evidente um pico endotérmico em  $815\text{ }^\circ\text{C}$  no pó PZT:Mn-7%, mostrando, que a reação entre as fases PT e PZ deve ocorrer na mesma faixa de temperatura, para só depois formar a completa fase cristalina em  $850\text{ }^\circ\text{C}$  dos pós PZT:Mn-1%, PZT:Mn-4% e PZT:Mn-7%. Nas curvas de ATG, os pós PZT:Mn-1%, PZT:Mn-4% e PZT:Mn-7% seguiram perdas de massas menores (PZT:Mn-1%: 1,1%; PZT:Mn-4%: 0,75%; PZT:Mn-7%: 0,9%) que o PZT puro (1,9%) nos ensaios de ATG.

Figura 17: Curvas de ATD e ATG dos pós obtidos pela MO do PZT puro e do PZT dopado com 1%, 4% e 7 em mol% de  $Mn^{2+}$ .

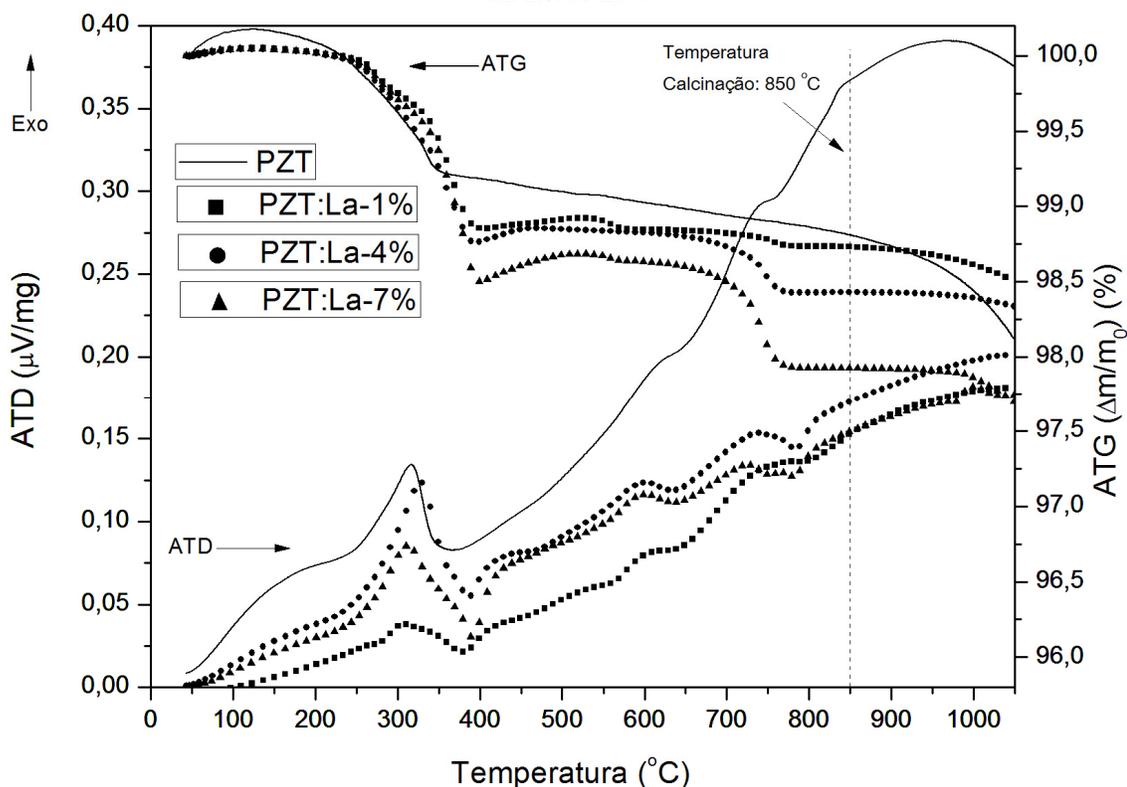


Fonte: autor.

As curvas de ATD dos pós de PZT dopados com  $La^{3+}$  (Figura 18), nomeados PZT:La-1%, PZT:La-4% e PZT:La-7%, aparecem na mesma temperatura em relação à formação do sistema PT-PZ quando comparados ao pó de PZT puro, a reação de estado sólido esteja acontecendo ao mesmo tempo para ambos os sistemas, durante o aumento da temperatura, até a formação completa da fase cristalina, novamente, na temperatura de 850 °C, seguindo a mesma temperatura do pó de PZT puro, sendo, portanto, a temperatura escolhida para a calcinação dos pós PZT:La-1%, PZT:La-4% e PZT:La-7%. Ainda nas curvas ATD, ocorre um pico exotérmico a 300 °C e um endotérmico a 400°C para os pós PZT:La-1%, PZT:La-4% e PZT:La-7%. Na mesma faixa de temperatura destes picos da curva ATD, pode-se observar na curva ATG que ocorre uma perda de massa para os pós PZT:La-1%, PZT:La-4% e PZT:La-7%, correspondendo às perdas de massa por água ligada e resíduos orgânicos, até a temperatura de 420 °C. Durante os ensaios da análise ATG dos pós PZT:La-1%, PZT:La-4% e PZT:La-7%, a perda de massa total foi menor (PZT:La-1%: 1,5%; PZT:La-4%: 1,6%) que os pós de PZT puro (1,9%), exceto para o pó PZT:La-7% (2,3%). As perdas de massas foram aumentando com o aumento da dopagem de  $La^{3+}$ . Ainda na análise ATG, foi observado um ganho de massa dos

pós PZT:La-1%, PZT:La-4% e PZT:La-7% entre as temperaturas de 420°C a 700 °C, seguido de uma perda de massa até a temperatura 750 °C, comportamento mais evidente no pó PZT:La-7%, seguindo o mesmo perfil da curva ATG para o pó PZT:La-4% e menos evidente para o pó PZT:La-1%. Não foi encontrado na literatura análises ATD/ATG para pós de PZT dopados com  $\text{La}^{3+}$  para comparação com os resultados obtidos nestes ensaios.

Figura 18: Curvas de ATD e ATG dos pós obtidos pela MO do PZT puro e do PZT dopado com 1%, 4% e 7% em mol de  $\text{La}^{3+}$ .

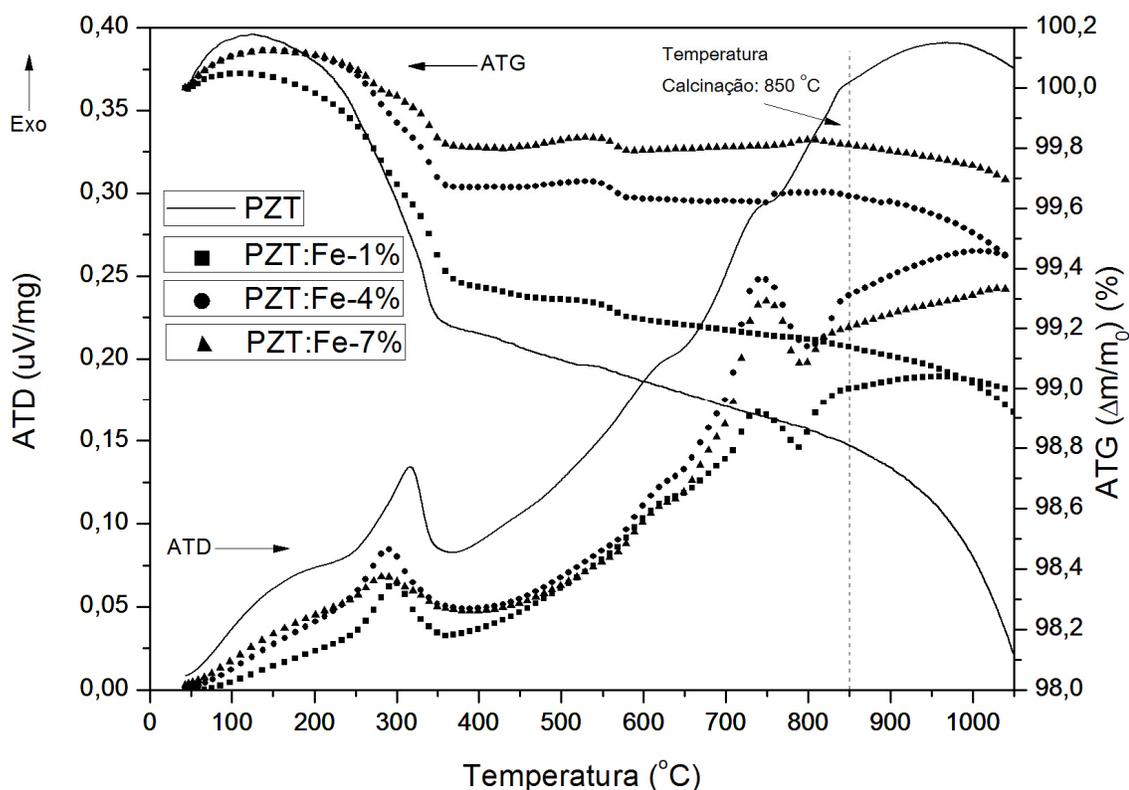


Fonte: autor.

Nas dopagens dos pós de PZT com  $\text{Fe}^{3+}$ , nomeados PZT:Fe-1%, PZT:Fe-4% e PZT:Fe-7% (Figura 19), as curvas de ATG's mostram uma perda menor de massa (PZT:Fe-1%: 1,1%; PZT:Fe-4%: 0,6%; PZT:Fe-7%: 0,3%) no processo total de medida quando comparado com o pó de PZT puro (1,9%), diminuindo essas perdas de massas com o aumento da dopagem de  $\text{Fe}^{3+}$ . Nas curvas de ATD para os pós PZT:Fe-1%, PZT:Fe-4% e PZT:Fe-7% observou-se um pico exotérmico na temperatura de 300 °C seguido por um pico endotérmico largo na temperatura de 350 °C, e na mesma faixa de temperatura, observou-se uma perda de massa (PZT:Fe-1%: 0,7%; PZT:Fe-4%: 0,4%; PZT:Fe-7%: 0,2%) nas curvas ATG's com o aumento das dopagens dos pós de PZT com  $\text{Fe}^{3+}$ . Ainda nas curvas ATD dos pós PZT:Fe-1%,

PZT:Fe-4% e PZT:Fe-7%, não foi observado a formação de fase em diferentes temperaturas do sistema PT e PZ, como foi observado nas curvas de ATD do pó de PZT puro, no entanto, diferentemente das dopagens dos pós de PZT com  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  e  $\text{Nb}^{5+}$ , observou-se um pico exotérmico na temperatura de 730 °C seguido de um pico endotérmico na temperatura de 780°C. Novamente, a temperatura de calcinação para os pós de PZT dopados com  $\text{Fe}^{3+}$  foi determinada em 850 °C, onde ocorre a completa formação das fases cristalinas dos pós de PZT dopados com  $\text{Fe}^{3+}$ . Não foi encontrado na literatura análises ATD/ATG para pós de PZT dopados com  $\text{Fe}^{3+}$  para comparação com os resultados obtidos nestes ensaios.

Figura 19: Curvas de ATD e ATG dos pós obtidos pela MO do PZT puro e do PZT dopado com 1%, 4% e 7% em mol de  $\text{Fe}^{3+}$ .

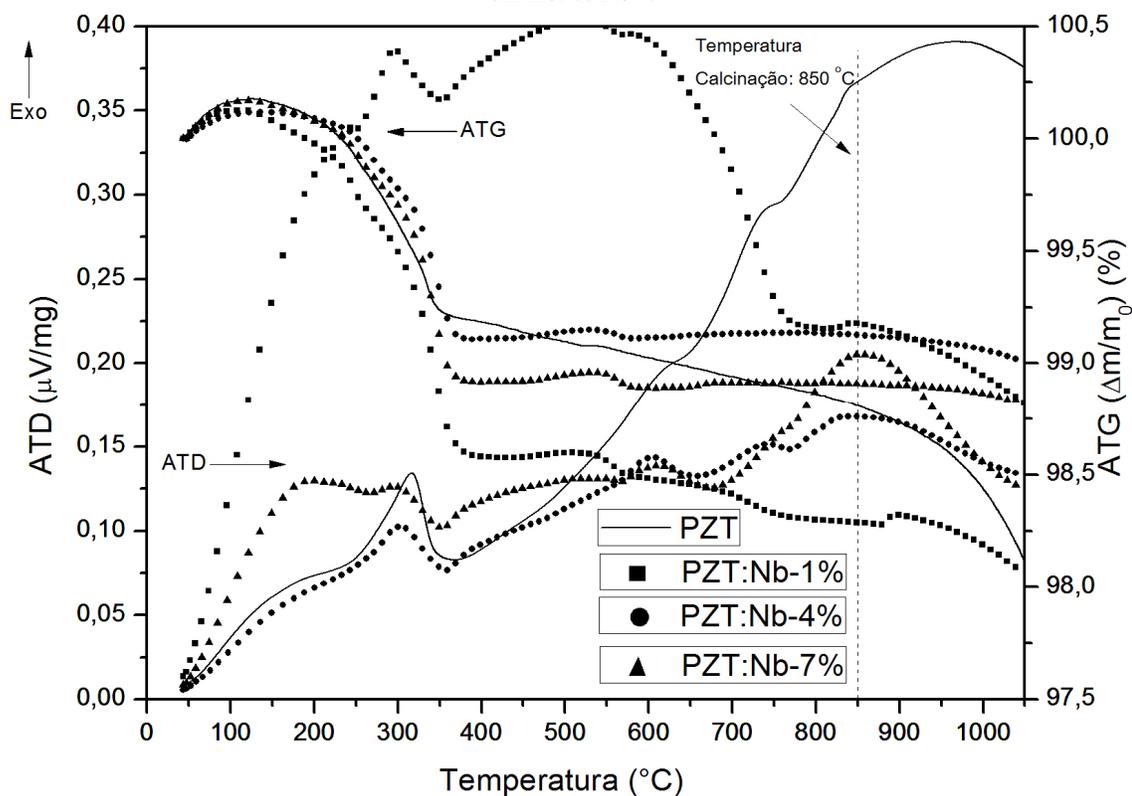


Fonte: autor.

Nas dopagens dos pós de PZT com  $\text{Nb}^{5+}$ , nomeados PZT:Nb-1%, PZT:Nb-4% e PZT:Nb-7% (Figura 20), as curvas de ATG's mostram uma perda de massa (PZT:Nb-1%: 2%; PZT:Nb-4%: 1%; PZT:Nb-7%: 1,5%) no processo total de medida quando comparado com o pó de PZT puro (1,9%). Nas curvas de ATD para os pós PZT:Nb-1%, PZT:Nb-4% e PZT:Nb-7% observou-se um pico exotérmico na temperatura de 300 °C seguido por um pico

endotérmico largo na temperatura de 350 °C, e na mesma faixa de temperatura, observou-se uma perda de massa (PZT:Nb-1%: 1,5%; PZT:Nb-4%: 0,75%; PZT:Nb-7%: 0,75%) nas curvas ATG's com o aumento das dopagens dos pós de PZT com Nb<sup>5+</sup>. Ainda nas curvas ATD dos pós PZT:Nb-1%, PZT:Nb-4% e PZT:Nb-7%. Novamente, a temperatura de calcinação para os pós de PZT dopados com Nb<sup>5+</sup> foi determinada em 850 °C, onde ocorre a completa formação da fase cristalina dos pós de PZT dopados com Nb<sup>5+</sup>. Não foi encontrado na literatura análises ATD/ATG para pós de PZT dopados com Nb<sup>5+</sup> para comparação com os resultados obtidos nestes ensaios.

Figura 20: Curvas de ATD e ATG dos pós obtidos pela MO do PZT puro e do PZT dopado com 1%, 4% e 7% em mol de Nb<sup>5+</sup>.



Fonte: autor.

#### 4.2. Análise por Difratometria de Raios-X (DRX)

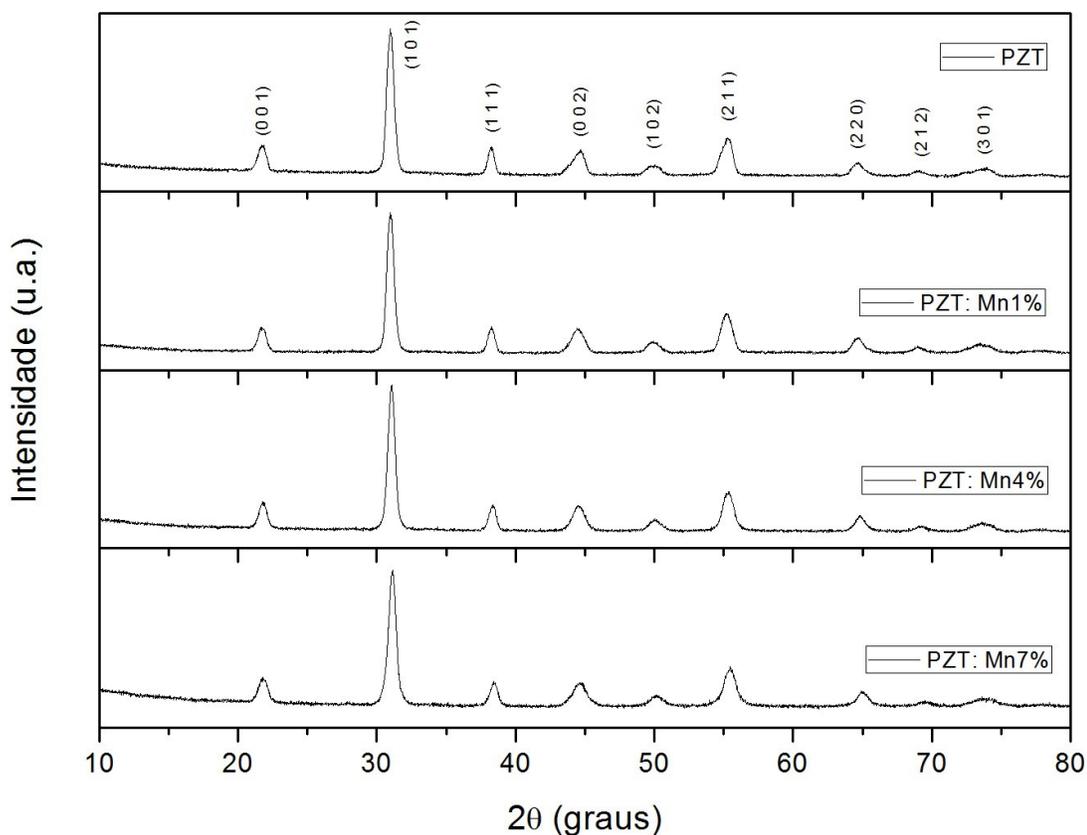
Os espectros de DRX mostrados na Figura 21 trazem os resultados para o pó de RES do PZT puro e dos pós de PZT dopados com Mn<sup>2+</sup>, calcinados a 850 °C durante 3,5 h em forno convencional.

O DRX do pó de PZT foi comparado com o padrão de difração apresentado pelo cartão JCPDS número 33-0784 (KAKEGAWA et al., 1977). Os picos principais do sistema PZT são

os planos (101) e (110), cujas as difrações em  $2\theta$  ocorrem a  $30,92^\circ$  e  $31,36^\circ$ , respectivamente. O espectro apresenta um pico  $31,05^\circ$ , correspondendo à convolução dos dois picos esperados, um devido à fase tetragonal e o outro devido à fase romboédrica. Todos os outros picos mostrados no espectro correspondem aos planos indicados no cartão de referência, concluindo, portanto, que houve a formação exclusiva da fase PZT com concentrações de 53% e 47% em mol para o sistema PZ e PT, respectivamente.

Os espectros de difração dos pós de PZT puro e dos pós de PZT dopados com  $Mn^{2+}$ , podem ser vistos na Figura 21. Todos os picos foram identificados com os picos de difração correspondentes à fase PZT, seguindo os dados do cartão JCPDS número 33-0784, grupo espacial  $P4mm$  (GEETIKA; UMARJI, 2010).

Figura 21: DRX do pó calcinado pelo método RES do PZT dopados com 1% em mol, 4% em mol e 7% em mol de  $Mn^{2+}$ .

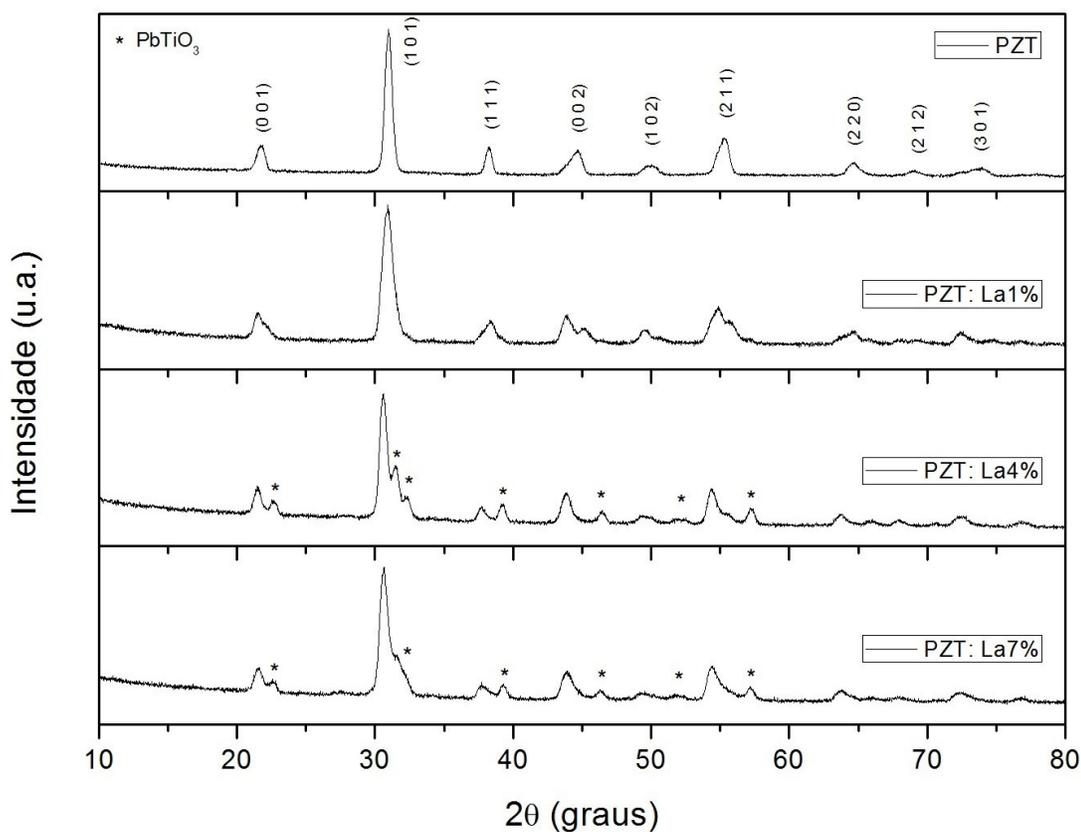


Fonte: autor

Nos DRX's realizados para os pós PZT:La-4% e PZT:La-7% e PZT:Fe-4% e PZT:Fe-7%, Figura 22 e Figura 23, respectivamente, foram encontradas as fases PZT e também uma

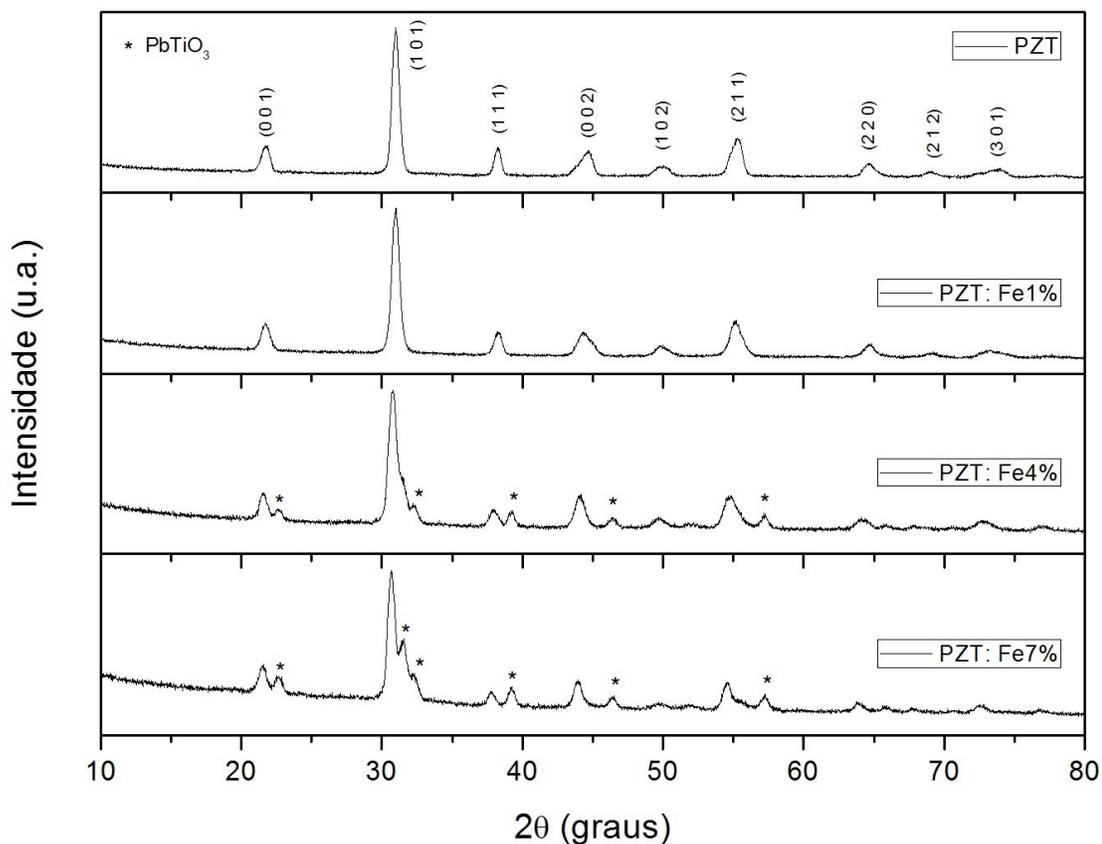
fase que, provavelmente, corresponde ao  $\text{PbTiO}_3$ , cartão JCPDS número 006-0452, grupo espacial  $P4mm$  (STANDARD X-RAY DIFFRACTION POWDER PATTERS, 1955), segundo análise feita pelo aplicativo X'Pert HighScore Plus. Os espectros de raios X dos pós PZT:La-1% e PZT:Fe-1% não apresentaram a formação da fase correspondente ao  $\text{PbTiO}_3$ , porque 1% em mol dos íons  $\text{La}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  não atingiu o limite de solubilidade da rede cristalina do PZT, diferentemente das dopagens 4% em mol e 7% em mol dos íons  $\text{La}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  que ultrapassaram este limite, causando assim a formação de  $\text{PbTiO}_3$ , não foi encontrado artigos para comparar os DRX's obtidos nestes ensaios.

Figura 22: DRX do pó calcinado pelo método RES do PZT dopados com 1% em mol, 4% em mol e 7% em mol de  $\text{La}^{3+}$ .



Fonte: autor

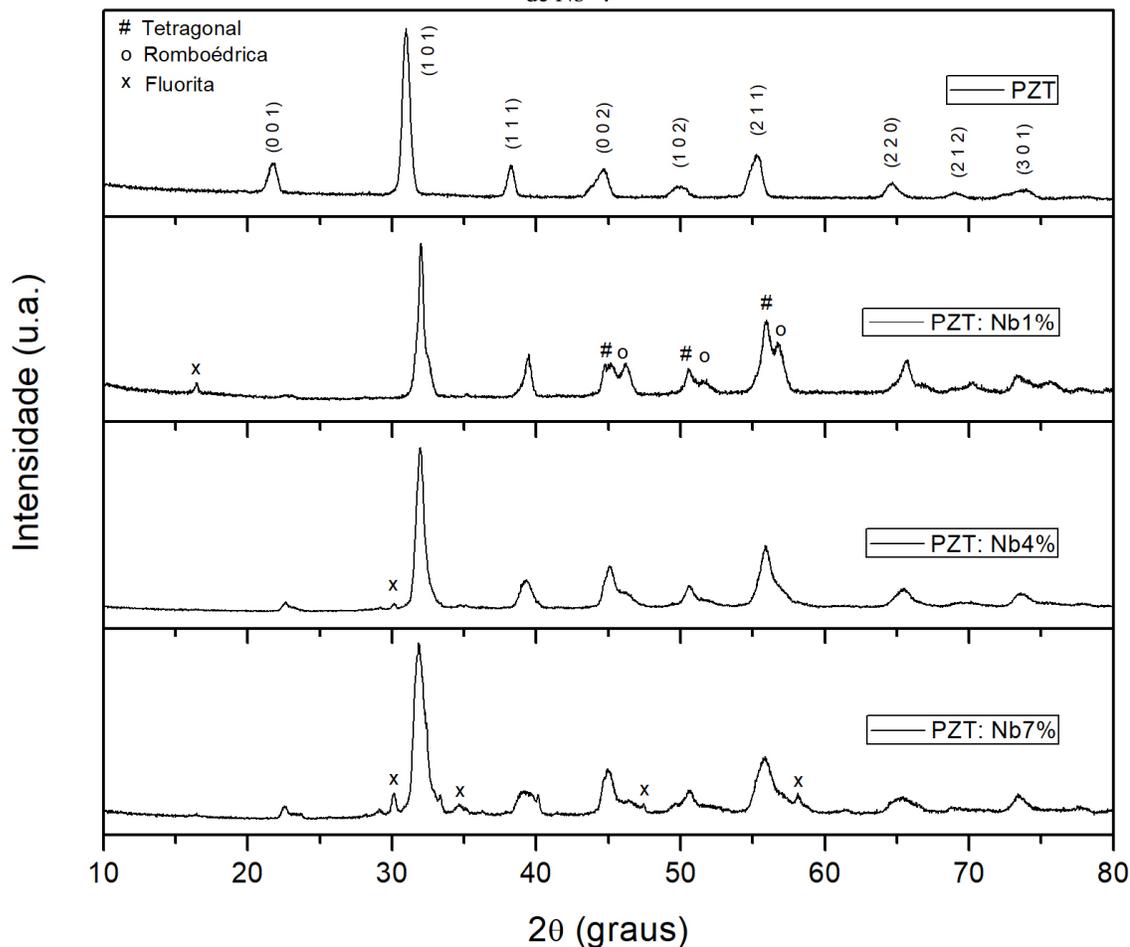
Figura 23: DRX do pó calcinado pelo método RES do PZT dopados com 1% em mol, 4% em mol e 7% em mol de  $\text{Fe}^{3+}$ .



Fonte: Autor

Os espectros de difração dos pós de PZT puro e dos pós de PZT dopados com  $\text{Nb}^{5+}$ , nomeados PZT:Nb-1%, PZT:Nb-4% e PZT:Nb-7% podem ser vistos na Figura 24. Todos os picos foram identificados com os picos de difração correspondentes à fase PZT, seguindo os dados do cartão JCPDS número 33-0784, grupo espacial  $P3m$ . Não foram identificadas outras fases diferentemente das dopagens 4% em mol e 7% em mol dos íons  $\text{La}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  que, ultrapassaram o limite de solubilidade da rede do PZT. Devido à falta de homogeneidade da composição química resultante da reação de estado sólido, as fases tetraédrica e romboédrica são distinguíveis devido a presença do íon  $\text{Nb}^{5+}$  na estrutura causando mais falta de homogeneidade dentro dos grãos (MIRZAEI; BONYANI; TORNIAN, 2016), além do aparecimento de uma fase tipo fluorita (PEREIRA; PEIXOTO; GOMES, 2001).

Figura 24: DRX do pó sintetizado pelo método RES do PZT dopados com 1% em mol, 4% em mol e 7% em mol de  $\text{Nb}^{5+}$ .



A largura, posição, intensidade e forma dos picos foram ajustados empiricamente nas curvas de difratometria do PZT:Nb1% e PZT:Nb7% utilizando o aplicativo X'Pert HighScore Plus, e mostraram uma variação nos parâmetros de rede, as quais geraram uma alteração de volume da célula unitária, em comparação com o volume do PZT puro. Nas dopagens do PZT com  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$  foi observado uma diminuição do volume da célula unitária. Os dados cristalográficos e densidade obtidos para os pós de PZT e os pós de PZT dopados com  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Nb}^{5+}$  são mostrados na Tabela 4.

Tabela 4: Dados cristalográficos e densidade do PZT e do PZT dopados com  $Mn^{2+}$ ,  $La^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  e  $Nb^{5+}$  dos pós de PZT e dos pós de PZT dopados com  $Mn^{2+}$ ,  $La^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  e  $Nb^{5+}$ .

Material	c/a	b (Å)	c (Å)	Volume (Å <sup>3</sup> )	d (g/cm <sup>3</sup> )
<b>PZT</b>	<b>1,019704</b>	<b>4,06</b>	<b>4,140</b>	<b>68,12</b>	<b>7,95</b>
PZT-Mn-1%	1,026083	4,064	4,170	68,88	7,86
PZT-Mn-4%	1,00615	4,065	4,090	67,57	8,01
PZT-Mn-7%	1,002217	4,059	4,068	67,02	8,08
PZT-La-1%	1,028849	4,021	4,137	66,90	8,09
PZT-La-4%	1,026434	4,010	4,116	66,99	8,08
PZT-La-7%	1,005366	4,100	4,122	69,25	7,82
PZT-Fe-1%	0,998039	4,080	4,072	67,86	7,98
PZT-Fe-4%	1,024566	4,030	4,129	66,94	8,09
PZT-Fe-7%	1,029851	4,020	4,140	66,93	8,09
PZT-Nb-1%	1,025968	4,005	4,109	65,91	8,21
PZT-Nb-4%	1,023992	4,043	4,140	67,63	8,00
PZT-Nb-7%	1,034739	4,030	4,170	67,77	7,98

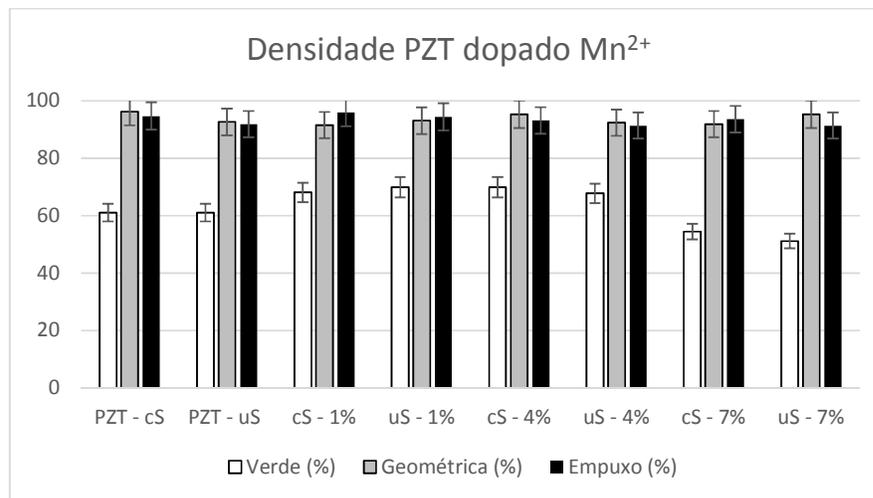
Fonte: Autor

Nas dopagens do PZT com  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$  e o  $Nb^{5+}$  foi observado uma diminuição do volume da célula unitária, uma vez que a adição de dopantes no sítio B produz tensão na célula unitária devido ao crescimento da interação eletrostática no octaédrico  $BO_6^-$  (PEREIRA; PEIXOTO; GOMES, 2001). Os dados cristalográficos e densidade obtidos para os pós de PZT e os pós de PZT dopados com  $Mn^{2+}$ ,  $La^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  e  $Nb^{5+}$  são mostrados na Tabela 4.

### 4.3. Densidade

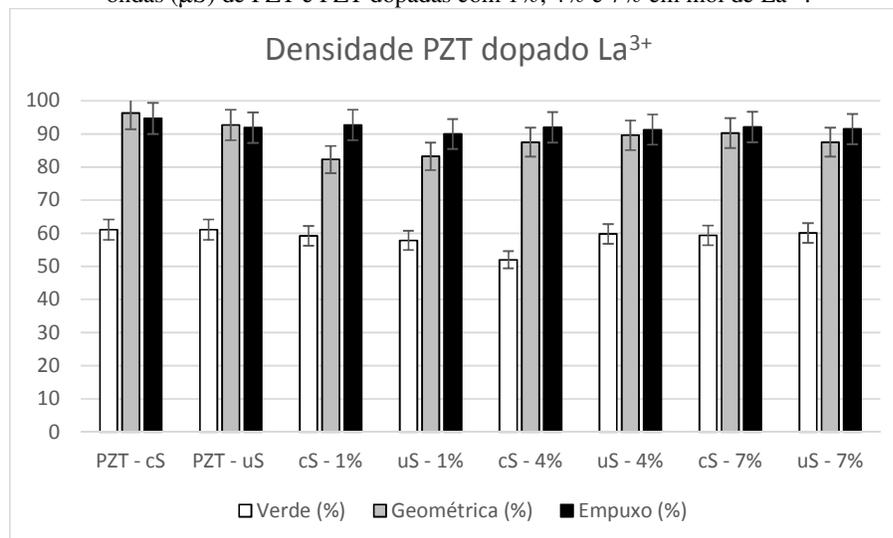
Utilizando os dados das densidades obtidos a partir dos DRXs do pó de PZT e dos pós de PZT dopados (Tabela 4), utilizando dados da fase tetragonal do PZT do cartão JCPDS número 33-0784, grupo espacial P3mm, foram calculadas as densidades verde, geométrica e por empuxo relativas às cerâmicas de PZT puro e dopadas com  $Mn^{2+}$ ,  $La^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  e  $Nb^{5+}$ , mostradas na Figura 25, Figura 26, Figura 27 e Figura 28, respectivamente. De modo geral, os difratogramas mostraram que não houve formação de fases exclusivas dos elementos dopantes, sendo, portanto, absorvidos pela rede do PZT, como desejado.

Figura 25: Densidades relativas das cerâmicas sinterizadas em forno convencional (cS) e em forno de micro-ondas ( $\mu$ S) de PZT e PZT dopadas com 1%, 4% e 7% em mol  $Mn^{2+}$ .



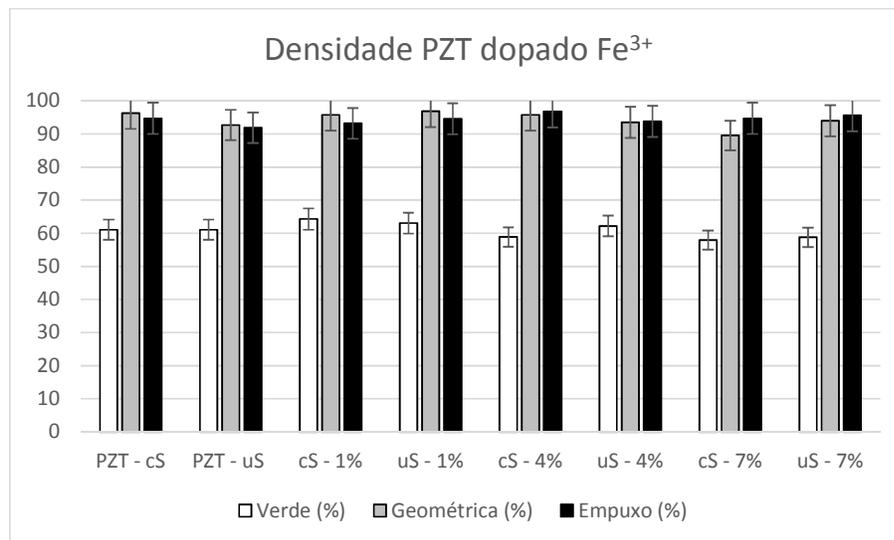
Fonte: Autor

Figura 26: Densidades relativas das cerâmicas sinterizadas em forno convencional (cS) e em forno de micro-ondas ( $\mu$ S) de PZT e PZT dopadas com 1%, 4% e 7% em mol de  $La^{3+}$ .



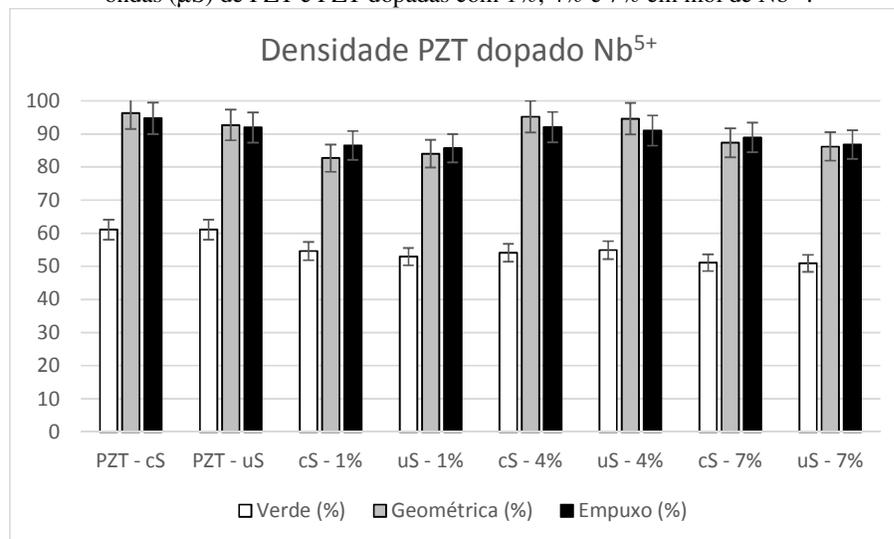
Fonte: Autor

Figura 27: Densidades relativas das cerâmicas sinterizadas em forno convencional (cS) e em forno de micro-ondas ( $\mu$ S) de PZT e PZT dopadas com 1%, 4% e 7% em mol de  $\text{Fe}^{3+}$ .



Fonte: Autor

Figura 28: Densidades relativas das cerâmicas sinterizadas em forno convencional (cS) e em forno de micro-ondas ( $\mu$ S) de PZT e PZT dopadas com 1%, 4% e 7% em mol de  $\text{Nb}^{5+}$ .

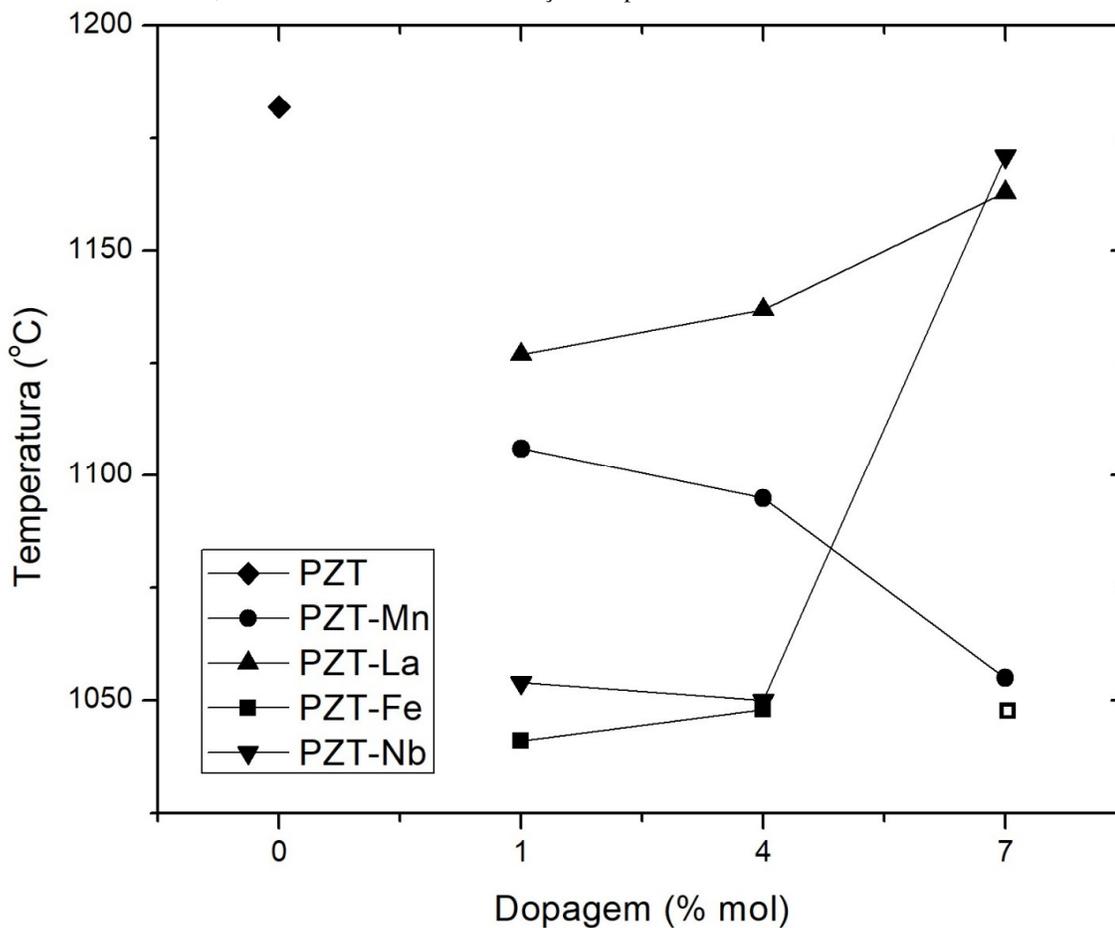


Fonte: Autor

#### 4.4. Dilatometria

Através dos resultados da taxa de retração linear das pastilhas a verde de PZT e PZT dopados com  $Mn^{2+}$ ,  $La^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  e  $Nb^{5+}$ , obteve-se as temperaturas onde ocorreu a máxima retração, apresentados na Figura 29. Para o PZT Puro, a maior taxa de retração foi à 1182 °C, e para as cerâmicas dopadas, isso foi sensivelmente variado conforme o íon dopante  $Mn^{2+}$ ,  $La^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  e  $Nb^{5+}$  nas de concentrações de 1%, 4% e 7% em mol das dopagens. As temperaturas obtidas nos mínimos dos gráficos correspondem às maiores taxas de variação do diâmetro das pastilhas, portanto, utilizadas como temperaturas de sinterização cS e  $\mu$ S. Goldstein e Kravchic (GOLDSTEIN; KRAVCHIK, 1999) mostraram que as temperaturas de sinterização de pastilhas de PZT em micro-ondas podem ser 5% a 10% mais baixas que a sinterização em forno convencional para que as propriedades morfológicas se equivalesse entre elas.

Figura 29: Temperaturas de sinterização no forno convencional de PZT puro e PZT dopados com  $Mn^{2+}$ ,  $La^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  e  $Nb^{5+}$ , obtidas através da máxima retração nas pastilhas a verde utilizando dilatômetro.



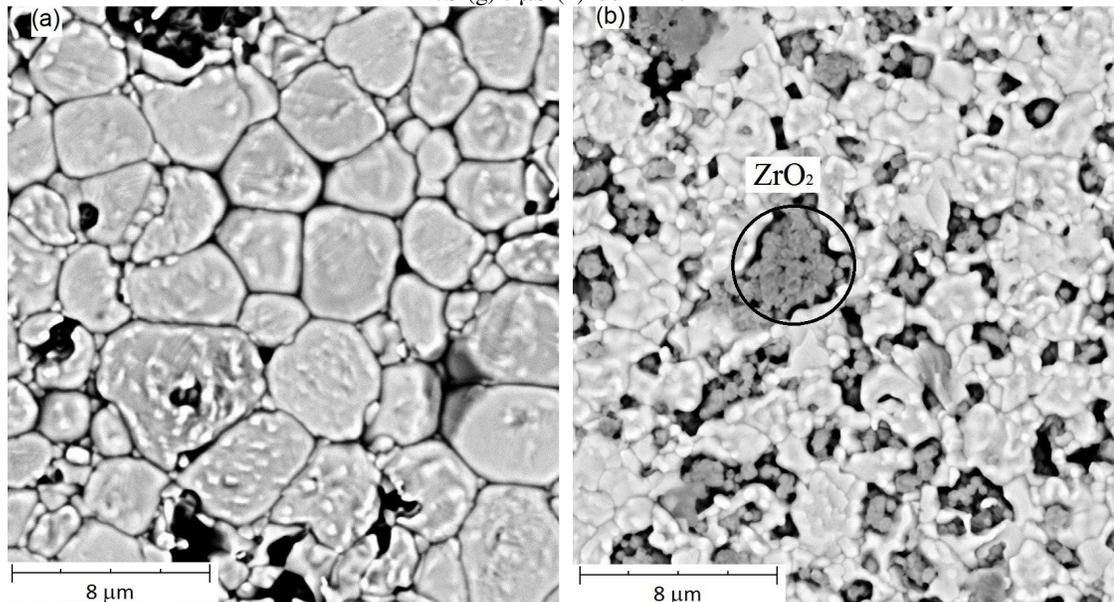
Fonte: Autor

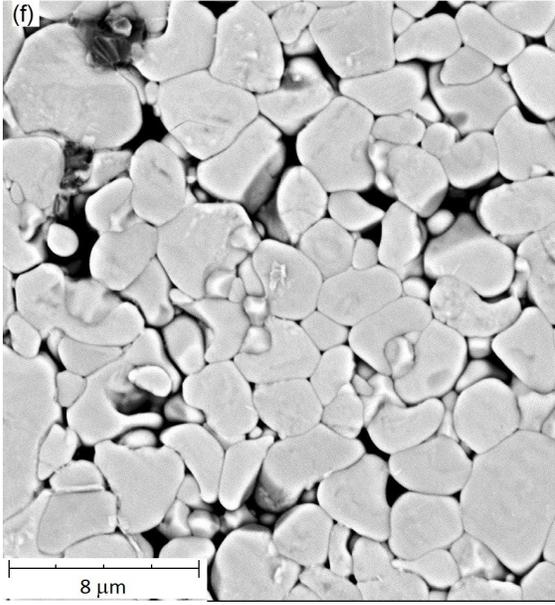
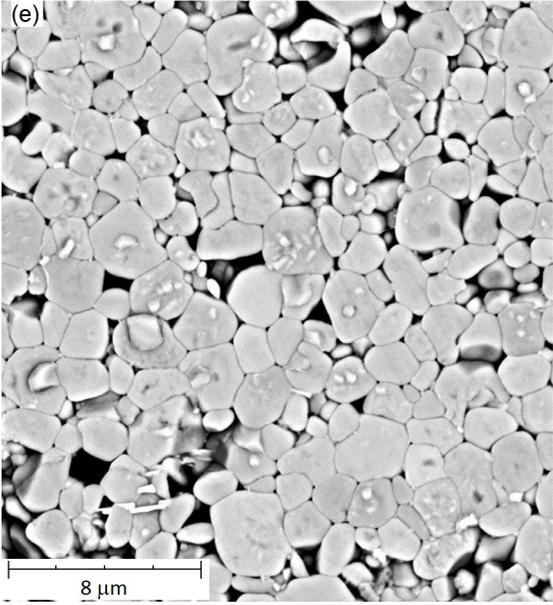
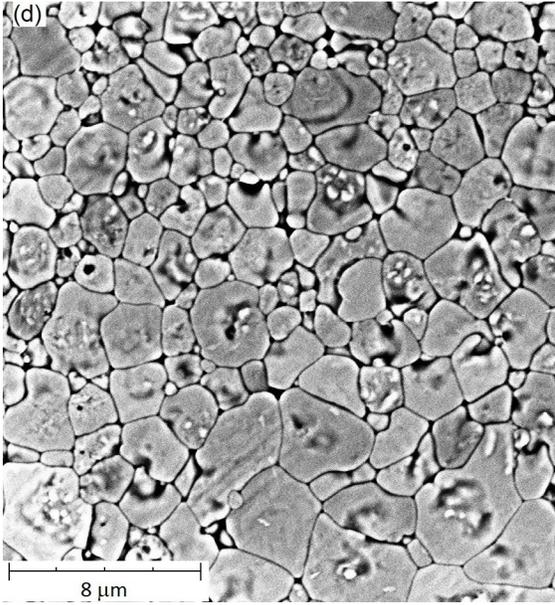
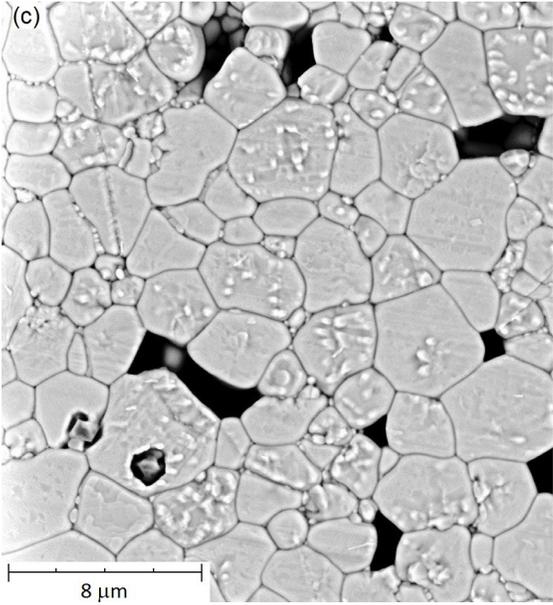
#### 4.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

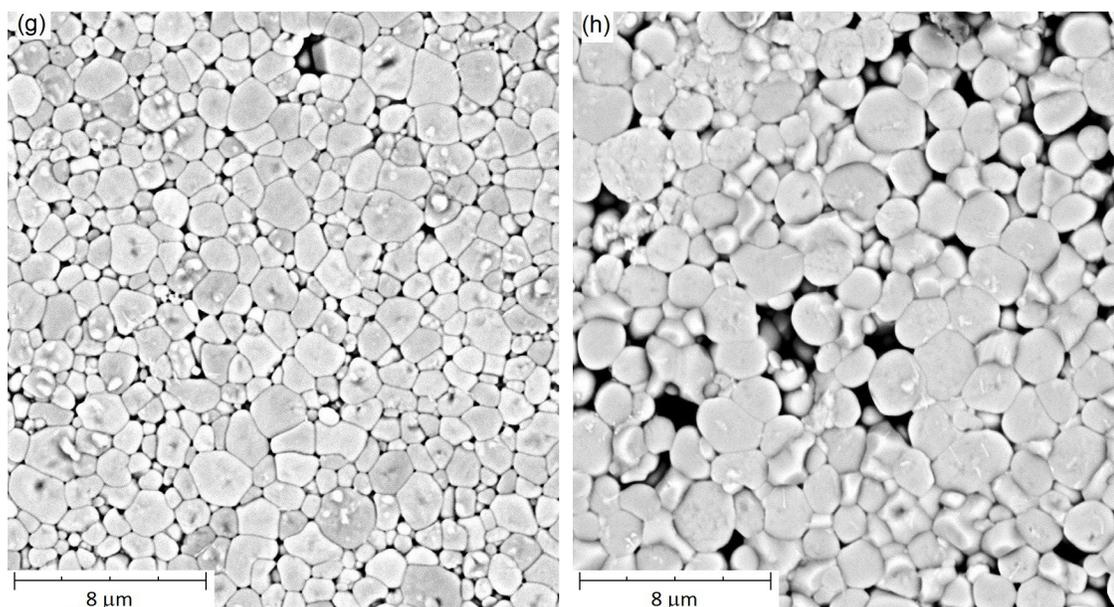
A Figura 30, Figura 31, Figura 32 e Figura 33 apresentam as micrografias obtidas por meio das análises feitas em MEV das pastilhas de PZT e PZT dopados com  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Nb}^{5+}$ , respectivamente, sinterizadas em forno convencional (cS) e em forno micro-ondas ( $\mu\text{S}$ ). Observa-se a formação de  $\text{ZrO}_2$  no PZT puro sinterizado em  $\mu\text{S}$ , devido evaporação de  $\text{PbO}$ , uma vez que a sinterização em micro-ondas não foi possível de ser realizada em ambiente rico em chumbo, como no caso da cS (KINGON, ANGUS I., BRIAN CLARK, 1983).

O aparecimento da formação de alumina na dopagem de 7% em mol do íon  $\text{Fe}^{3+}$  Figura 32 (e) e (f) foi devido ao pó de alumina colocado no suporte da pastilha para evitar que a pastilha aderisse na base refratária, durante o processo de sinterização. A deformação da pastilha foi observada também após o ensaio de dilatômetro, onde a pastilha deformou, tornando-se impossível obter-se o valor de máxima retração, ver Figura 29.

Figura 30: MEV das cerâmicas sinterizadas em forno convencional (cS) e em forno de micro-ondas ( $\mu\text{S}$ ) de PZT puro cS-(a) e  $\mu\text{S}$ -(b) e PZT dopados com 1% em mol cS-(c) e  $\mu\text{S}$ -(d), 4% em mol cS-(e) e  $\mu\text{S}$ -(f) e 7% em mol cS-(g) e  $\mu\text{S}$ -(h) de  $\text{Mn}^{2+}$ .







Fonte: Autor

A Tabela 5 mostra os resultados do EDS da pastilha cS de PZT puro referente à Figura 30 (a). Foi observado nesta pastilha uma grande concentração do elemento Oxigênio, e concentrações semelhantes de Zircônio e Titânio, além da concentração de Chumbo, correspondendo à total formação de PZT.

Tabela 5: EDS referente à Figura 30 (a).

Número Atômico	Símbolo	Nome	Concentração Atômica
82	Pb	Chumbo	17,9
40	Zr	Zircônio	6,6
22	Ti	Titânio	6,4
8	O	Oxigênio	69,1

Fonte: Autor

A Tabela 6 mostra os resultados do EDS da pastilha de PZT puro  $\mu$ S na região nomeado  $ZrO_2$  da Figura 30 (b). Nesta região foi verificado uma alta concentração atômica do Zircônio e Oxigênio, e uma baixa concentração dos elementos Chumbo e Titânio, concluindo que, nesta região formou-se uma fase de  $ZrO_2$  durante o processo de sinterização. Fora desta região o EDS mostrou o aparecimento dos elementos Oxigênio, Titânio, Zircônio e Chumbo, nas proporções semelhantes às apresentadas na Tabela 5, mostrando a formação de PZT puro.

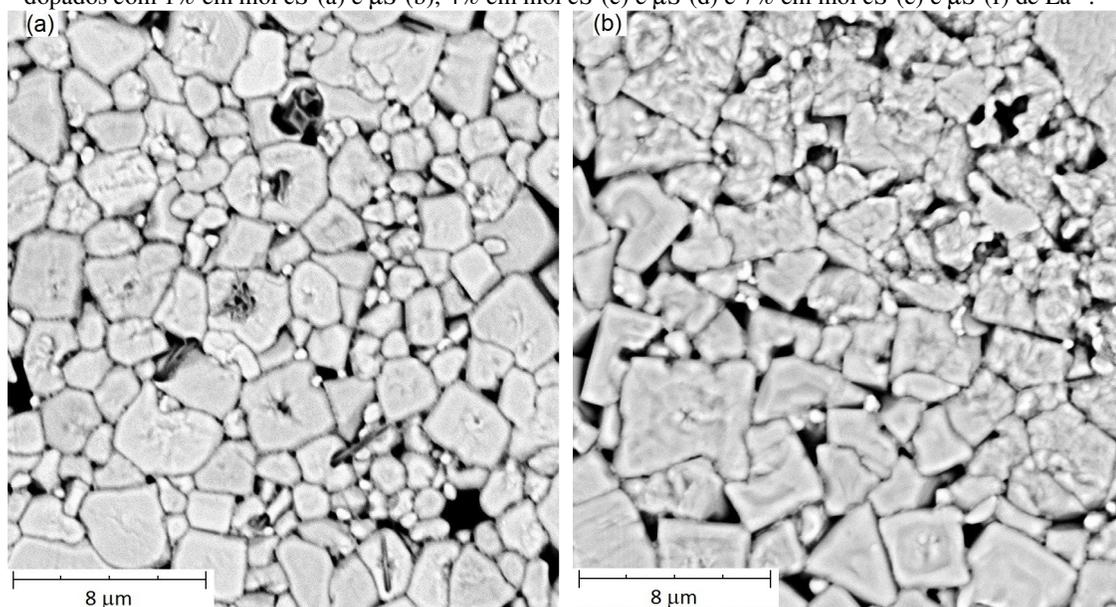
Tabela 6: EDS referente à Figura 30 (b) no ponto circulado com nome  $ZrO_2$ .

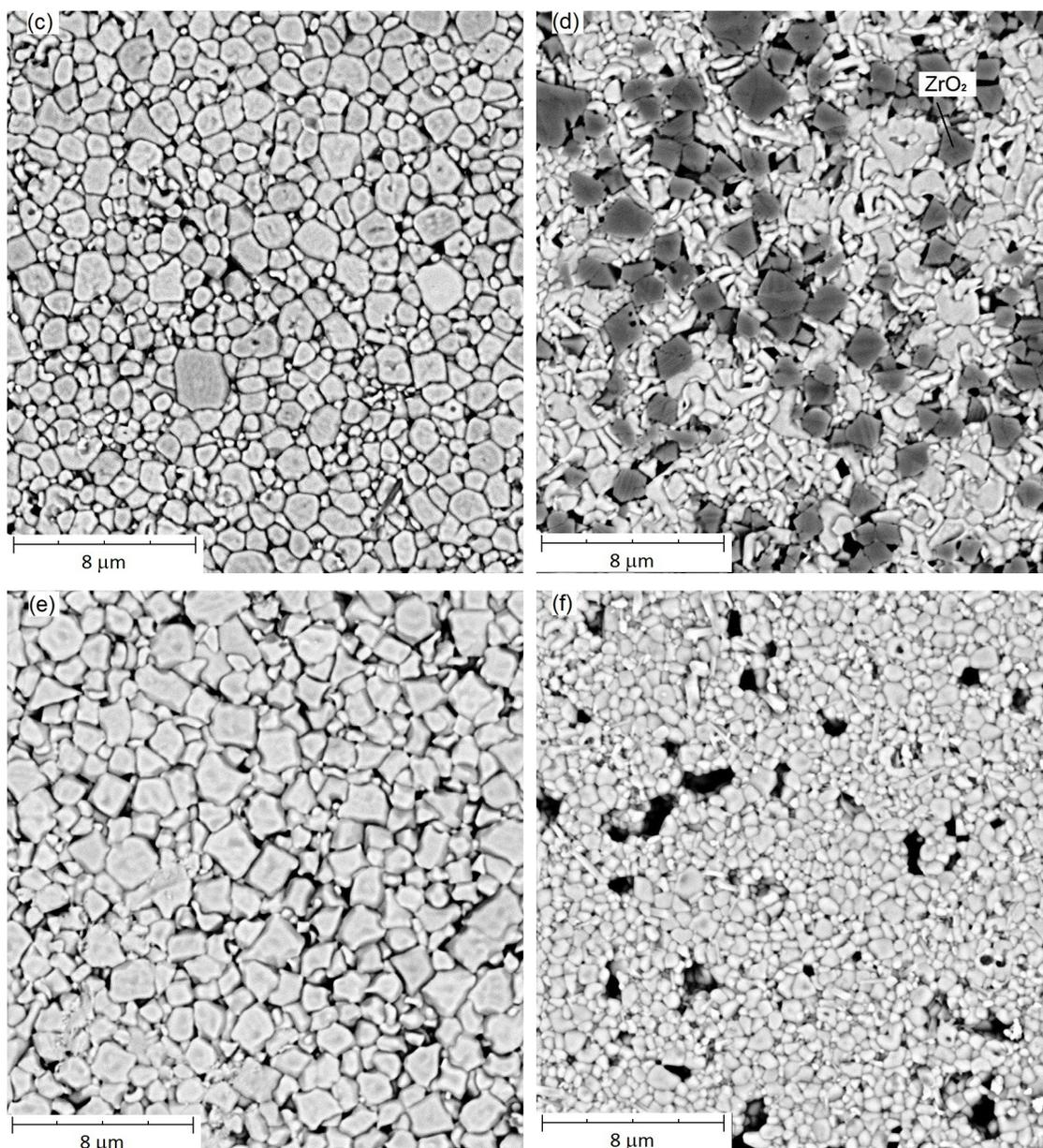
Número Atômico	Símbolo	Nome	Concentração Atômica
40	Zr	Zircônio	17,2
8	O	Oxigênio	81,1
82	Pb	Chumbo	1,3
22	Ti	Titânio	0,3

Fonte: Autor

Os EDS's referente à Figura 30 (c), (d), (e), (f), (g) e (h) foram semelhantes à Tabela 5, com o aparecimento de uma pequena proporção do elemento químico Manganês, devido à dopagem com íons  $Mn^{2+}$ .

Figura 31: MEV das cerâmicas sinterizadas em forno convencional (cS) e em forno de micro-ondas ( $\mu$ S) de PZT dopados com 1% em mol cS-(a) e  $\mu$ S-(b), 4% em mol cS-(c) e  $\mu$ S-(d) e 7% em mol cS-(e) e  $\mu$ S-(f) de  $La^{3+}$ .

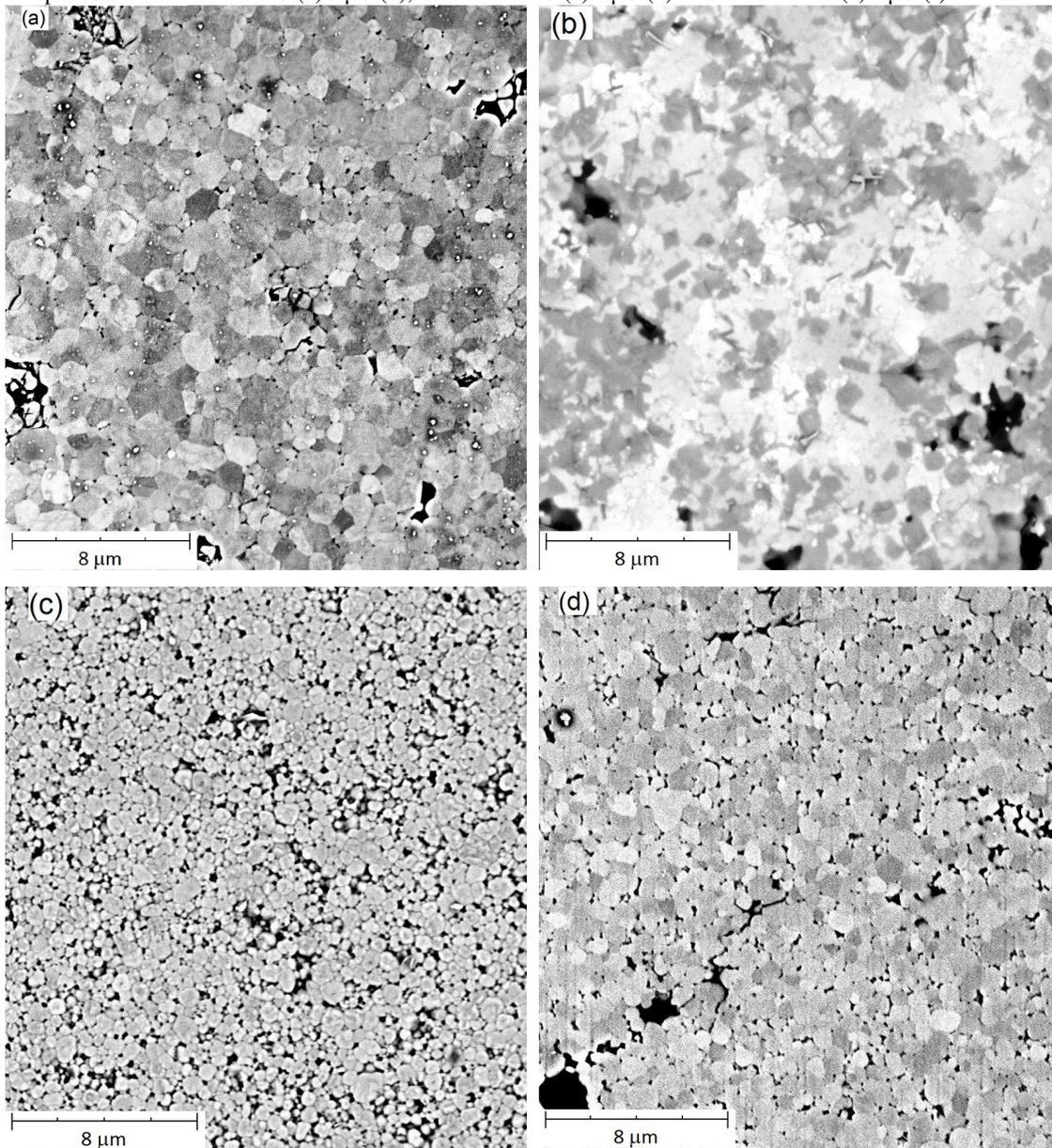


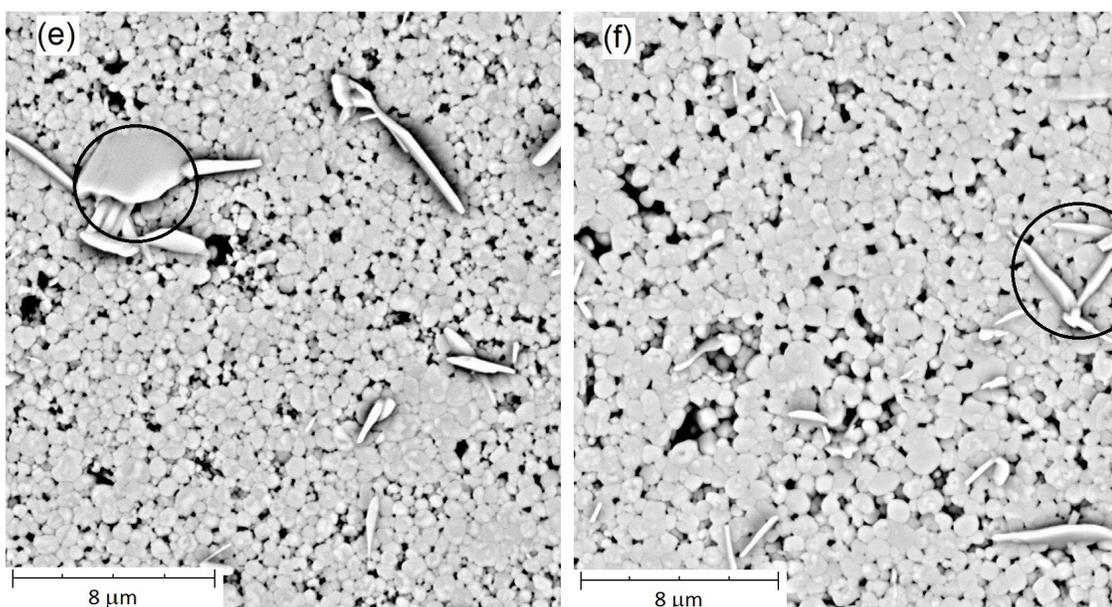


Fonte: Autor

Os EDS's referente à Figura 31 (a), (b), (c), (e) e (f) foram semelhantes à Tabela 5, com o aparecimento de uma pequena proporção do elemento químico Lantânio, devido à dopagem com íons  $\text{La}^{3+}$ . Na Figura 31 (d) o EDS mostrou o aparecimento de elementos e proporções muito semelhantes ao da Tabela 6, ocorrendo a formação de uma fase de  $\text{ZrO}_2$  durante a  $\mu\text{S}$  da pastilha dopada com 4% em mol do íon  $\text{La}^{3+}$ .

Figura 32: MEV das cerâmicas sinterizadas em forno convencional (cS) e em forno de micro-ondas ( $\mu$ S) de PZT dopados com 1% em mol cS-(a) e  $\mu$ S-(b), 4% em mol cS-(c) e  $\mu$ S-(d) e 7% em mol cS-(e) e  $\mu$ S-(f) de  $\text{Fe}^{3+}$ .





Fonte: Autor

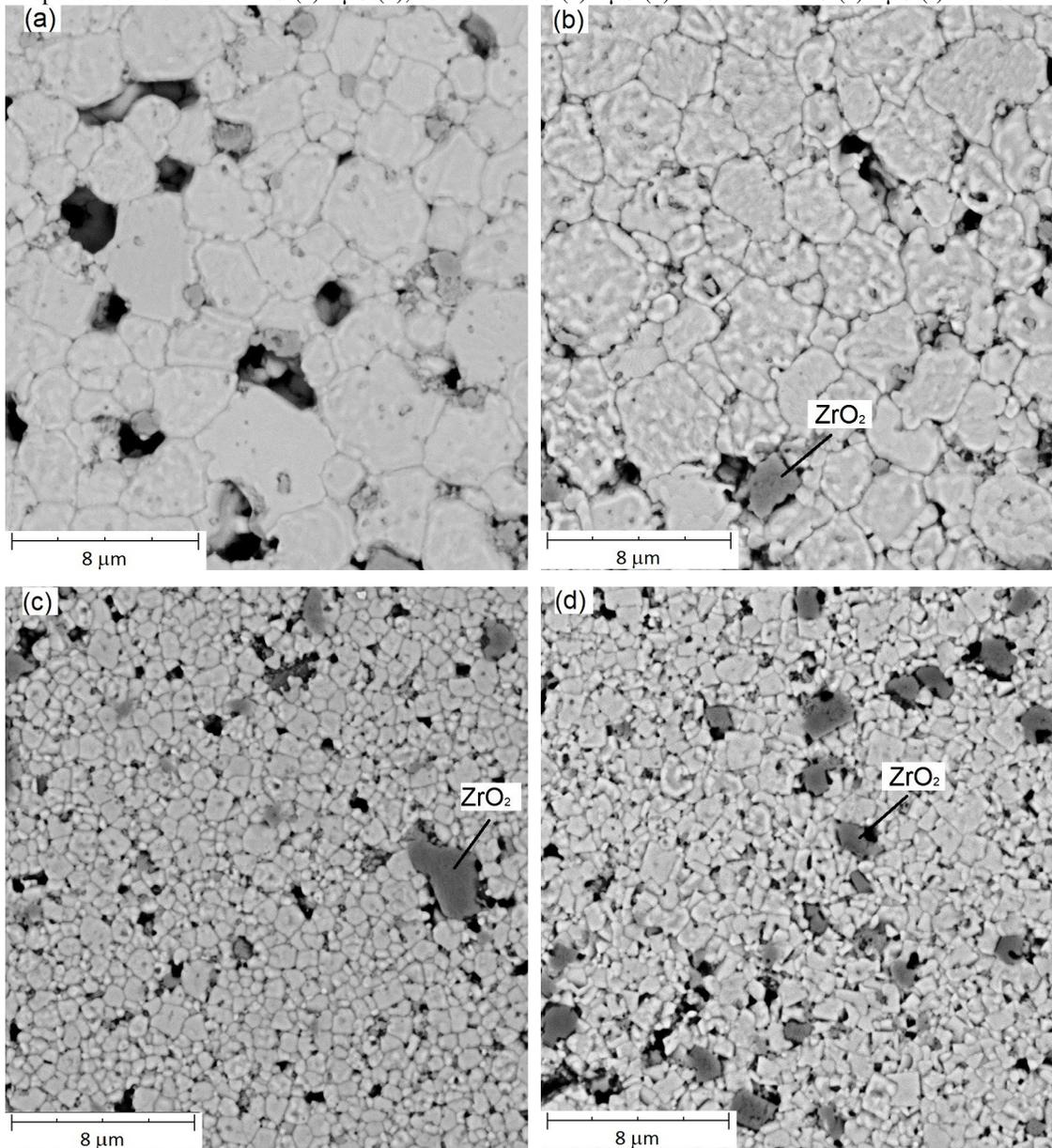
O EDS da Figura 32 (a), (b), (c), (d), (e) e (f) foram semelhantes à Tabela 5, com o aparecimento de uma pequena proporção do elemento químico Ferro, devido à dopagem com íons  $\text{Fe}^{3+}$ . A Tabela 7 mostra os resultados do EDS nas regiões circundadas dentro do grão da Figura 32 (e) e (f). As placas são compostas por um acúmulo do elemento Ferro maior que as proporções de Titânio e Zircônio normais do PZT puro, mostradas na Tabela 5.

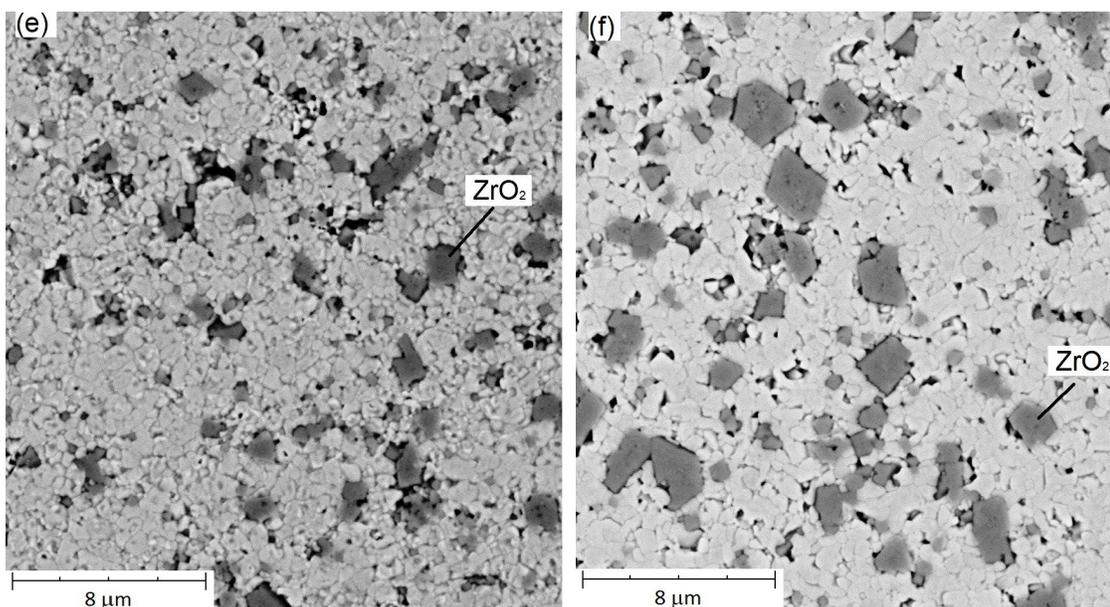
Tabela 7: EDS referente as pastilhas cS e  $\mu\text{S}$  de PZT dopadas com 7% em mol de  $\text{Fe}^{3+}$ , na região circundada da Figura 32 (e) e (f).

Número Atômico	Símbolo	Nome	Concentração Atômica
40	Zr	Zircônio	2,2
8	O	Oxigênio	73,0
82	Pb	Chumbo	16,2
22	Ti	Titânio	3,5
26	Fe	Ferro	5,1

Fonte: Autor

Figura 33: MEV das cerâmicas sinterizadas em forno convencional (cS) e em forno de micro-ondas ( $\mu$ S) de PZT dopados com 1% em mol cS-(a) e  $\mu$ S-(b), 4% em mol cS-(c) e  $\mu$ S-(d) e 7% em mol cS-(e) e  $\mu$ S-(f) de  $\text{Nb}^{5+}$ .





Fonte: Autor

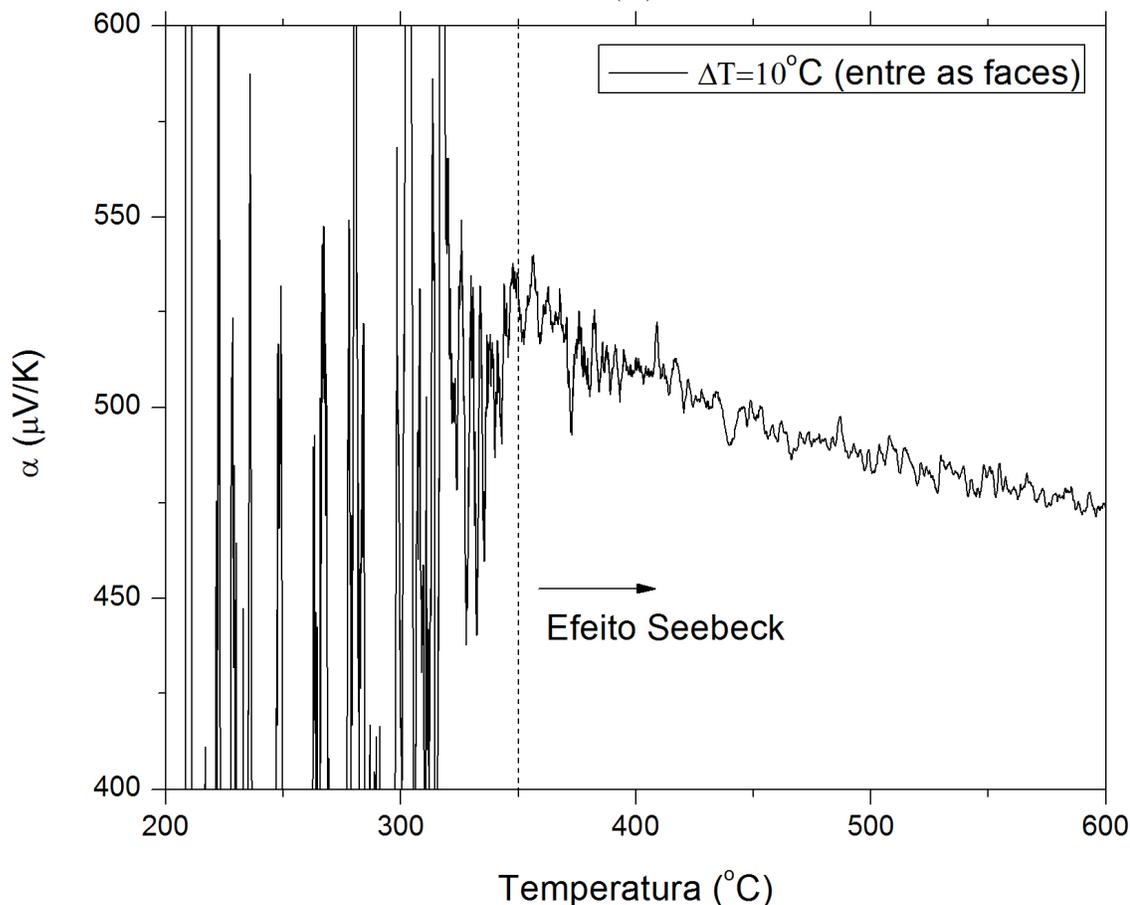
Os EDS's referente à Figura 33 (a), (b), (c), (d), (e) e (f) foram semelhantes à Tabela 5, com o aparecimento de uma pequena proporção do elemento químico Nióbio, devido à dopagem com íons  $\text{Nb}^{5+}$ . Em todas as concentrações de dopagem e tipo de sinterização, foi verificado uma alta concentração atômica do Zircônio e Oxigênio, e uma baixa concentração dos elementos Chumbo e Titânio, como indicada nas regiões da Figura 33 (b), (c), (d), (e) e (f), concluindo que, nestas regiões formou-se uma fase de  $\text{ZrO}_2$  durante o processo de sinterização.

#### 4.6. Coeficiente Seebeck

As medidas do coeficiente Seebeck em função da temperatura apresentaram uma grande diferença entre as fases ferroelétrica (abaixo de  $375\text{ }^\circ\text{C}$ ) e paraelétrica (acima de  $375\text{ }^\circ\text{C}$ ) para a cerâmica de PZT puro sinterizada em forno convencional (cS). Como visto na Figura 34, com o aumento da temperatura, só foi possível medir um valor estável de tensão na fase paraelétrica do PZT. Abaixo desta temperatura, a tensão no multímetro variava aleatoriamente, uma vez, que o efeito Seebeck não ocorre. Foi observado também que na fase paraelétrica, o coeficiente Seebeck  $\alpha$  é positivo, confirmando que o PZT é um material do tipo p. Prisedsky et. al. (PRISEDSKY; SHISHKOVSKY; KLIMOV, 1977) mediram o valor do coeficiente Seebeck entre  $600$  e  $900\text{ }^\circ\text{C}$  e observou uma queda de  $600\text{ }\mu\text{V}/^\circ\text{C}$  para  $500\text{ }\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ , confirmando que, quanto maior a temperatura, menor o valor do coeficiente Seebeck, significando uma diminuição na força eletromotriz capaz de manter os portadores de carga nas faces da pastilha

com o aumento da temperatura. Foi concluído então que o efeito Seebeck só ocorre na fase paraelétrica PZT, descartando assim qualquer análise da Figura de Mérito ( $ZT$ ) a baixas temperaturas ( $<375$  °C), tanto para o PZT puro quanto para o PZT dopado com os íons  $Mn^{2+}$ ,  $La^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  e  $Nb^{5+}$ .

Figura 34: Medida do coeficiente Seebeck efetuadas em uma cerâmica de PZT sinterizadas em forno convencional (cS).

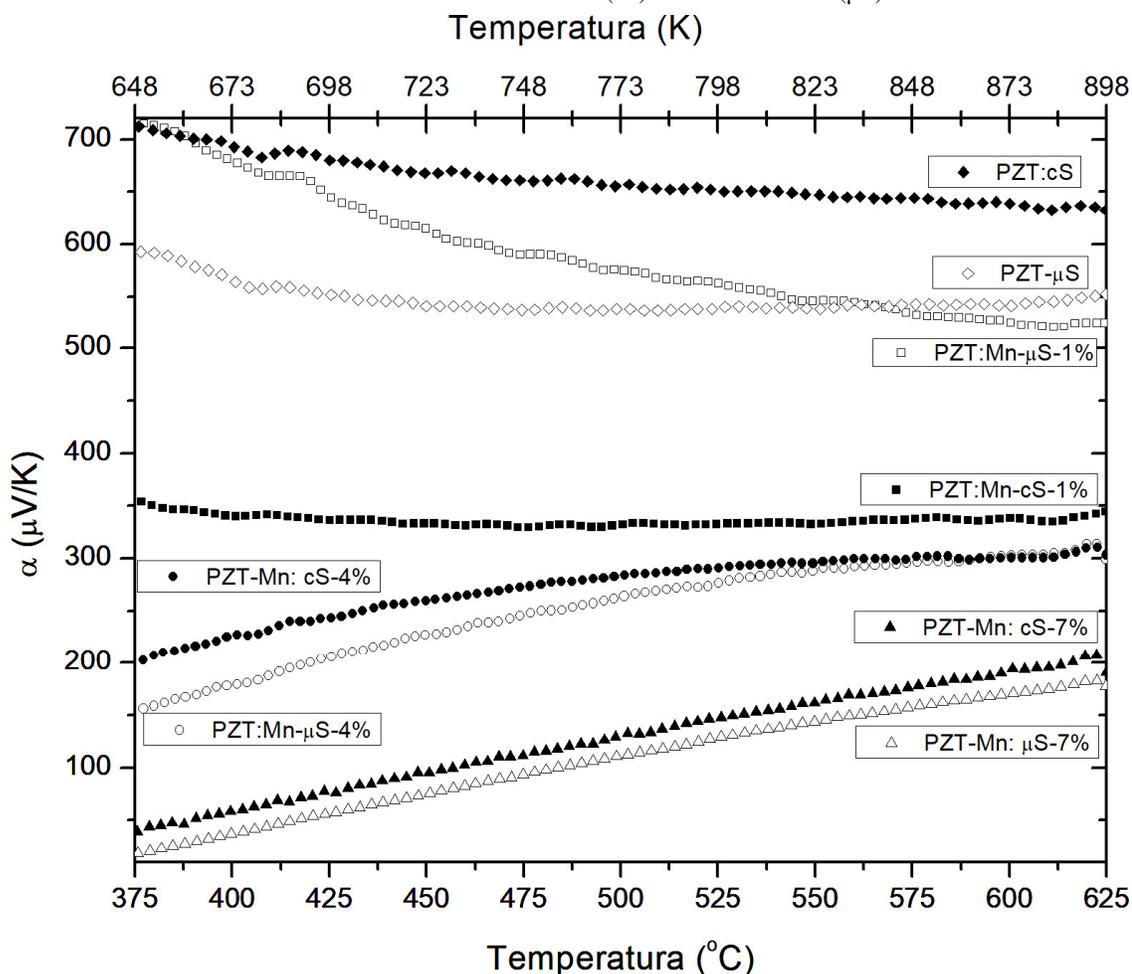


Fonte: Autor

A medida dos valores do coeficiente Seebeck do PZT: $Mn^{2+}$  é mostrada na Figura 35 para as concentrações de 1%, 4% e 7% em mol para as cerâmicas cS e  $\mu S$ . Em comparação com o PZT puro a dopagem com  $Mn^{2+}$  causou uma diminuição de  $\alpha$  em todas as concentrações, e a diminuição foi aumentando com o aumento da dopagem. Outro resultado do aumento da concentração de  $Mn^{2+}$  foi a inversão na inclinação de  $\alpha$  com o aumento da temperatura. No PZT puro, verifica-se um coeficiente angular negativo no gráfico, na concentração de 1% em mol de  $Mn^{2+}$  a inclinação é praticamente zerada e nas concentrações de 4% e 7% a inclinação

é positiva. Quando a concentração do dopante  $Mn^{2+}$  é aumentada, existe o aumento do número de vacâncias de oxigênio, conseqüentemente um aumento dos portadores de carga, no entanto, o valor de  $\alpha$  não depende do número de portadores somente, mas também existe uma dependência da estrutura eletrônica, o responsável pela inversão na inclinação da curva de  $\alpha$  (BULUSU; WALKER, 2008). De uma outra maneira, o aumento da concentração de dopante  $Mn^{2+}$  facilitou o aumento da força eletromotriz para a separação dos portadores de carga conforme ocorria o aumento da temperatura.

Figura 35: Medidas do coeficiente Seebeck efetuadas nas cerâmicas de PZT e PZT dopadas com  $Mn^{2+}$  sinterizadas em forno convencional (cS) e em micro-ondas ( $\mu$ S).

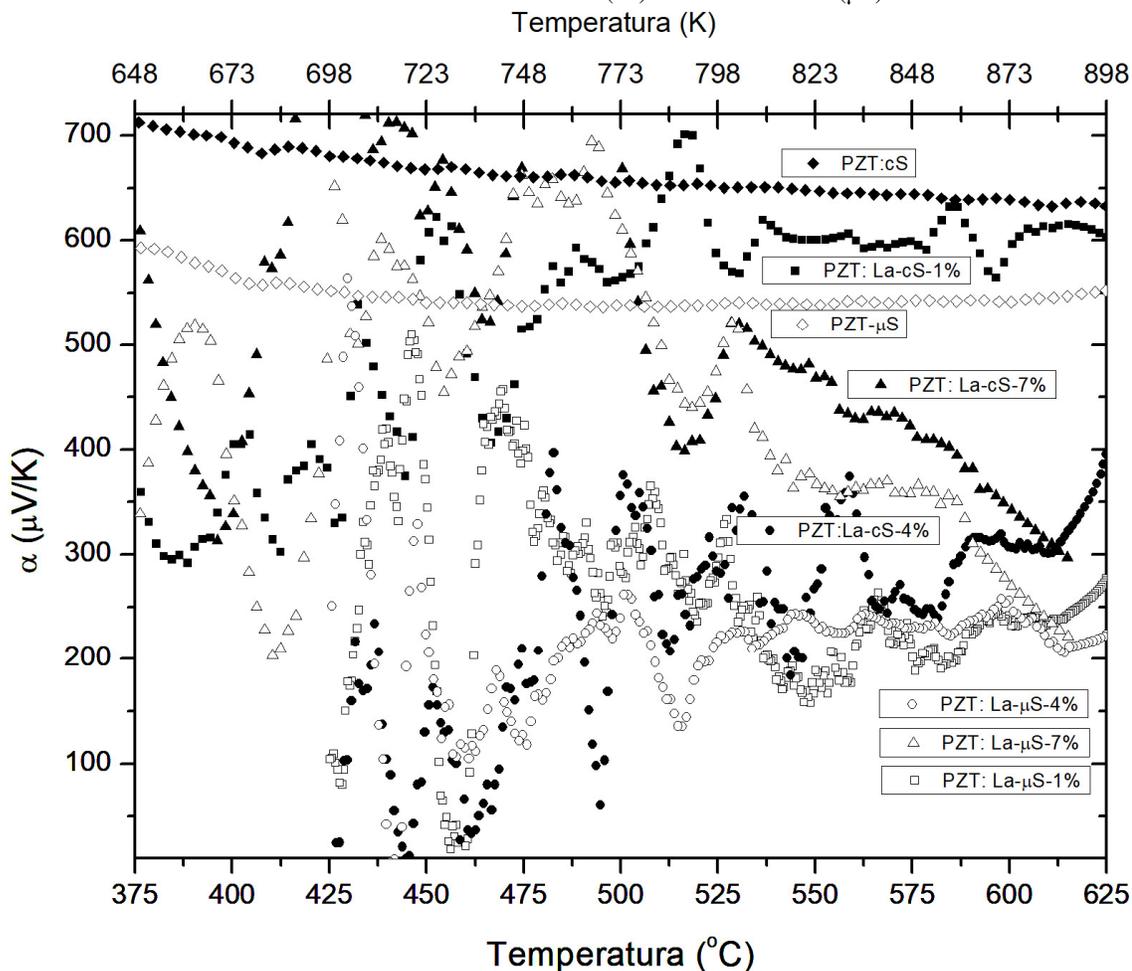


Fonte: Autor

A medida do coeficiente Seebeck das cerâmicas de PZT em diferentes condições de sinterização, cS e  $\mu$ S, dopadas com  $La^{3+}$  é mostrada na Figura 36. Em comparação com os resultados obtidos para as cerâmicas de PZT puro a dopagem com  $La^{3+}$  o fenômeno Seebeck só

ocorre a partir da temperatura de 550 °C, uma vez que, nas temperaturas abaixo desta, não ocorre o efeito Seebeck pela falta de mobilidade dos portadores de carga, e todos os valores de  $\alpha$  são menores que os valores do coeficiente Seebeck da cerâmica PZT cS. Outro resultado obtido para na dopagem do  $\text{La}^{3+}$  foi uma diminuição de  $\alpha$  das cerâmicas PZT  $\mu\text{S}$  em comparação com as cS, o mesmo ocorrendo para o PZT puro. O dopante  $\text{La}^{3+}$  age como doador na estrutura eletrônica do PZT, diminuindo os portadores de carga eletrônico da estrutura, diminuindo assim o coeficiente Seebeck. Abanti e Shubha (NAG; SHUBHA, 2014) demonstraram teoricamente que existe uma dependência do coeficiente Seebeck com os portadores de carga e a degenerescência adicionada na estrutura cristalina por doadores e aceitadores, definindo inclusive o sinal do coeficiente Seebeck.

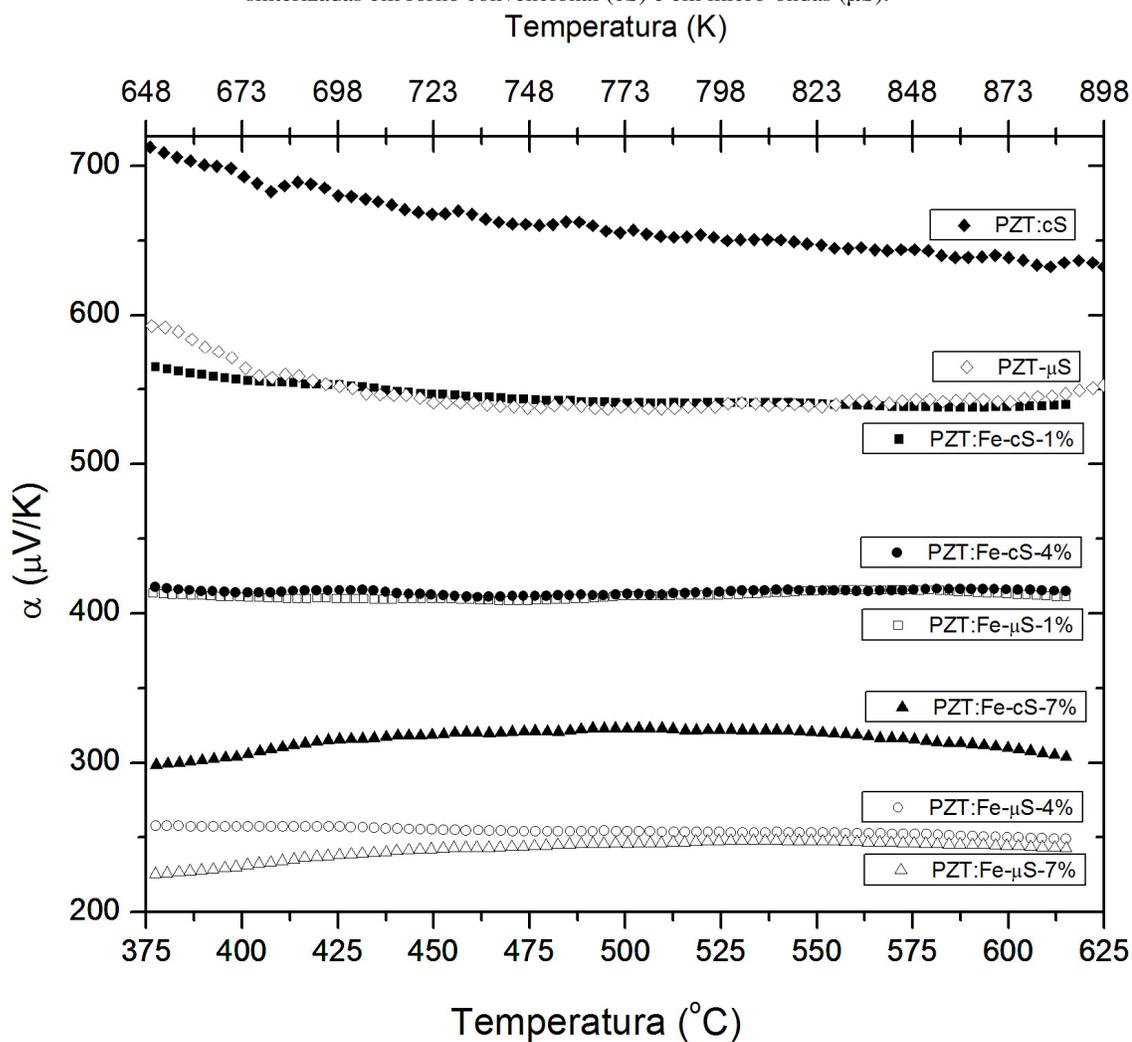
Figura 36: Medidas do coeficiente Seebeck efetuadas nas cerâmicas de PZT puro e PZT dopadas com  $\text{La}^{3+}$  sinterizadas em forno convencional (cS) e em micro-ondas ( $\mu\text{S}$ ).



Fonte: Autor

Na Figura 37 é mostrado  $\alpha$  em função da temperatura da cerâmica de PZT puro e dopado com  $\text{Fe}^{3+}$  nas concentrações de 1%, 4% e 7% em mol, nas duas condições de sinterização, cS e  $\mu\text{S}$ . Igualmente ocorrido na dopagem com  $\text{Mn}^{2+}$ , os valores de  $\alpha$  foram diminuindo com o aumento da dopagem de  $\text{Fe}^{3+}$ , tanto na cS quanto na  $\mu\text{S}$ . Em todos os casos, o valor de  $\alpha$  se manteve constante em função do aumento da temperatura. Neste caso, houve uma diferença significativa nos valores de  $\alpha$  entre as condições cS e  $\mu\text{S}$ , sendo  $\alpha$  maior na cS do que na  $\mu\text{S}$  em todas as concentrações de  $\text{Fe}^{3+}$ , devido ao aumento da mobilidade dos portadores de cargas.

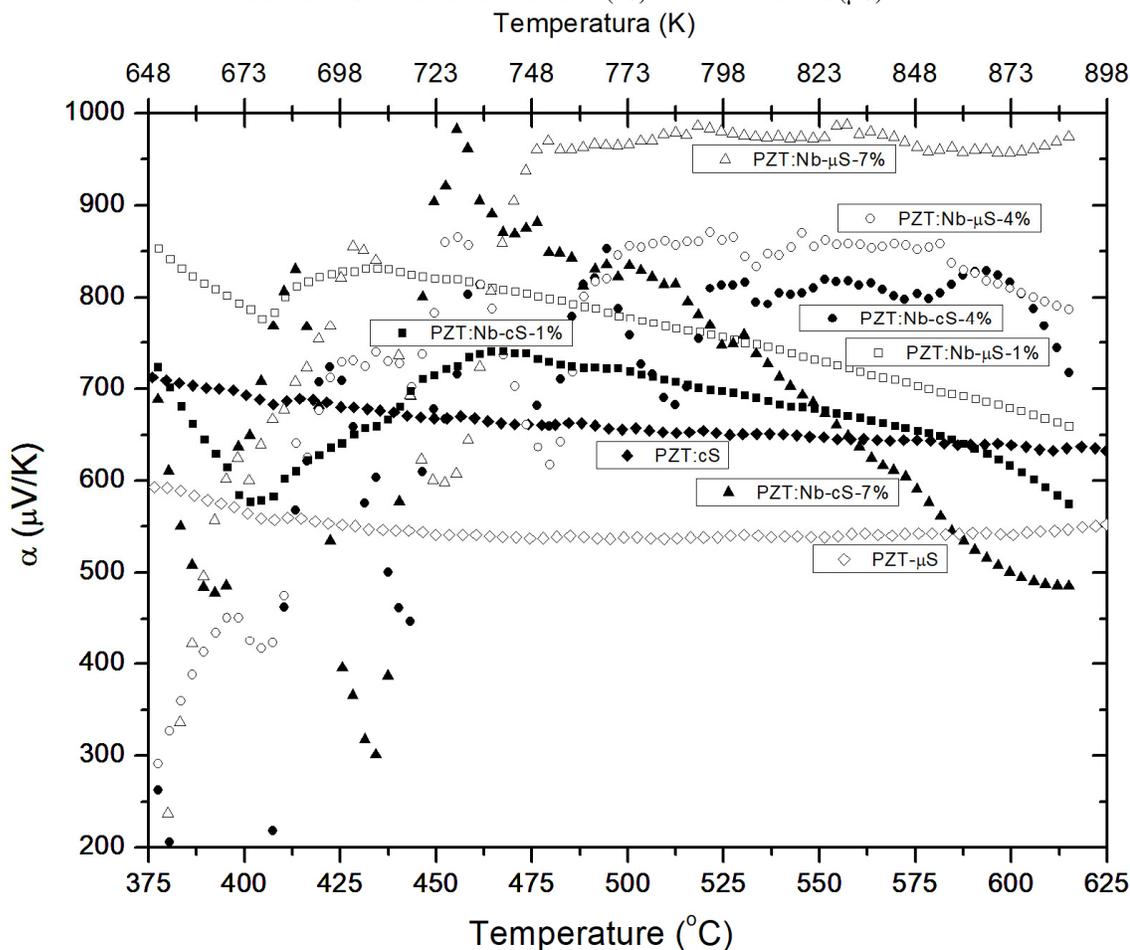
Figura 37: Medidas do coeficiente Seebeck efetuadas nas cerâmicas de PZT e PZT dopadas com  $\text{Fe}^{3+}$  e sinterizadas em forno convencional (cS) e em micro-ondas ( $\mu\text{S}$ ).



Fonte: Autor

Os valores de  $\alpha$  em função da temperatura para as cerâmicas dopadas com  $\text{Nb}^{5+}$  é mostrado na Figura 38 para as cerâmicas em diferentes condições de sinterização, cS e  $\mu\text{S}$ . Foi observado que os valores de  $\alpha$  são praticamente maiores que o PZT puro, e o efeito Seebeck é notado somente nas temperaturas maiores que  $475\text{ }^\circ\text{C}$  para as concentrações de 4% e 7% em mol, pois, houve uma diminuição da mobilidade eletrônica dos portadores de carga, diferentemente ao observado na curva obtida para cerâmica dopada com de 1% em mol de íon  $\text{Nb}^{5+}$ , que apresenta um comportamento semelhante ao observado na curva de  $\alpha$  obtida para cerâmicas de PZT puro. Através dessas curvas pode-se observar que a inclinação de  $\alpha$  nas diversas concentrações é negativa como do PZT puro, implicando em uma diminuição do efeito Seebeck com o aumento da temperatura.

Figura 38: Medidas do coeficiente Seebeck efetuadas nas cerâmicas de PZT e PZT dopadas com  $\text{Nb}^{5+}$  sinterizadas em forno convencional (cS) e em micro-ondas ( $\mu\text{S}$ ).



Fonte: Autor

#### 4.7. Condutividade elétrica e energias de ativação por Arrhenius

A condutividade elétrica em função da temperatura para pastilhas sinterizadas em cS e  $\mu\text{S}$  é mostrada na Figura 39 através de um gráfico de Arrhenius. As energias de ativação estão um pouco abaixo dos valores apresentados por Dih and Fulrath (DIH; FULRATH, 1978), no qual os autores obtiveram valores de 1,4 eV para temperaturas abaixo de 650 °C. Esta pequena diferença pode ser justificada, em virtude dos diferentes métodos de preparo das amostras, uma vez que, os autores prepararam as amostras utilizando o método coprecipitado e não o método RES utilizado neste trabalho. A temperatura ambiente, o PZT puro se comporta praticamente como dielétrico apresentando valores de condutividade menores que  $10^{-13} \text{ S.m}^{-1}$ , e somente a temperaturas acima de 150 °C a condutividade torna-se apreciável (BOUKAMP et al., 2004). As amostras sinterizadas pelos métodos cS e  $\mu\text{S}$  atingiram valores de condutividade próximas de  $1,48 \times 10^{-7} \text{ S.m}^{-1}$ , a 195 °C e 167 °C. Em condições de temperaturas baixas a condutividade do PZT é predominantemente iônica, uma vez que, segundo Raymond e Smyth (RAYMOND; SMYTH, 1996), o chumbo atua como uma forte armadilha para elétron-buracos:



Em decorrência disso, não se verifica a condução eletrônica, pois há uma alta energia de ativação iônica envolvida nesse processo de condução.

Prisedsky et al. (PRISEDSKY; SHISHKOVSKY; KLIMOV, 1977) estudaram a condutividade elétrica em cerâmicas de PZT entre 600 °C e 1000 °C variando a concentração de oxigênio ( $P_{O_2}$ ) e Pb. Concluíram que as vacâncias de chumbo e de oxigênio formaram a maior parte dos defeitos, e a eletro-neutralidade pode ser dada por:

$$2[V_{Pb}^{\prime\prime}] = 2[V_{O}^{\cdot\cdot}] + h^{\cdot} \quad (4-2)$$

com  $[V_{O}^{\cdot\cdot}] \gg h^{\cdot}$ . A condutividade eletrônica do tipo-p foi observada apresentando uma dependência com  $(P_{O_2})^{1/4}$  e foi atribuída ao efeito elétron *hopping*, que compreende ao transporte de elétrons entre os átomos da rede cristalina do sólido, via tunelamento, diferente das bandas de condução que são dentro dos átomos da rede cristalina. Em condições de baixa pressão de  $O_2$  a condutividade foi praticamente iônica.

Boukamp et al. (BOUKAMP et al., 2004) estudou a condutividade eletrônica do PZT em diferentes pressões de  $O_2$  entre 150 °C e 630 °C e concluiu que a condução depende da história térmica das cerâmicas e da pressão parcial de oxigênio, a altas temperaturas, na qual o material ficou submetido. As vacâncias de oxigênio se equilibram com a pressão de  $O_2$  do meio ambiente entre 350 °C-350 °C, abaixo desta faixa de temperatura a concentração de vacâncias de oxigênio se tornam invariáveis. Quando as amostras foram resfriadas rapidamente a partir de 600 °C em um ambiente rico em  $N_2$ , a condutividade eletrônica diminuiu por um fator de

100 na fase ferroelétrica e a condutividade iônica decresceu por um fator que variou de 10 a 15. Uma tentativa para explicar isso é considerar a associação de defeitos, isto é, a formação de acúmulos de defeitos de  $[V_{Pb}'' + V_o'']$ .

Na Figura 39 são apresentadas as curvas de Arrhenius obtidas para cerâmicas de PZT puro e de cerâmicas de PZT:Mn<sup>2+</sup>, nas concentrações de 1%, 4% e 7% em mol, sinterizadas em ambos os métodos, cS e μS. Observa-se nas curvas obtidas, que σ aumenta com o aumento da concentração de íons Mn<sup>2+</sup>, porque o íon manganês (Mn<sup>2+</sup>) deve substituir os íons (Zr,Ti)<sup>4+</sup> na rede cristalina do PZT, devido à semelhança verificada entre os raios iônicos do Mn, Ti e Zr (SAHU; PANIGRAHI, 2013). Sendo assim, vacâncias de oxigênio são criadas no balanceamento de cargas e o Mn<sup>2+</sup> age como aceitador de elétrons na estrutura eletrônica. Seguindo a notação de Kröger-Vink a compensação de cargas devido às reações de defeitos, pode ser escrita como segue:

$$\begin{aligned} \text{(a)} \quad & [Mn''_{(Zr,Ti)}] \approx 2p \\ \text{(b)} \quad & [Mn''_{(Zr,Ti)}] \approx 4[V_o''] \end{aligned} \quad (4-3)$$

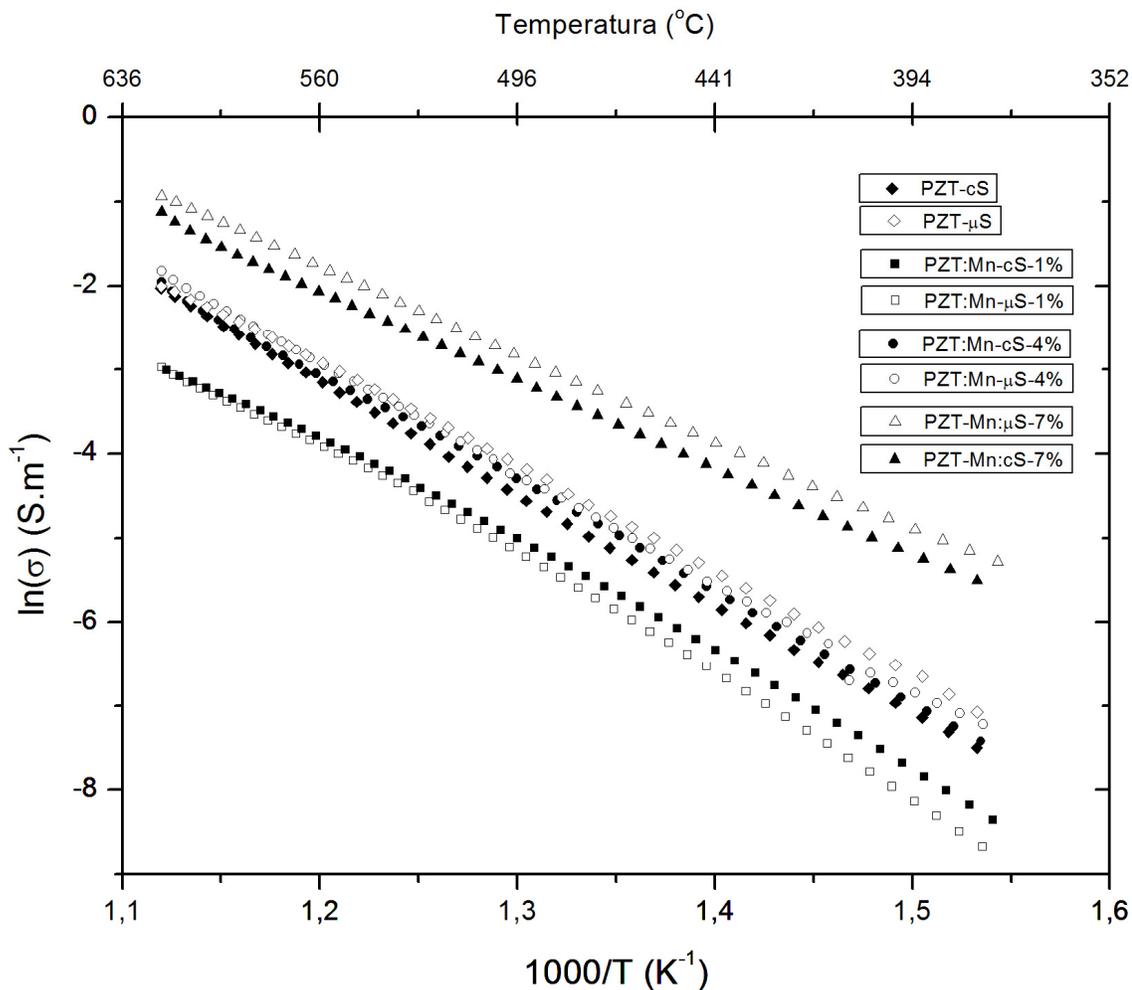
Como verificado na equação (4-3)(a), para cada íon Mn<sup>2+</sup> inserido no lugar do (Ti, Zr)<sup>4+</sup>, duas cargas positivas são geradas e da equação (4-3)(b), vacâncias de oxigênio são adicionados a rede cristalina do PZT (SUN et al., 2013). O íon Mn<sup>2+</sup> contribui de duas maneiras para a condução elétrica em cerâmicas de PZT, ou seja, aumentando os portadores de carga positivos na estrutura eletrônica (condução tipo p) e aumentando as vacâncias de oxigênio (condução iônica).

Comparando os valores de σ das cerâmicas de PZT puro com aqueles obtidos para as cerâmicas dopadas com Mn<sup>2+</sup> na Figura 39, é observado o mesmo valor de σ na concentração de 4% em mol, sendo σ maior para a concentração de 7% em mol e menor para a concentração de 1% em mol.

Os defeitos na rede cristalina do PZT, devido à formação de vacâncias de oxigênio na concentração de 1% em mol, reduziu a mobilidade dos portadores de carga eletrônicos introduzidos pelos íons Mn<sup>2+</sup> diminuindo σ, que pode ter sido compensada na concentração de 4% em mol, uma vez que, nesta concentração os valores de σ são parecidos aos obtidos para cerâmicas de PZT puro e também pelo aumento da condutividade iônica, já na concentração de 7% de Mn<sup>2+</sup> os portadores de carga aumentaram ainda mais, assim como as vacâncias de oxigênio, podendo ter aumentado também a condução do tipo iônica. O comportamento dos

íons  $Mn^{2+}$  na estrutura do PZT segue o comportamento também observado por (KAMIYA et al., 1992), onde o manganês no sítio B da estrutura cristalina do PZT se comporta como dopante aceitador e doador, conforme a concentração de íons  $Mn^{2+}$ .

Figura 39: Gráfico de Arrhenius nas cerâmicas de PZT puro e dopadas com  $Mn^{2+}$  e sinterizadas em forno convencional (cS) e em forno de micro-ondas ( $\mu$ S).



Fonte: Autor

As energias de ativação calculadas a partir da equação de Arrhenius (equação (2-21)) para as cerâmicas de PZT puro e de PZT: $Mn^{2+}$  com cS e  $\mu$ S, no ar, são mostradas na Tabela 8. Na concentração de 7% em mol de  $Mn^{2+}$ , as energias de ativação são menores, pelo aumento das vacâncias de oxigênio, diminuindo o livre caminho médio dos buracos na rede, contribuindo com a mobilidade eletrônica (RAI; MISHRA; SINGH, 2009).

Tabela 8: Energia de ativação (eV) das cerâmicas de PZT puro e PZT dopado com 1%, 4% e 7% de Mn<sup>2+</sup>, sinterizadas em forno convencional (cS) e em de micro-ondas (μS).

Condição de Sinterização	PZT	PZT-Mn		
		1% em mol	4% em mol	7% em mol
cS	1,14±0,03 eV	1,10±0,03 eV	1,12±0,02 eV	0,90±0,02 eV
μS	1,06±0,04 eV	1,18±0,04 eV	1,12±0,03 eV	0,90±0,03 eV

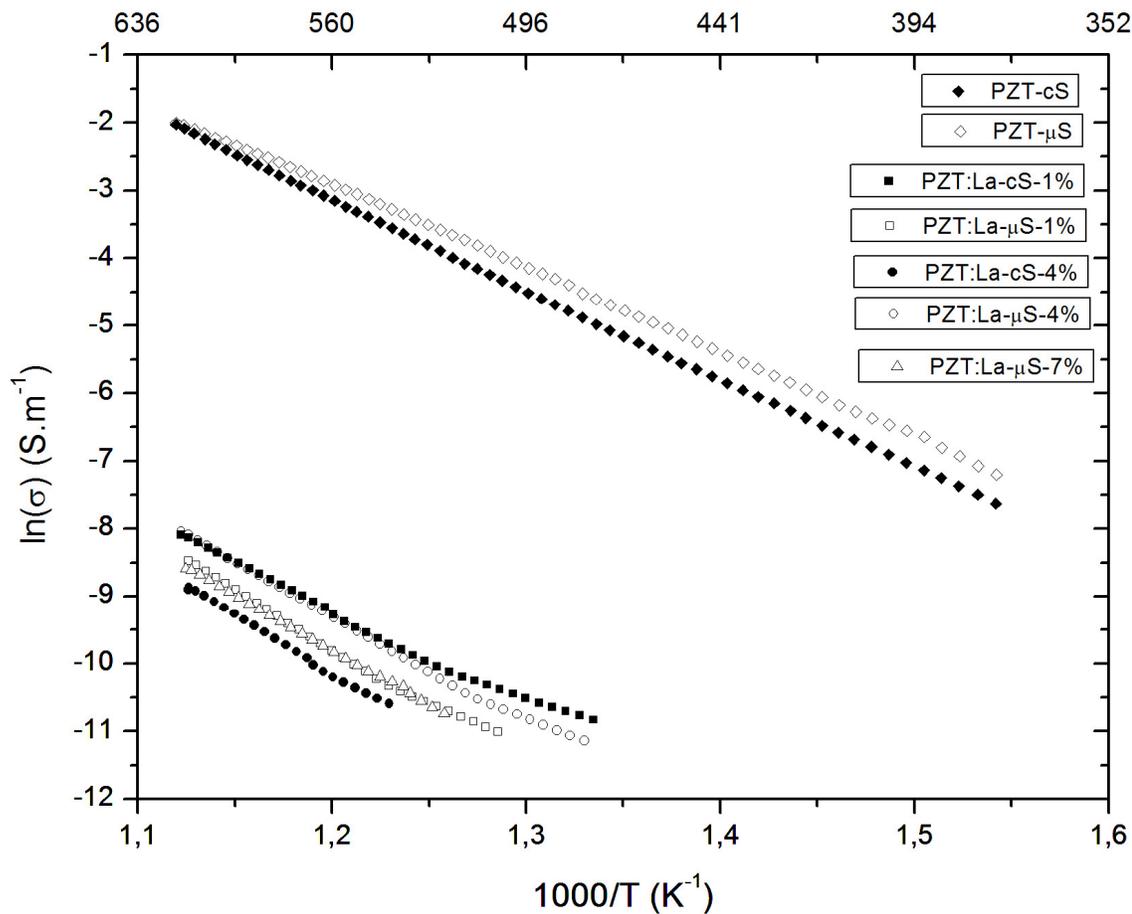
Fonte: autor

Como verificado na equação (4-4), para cada íon La<sup>3+</sup> inserido no lugar do Pb<sup>2+</sup>, uma carga positiva é gerada e vacâncias de chumbo são adicionados a rede cristalina do PZT. O íon La<sup>3+</sup> diminuindo os portadores de carga positivos na estrutura eletrônica (condução tipo p) e diminuindo as vacâncias de chumbo.

$$(a) \quad [La'_{(Pb)}] \approx n \quad (4-4)$$

Na Figura 40 são apresentadas as curvas de Arrhenius da cerâmica de PZT puro e da cerâmica de PZT:La<sup>3+</sup>, nas concentrações de 1%, 4% e 7% em em mol, com cS e μS, no ar. O íon La<sup>3+</sup> deve substituir os íons Pb<sup>2+</sup> na rede cristalina do PZT, devido à semelhança verificada entre o raio iônico do Pb e La. Sendo assim, vacâncias de Pb são criadas no balanceamento de cargas durante a reação de estado sólido e o La<sup>3+</sup> age como doador de elétrons na estrutura eletrônica, diminuindo a condutividade eletrônica do PZT (SLOUKA et al., 2016).

Figura 40: Gráfico de Arrhenius nas cerâmicas de PZT puro e dopadas com  $\text{La}^{3+}$  e sinterizadas em forno convencional (cS) e em forno de micro-ondas ( $\mu\text{S}$ ).



Fonte: Autor

As energias de ativação para a cerâmica de PZT puro e PZT:  $\text{La}^{3+}$  nas concentrações de 1%, 4% e 7% em mol, em cS e  $\mu\text{S}$ , no ar, são mostradas na Tabela 9. Para todas as cerâmicas dopadas, a energia de ativação foi maior que a cerâmica de PZT puro, desfavorecendo, portanto, a condução do tipo p, uma vez que existem menos cargas positivas devido às vacâncias de chumbo geradas no balanceamento das cargas no momento da síntese do PZT durante a calcinação (PDUNGSAP et al., 2005b).

Tabela 9: Energia de ativação (eV) das cerâmicas de PZT e PZT dopado com 1%, 4% e 7% de  $\text{La}^{3+}$ , sinterizadas em forno convencional (cS) e em forno de micro-ondas ( $\mu\text{S}$ ).

Condição de Sinterização	PZT	PZT-La		
		1% em mol	4% em mol	7% em mol
cS	1,14±0,03 eV	1,16±0,06 eV	1,49±0,04 eV	-
$\mu\text{S}$	1,06±0,04 eV	1,40±0,03 eV	1,33±0,03 eV	1,40±0,04 eV

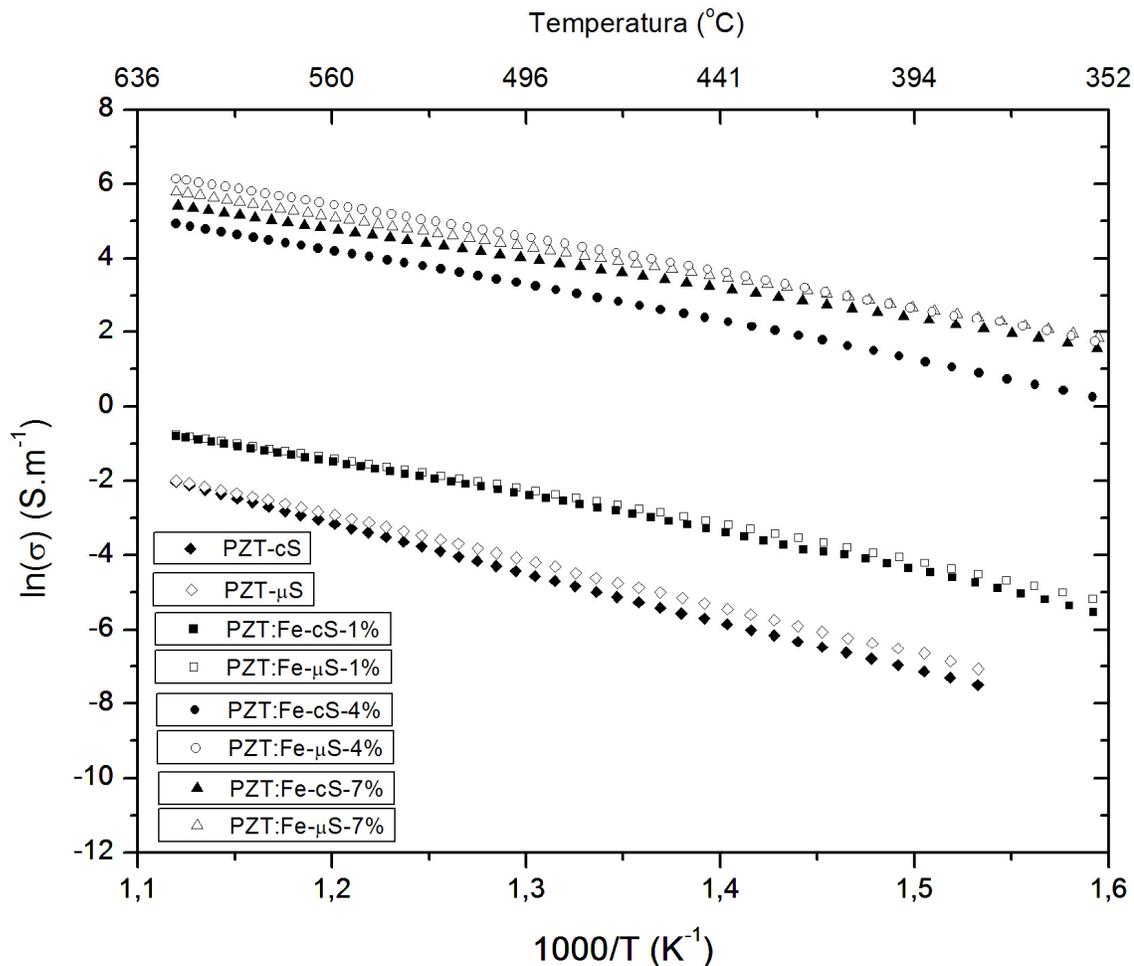
Fonte: autor

Na Figura 41 são apresentadas as curvas de Arrhenius da cerâmica de PZT puro e da cerâmica de PZT dopados com  $\text{Fe}^{3+}$ , nas concentrações de 1%, 4% e 7% em em mol, com cS e  $\mu\text{S}$ , no ar. O íon ferro ( $\text{Fe}^{3+}$ ) deve substituir os íons  $(\text{Zr},\text{Ti})^{4+}$  na rede cristalina do PZT, devido à semelhança verificada entre os raios iônicos do Fe, Ti e Zr. Sendo assim, vacâncias de oxigênio são criadas no balanceamento de cargas e o  $\text{Fe}^{3+}$  age como aceitador de elétrons na estrutura eletrônica. Seguindo a Tabela 2 e a notação de Kröger-Vink a compensação de cargas devido às reações de defeitos, pode ser escrito como segue:

$$\begin{aligned}
 \text{(a)} \quad & [\text{Fe}'_{(\text{Zr},\text{Ti})}] \approx p \\
 \text{(b)} \quad & [\text{Fe}'_{(\text{Zr},\text{Ti})}] \approx 2[\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}]
 \end{aligned}
 \tag{4-5}$$

A condutividade para todas as concentrações da cerâmica de PZT dopadas com  $\text{Fe}^{3+}$  foram maiores que o PZT puro. O valor de  $\sigma$  para a concentração de 1% em mol do íon  $\text{Fe}^{3+}$  foi menor do que nas concentrações de 4% e 7% em mol, mostrando que, foram criadas na rede cristalina do PZT mais portadores de carga positivos aumentando assim a condutividade (SLOUKA et al., 2016).

Figura 41: Gráfico de Arrhenius nas cerâmicas de PZT puro e dopadas com  $\text{Fe}^{3+}$  e sinterizadas em forno convencional (cS) e em forno de micro-ondas ( $\mu\text{S}$ ).



Fonte: Autor

As energias de ativação para a cerâmica de PZT puro e PZT:  $\text{Fe}^{3+}$  nas concentrações de 1%, 4% e 7% em em mol, em cS e  $\mu\text{S}$  são mostradas na Tabela 10. Para todas as cerâmicas dopadas, a energia de ativação foi menor que a cerâmica de PZT puro, favorecendo, portanto, a condução do tipo p. Novamente, a cerâmica com dopagem de 7% teve a menor energia de ativação.

Tabela 10: Energia de ativação (eV) das cerâmicas de PZT e PZT dopado com 1%, 4% e 7% de Fe<sup>3+</sup>, sinterizadas em forno convencional (cS) e em forno de micro-ondas (μS).

Condição de Sinterização	PZT	PZT-Fe		
		1% em mol	4% em mol	7% em mol
cS	1,14±0,03 eV	0,84±0,07 eV	0,85±0,06 eV	0,70±0,06 eV
μS	1,06±0,04 eV	0,80±0,08 eV	0,80±0,07 eV	0,71±0,06 eV

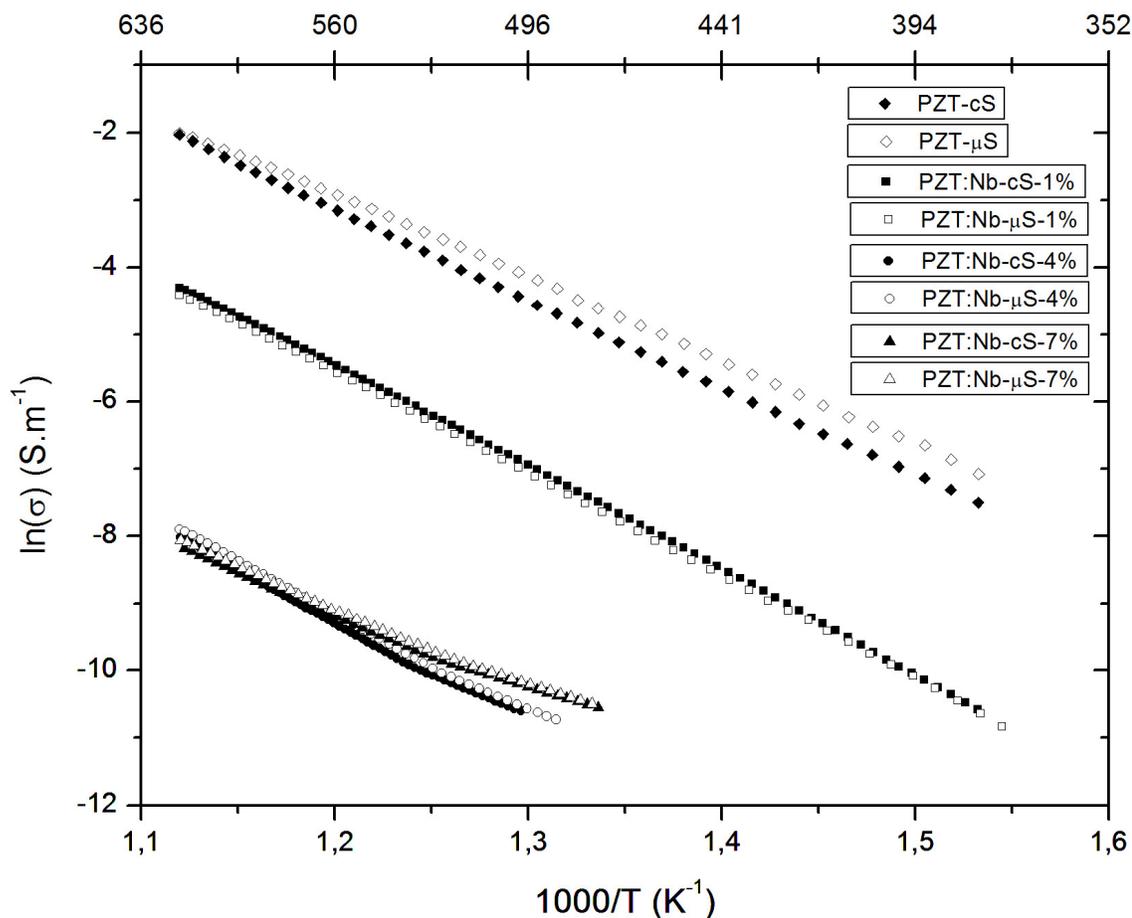
Fonte: autor

A Figura 42 mostra  $\sigma$  em função da temperatura para cerâmicas de PZT pura e PZT: Nb<sup>5+</sup>, nas concentrações de 1%, 4% e 7% em em mol, cS e μS no ar. A condutividade decresce com o aumento da concentração de íons Nb<sup>5+</sup>, já verificado em trabalho de Dih e Fulrath (DIH; FULRATH, 1978). Provavelmente está relacionado com fato do íon Nb<sup>5+</sup> substituir os íons (Ti,Zr)<sup>4+</sup> na rede do PZT, agindo como átomo doador, criando assim um defeito extrínseco como descrito na equação (4-6), utilizando a notação de Kröger-Vink e a Tabela 2 de defeitos.

$$[Nb_{(Zr,Ti)}^{\cdot}] \approx n \quad (4-6)$$

Na inserção do elétron devido ao íon doador na estrutura do PZT puro a neutralidade de carga é alcançada criando-se vacâncias de Pb e as cerâmicas continuam com uma condução do tipo p. Com a diminuição de portadores de carga positivo ocorre diminuição da condutividade conforme as concentrações de Nb<sup>5+</sup> é aumentada. Nas concentrações de 4% e 7% a estrutura cristalina do PZT alcançou seu limite de defeitos, pois, as duas concentrações apresentaram  $\sigma$  semelhantes entre si e também  $\sigma$  menores que 1% de Nb<sup>5+</sup>, que por sua vez, apresentou  $\sigma$  menor que as cerâmicas de PZT puro, independente se as pastilhas foram cS ou μS.

Figura 42: Gráfico de Arrhenius nas cerâmicas de PZT puro e dopadas com  $\text{Nb}^{5+}$  e sinterizadas em forno convencional (cS) e em forno de micro-ondas ( $\mu\text{S}$ ).



Fonte: Autor

A Tabela 11 mostra as energias de ativação calculadas através da equação de Arrhenius (equação (2-21)) das cerâmicas de PZT puro e PZT: $\text{Nb}^{5+}$  obtidas a partir do gráfico apresentado na Figura 42. Nas concentrações de  $\text{Nb}^{5+}$  1% e 4% em mol as energias de ativação foram maiores que o PZT puro, ao contrário, na concentração de 7% a energia de ativação foram menores, tanto para as cerâmicas cS como as  $\mu\text{S}$ .

Tabela 11: Energia de ativação (eV) das cerâmicas de PZT e PZT dopado com 1%, 4% e 7% de  $\text{Nb}^{5+}$ , sinterizadas em forno convencional (cS) e em forno de micro-ondas ( $\mu\text{S}$ ).

Condição de Sinterização	PZT	PZT: $\text{Nb}^{5+}$		
		1% em mol	4% em mol	7% em mol
cS	$1,14 \pm 0,03$ eV	$1,31 \pm 0,04$ eV	$1,30 \pm 0,06$ eV	$0,97 \pm 0,04$ eV
$\mu\text{S}$	$1,06 \pm 0,04$ eV	$1,30 \pm 0,05$ eV	$1,30 \pm 0,05$ eV	$1,01 \pm 0,06$ eV

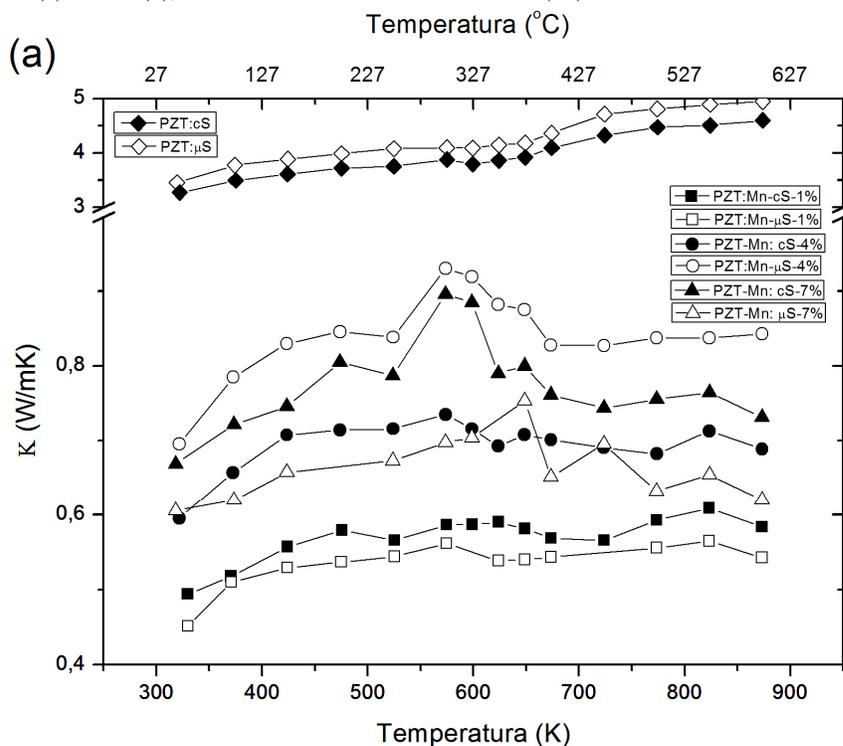
Fonte: autor

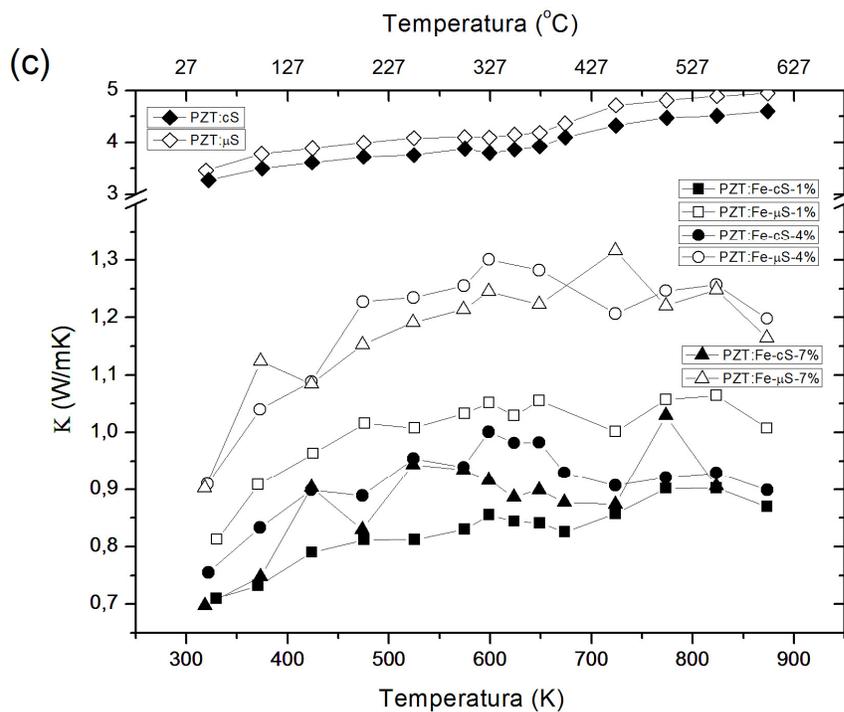
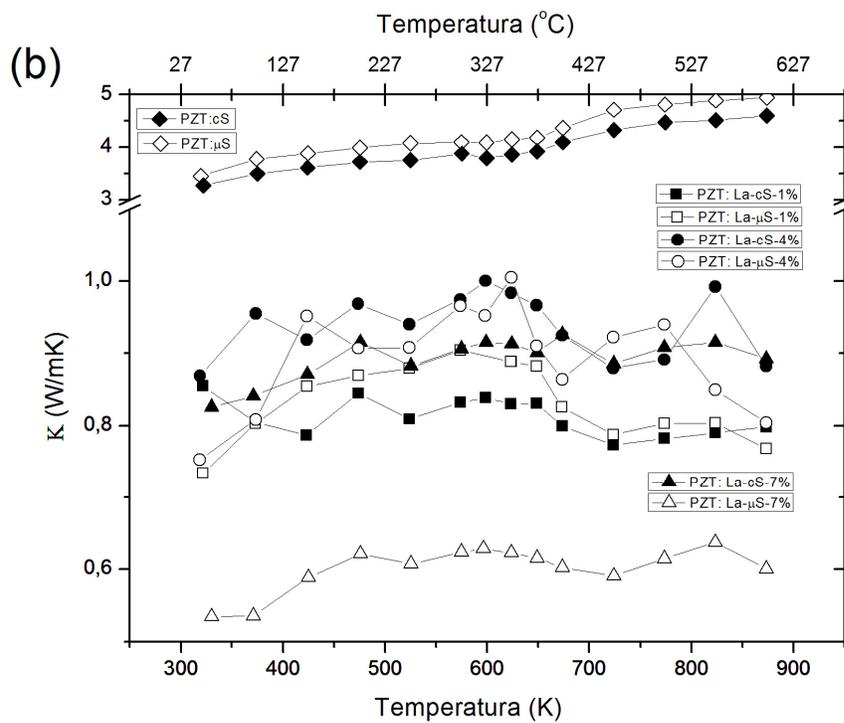
## 4.8. Condutividade Térmica

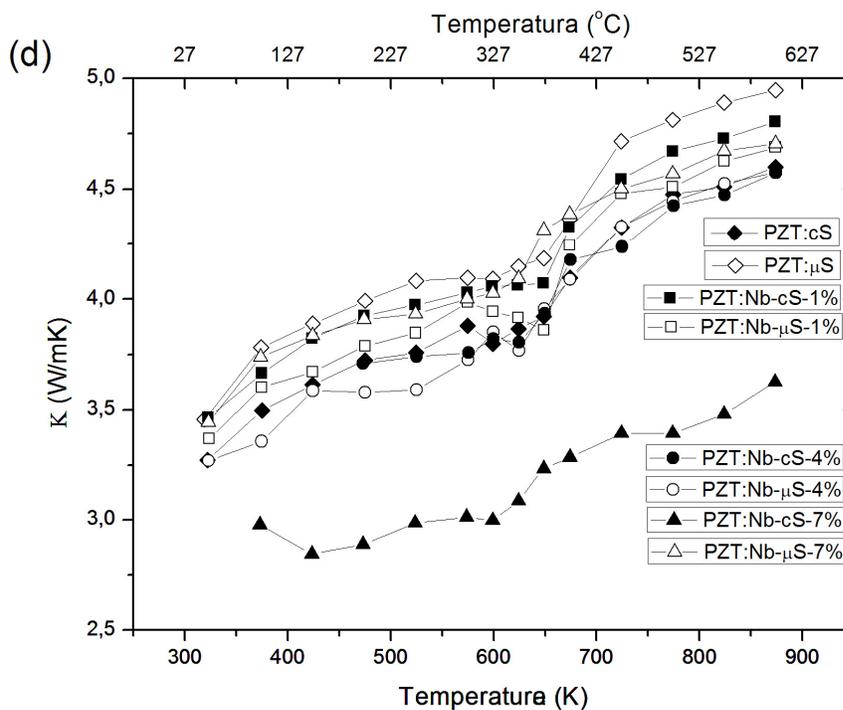
A Figura 43 mostra a condutividade térmica em função da temperatura para as cerâmicas de PZT cS e  $\mu$ S, dopadas com (a)  $\text{Mn}^{2+}$ , (b)  $\text{La}^{3+}$ , (c)  $\text{Fe}^{3+}$  e (d)  $\text{Nb}^{5+}$ . Os valores de condutividade térmica, com exceção das cerâmicas dopadas com  $\text{Nb}^{5+}$ , foram menores que a cerâmica de PZT puro, tanto amostras cS como para  $\mu$ S, e nos três casos os valores foram semelhantes, independente da fase paraelétrica ou ferroelétrica.

Medidas da condutividade térmica feitas por Ohta et al. (OHTA et al., 2005) no  $\text{SrTiO}_3$  mostra que a condutividade térmica é dominada pela condução da rede ( $K_{\text{rede}}$ ) e não pela condução eletrônica ( $K_e$ ), uma vez que, o número de portadores de cargas é muito pequeno. As inclusões dos defeitos devido às dopagens serviram como espalhadores de fônons, fazendo com que as medidas de condutividade térmica diminuíssem nos dopados em relação ao PZT puro, independente das suas concentrações (1% em mol, 4% em mol e 7% em mol).

Figura 43: Medidas da condutividade térmica total em pastilhas de PZT puro e PZT dopadas com  $\text{Mn}^{2+}$  (a),  $\text{La}^{3+}$  (b),  $\text{Fe}^{3+}$  (c) e  $\text{Nb}^{5+}$  (d), sinterizadas em forno convencional (cS) e em forno de micro-ondas ( $\mu$ S).





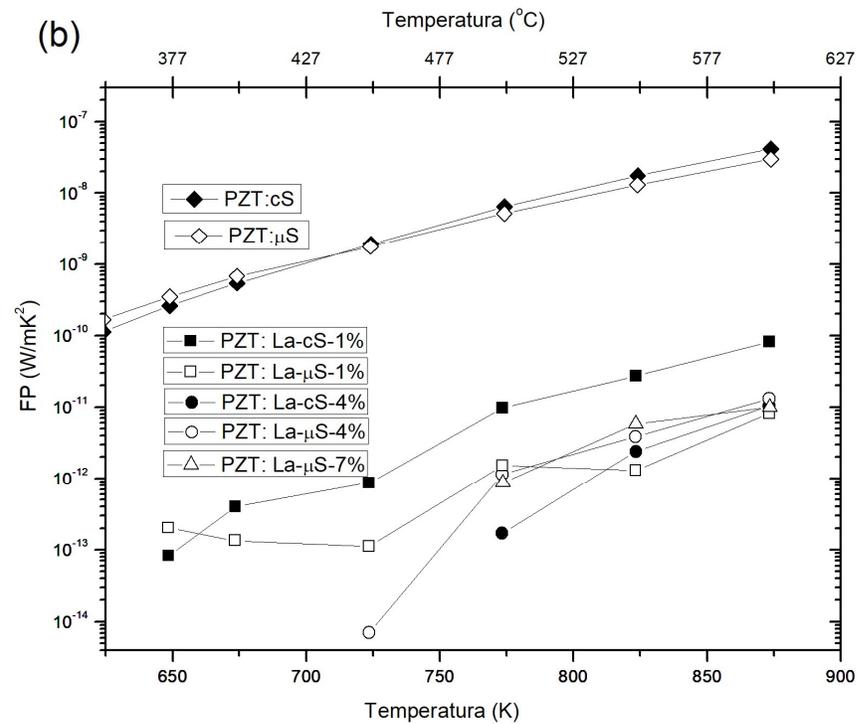
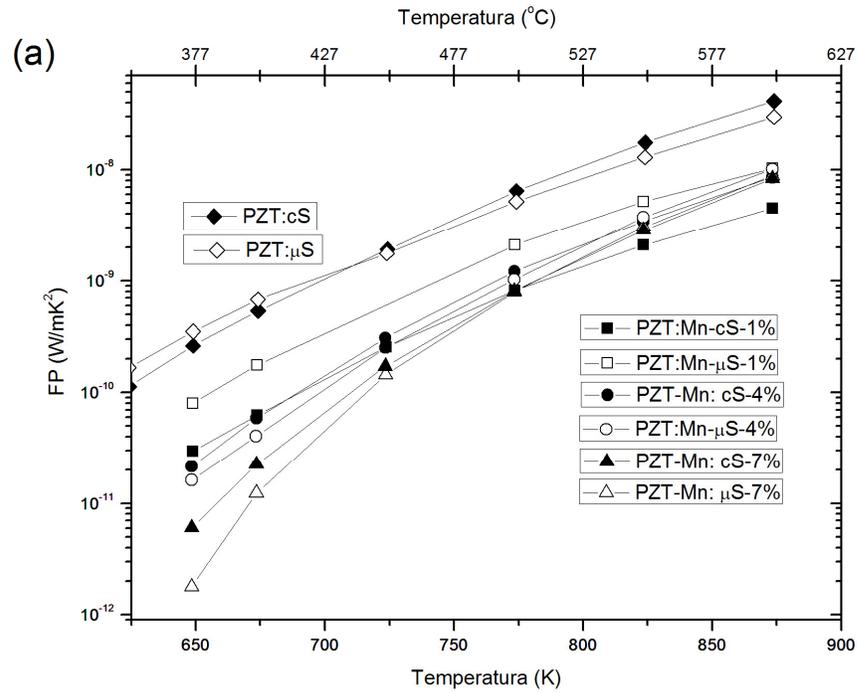


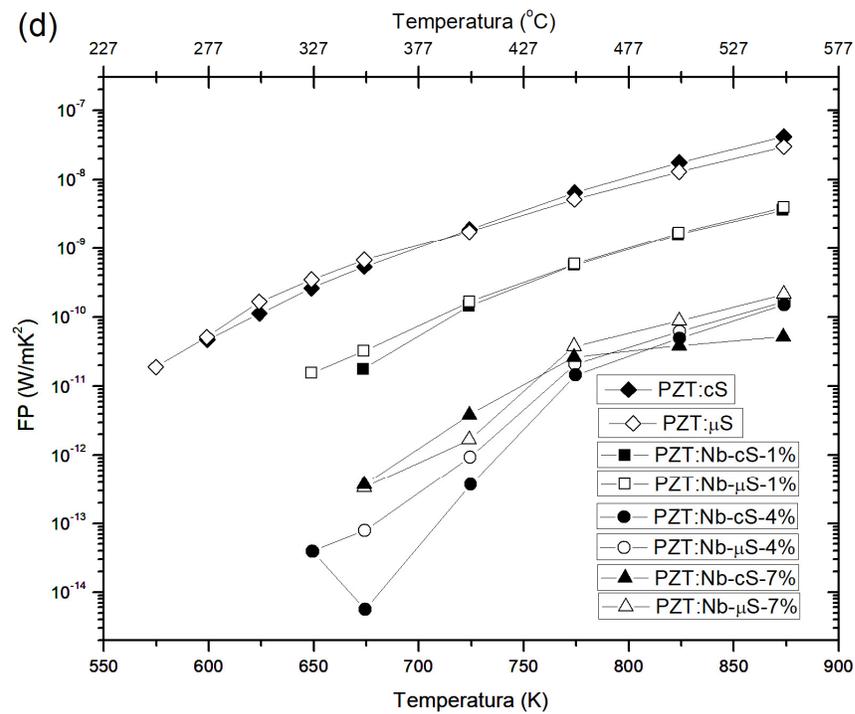
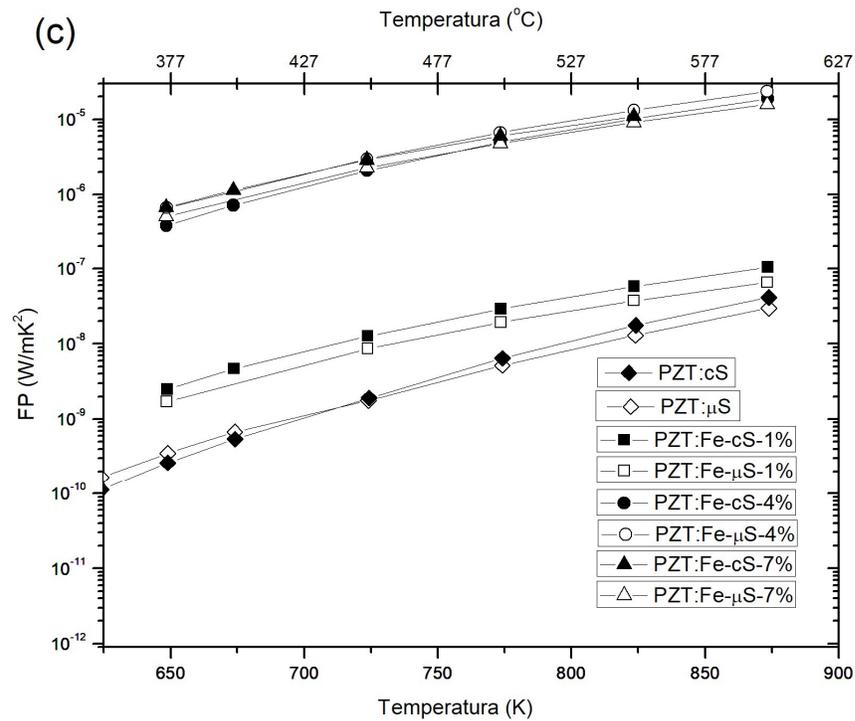
#### 4.9. Fator de Potência

A Figura 44 apresenta os resultados do fator de potência (FP) em função da temperatura para cerâmicas de PZT e de PZT dopadas com (a)  $Mn^{2+}$ , (b)  $La^{3+}$ , (c)  $Fe^{3+}$  e (d)  $Nb^{5+}$ , nas condições de sinterização cS e  $\mu$ S. Observa-se que para todos os casos o FP aumenta com o aumento da temperatura. Os valores de FP das cerâmicas dopadas resultaram em valores menores que aqueles obtidos para as cerâmicas de PZT puro, com exceção àquelas dopadas com  $Fe^{3+}$ , mostrando uma estrutura eletrônica favorável ao deslocamento de cargas eletrônicas na estrutura do PZT. Foi observado também que o aumento da dopagem, houve uma saturação nas cerâmicas dopadas com 4% e 7% em mol do íon  $Fe^{3+}$ .

Na concentração de portadores, ou nível de dopagem, onde o coeficiente Seebeck alcança valores máximos a condutividade elétrica é muito pequena, assim como na concentração de portadores onde a condutividade elétrica alcança um máximo o coeficiente Seebeck é pequeno. Em estudos teóricos com o SiGe os autores (WEI et al., 2014) sugerem que este comportamento contraditório pode ser maximizado através da adição de nanotubos, uma vez que, eles tem uma condutividade elétrica maior em relação ao material original e uma condutividade térmica menor, contribuindo com o aumento do FP e com a figura de mérito ZT.

Figura 44: Valores de fator de potência obtidos a partir de medidas efetuadas em pastilhas de PZT e PZT dopadas com  $Mn^{2+}$  (a),  $La^{3+}$  (b),  $Fe^{3+}$  (c) e  $Nb^{5+}$  (d) sinterizadas em forno convencional (cS) e em forno de micro-ondas ( $\mu S$ )





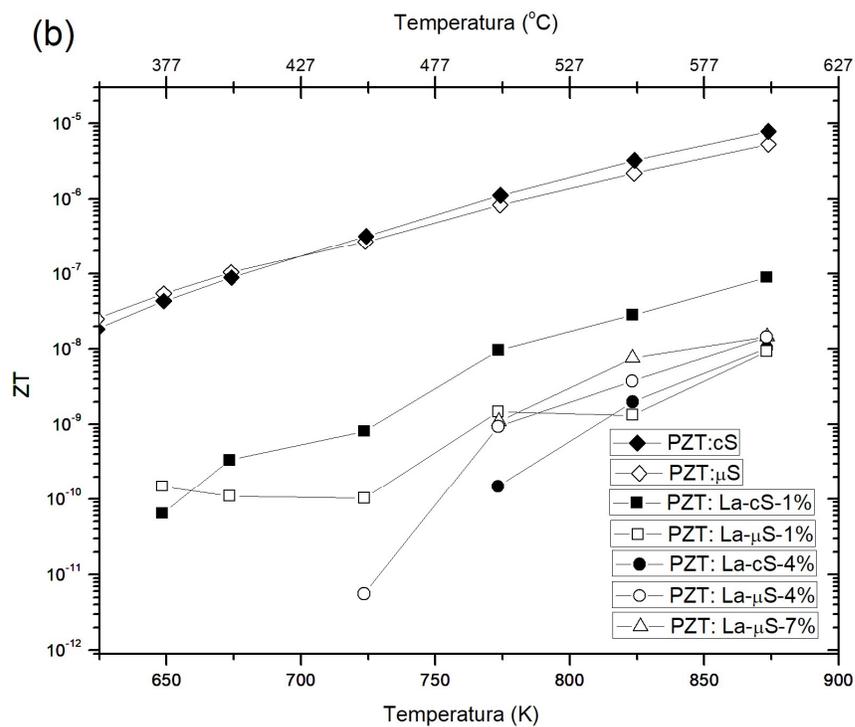
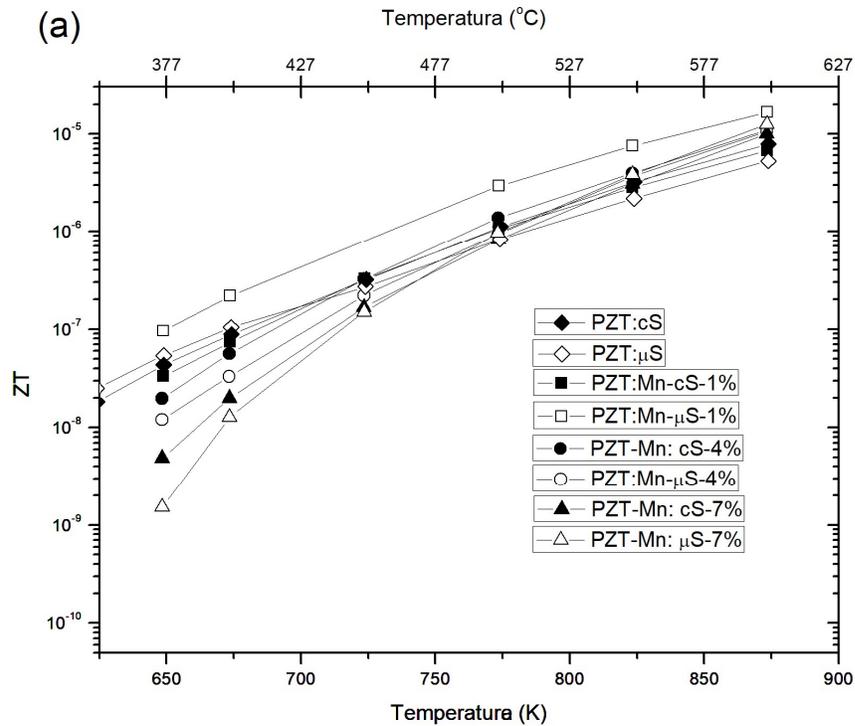
Fonte: Autor

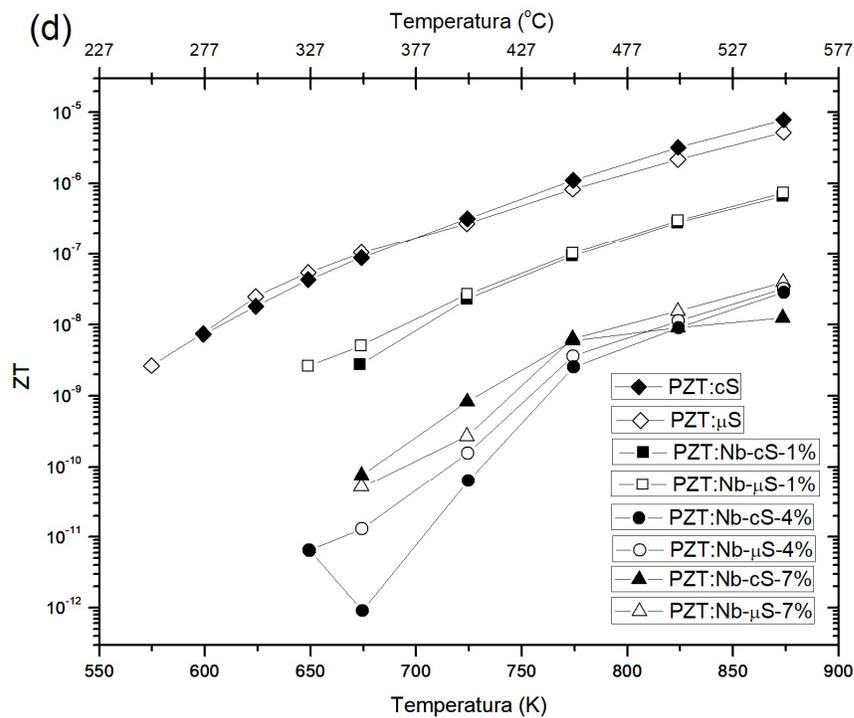
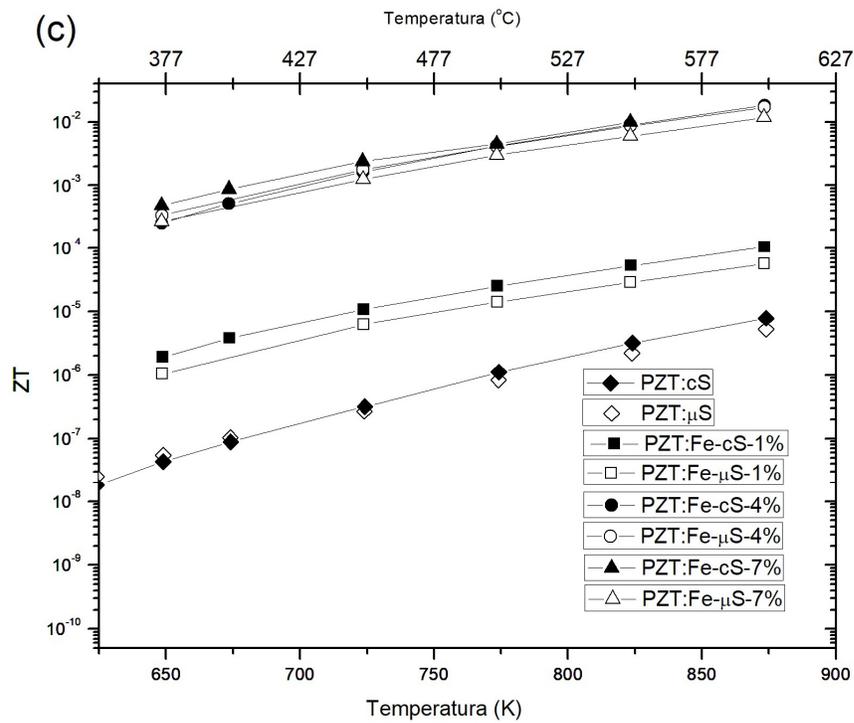
#### 4.10. Figura de mérito, ZT

O mais importante cálculo para avaliação da qualidade do material com relação à termoeletricidade é a Figura de Mérito ZT. A Figura 45 apresenta os valores de ZT em função da temperatura para cerâmicas de PZT dopadas com (a)  $\text{Mn}^{2+}$ , (b)  $\text{La}^{3+}$ , (c)  $\text{Fe}^{3+}$  e (d)  $\text{Nb}^{5+}$ , cS e  $\mu\text{S}$ , no ar. Nota-se que os valores de ZT aumentam com o aumento da temperatura. Os valores da Figura de Mérito ZT das cerâmicas dopadas resultaram em um valor menor que a cerâmica de PZT puro, com exceção do  $\text{Fe}^{3+}$ .

No caso das cerâmicas dopadas com  $\text{Fe}^{3+}$ , a estrutura eletrônica favorável ao conjunto de propriedades que define ZT, ou seja, a condutividade elétrica, a condutividade térmica e o coeficiente Seebeck, se mostrou maior em relação à cerâmica de PZT puro, observando-se uma saturação nos valores das cerâmicas dopadas com 4% e 7% em mol. Nas cerâmicas dopadas com  $\text{Mn}^{2+}$  a Figura de Mérito ZT se mostrou semelhante à cerâmica de PZT puro. Em termos de valores, a Figura de Mérito ZT para a dopagem de  $\text{Fe}^{3+}$  nas concentrações de 4% e 7% em mol apresentou resultados superiores em duas ordens de grandezas em relação à cerâmica de PZT puro.

Figura 45: Cálculo da Figura de Mérito (ZT) para as cerâmicas de PZT e de PZT dopadas com  $Mn^{2+}$  (a),  $La^{3+}$  (b),  $Fe^{3+}$  (c) e  $Nb^{5+}$  (d) sinterizadas em forno convencional (cS) e em micro-ondas ( $\mu S$ ).





Fonte: Autor.

Na dopagem do PZT pelo íon  $Mn^{2+}$  a provável alternância entre as diferentes valências com as diferentes concentrações de dopagem, fez favorecer ora FP ora K, resultando em uma figura de mérito ZT próximo do PZT puro. Na dopagem  $La^{3+}$  o FP foi o principal causador da diminuição de ZT, pela diminuição dos portadores de carga positiva. Na dopagem de  $Fe^{3+}$  o aumento de FP foi o principal fator que aumentou os valores de ZT acima do PZT puro. Na dopagem do  $Nb^{5+}$  a diminuição dos portadores de carga positiva fez cair FP e por consequência ZT resultou em um valor abaixo do PZT puro.

## 5. Conclusões

As medidas do ATD/ATG mostraram que tanto para o PZT puro quanto para o PZT dopados, a melhor temperatura de calcinação foi de 850 °C. Na dilatométrica, as temperaturas onde ocorreram a maior taxa de contração das pastilhas variaram conforme a dopagem e o tipo de íon dopante ( $Mn^{2+}$ ,  $La^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  e  $Nb^{5+}$ ). Para o PZT puro a temperatura de sinterização foi de 1182 °C, nas concentrações referentes ao íon de  $Fe^{2+}$  a temperatura de sinterização ficou abaixo de 1050 °C. Os dados obtidos da medida de difratometria revelaram a formação de fase do PZT, assim como, a formação de fase do PZT também para cada um dos íons dopantes, mostrando que houve a absorção deles pela rede do PZT. Ainda a partir dos espectros de Raios-X foi possível calcular a densidade para o PZT puro e para todos os íons dopantes em cada concentração (1%, 4% e 7% em mol). As imagens obtidas pelo MEV e os EDS's não revelaram fases exclusivamente relacionadas aos íons dopantes, confirmando a absorção deles pela rede cristalina do PZT.

As medidas de  $\sigma$  mostraram variações conforme os íons dopados em relação ao PZT puro. Para os íons doadores  $La^{3+}$  e  $Nb^{5+}$   $\sigma$  foi menor que o PZT puro em toda variação de temperatura, independente das concentrações (1%, 4% ou 7% em mol). Para os íons aceitadores, no caso do íon  $Fe^{3+}$ ,  $\sigma$  foi maior que o  $\sigma$  do PZT puro, em todas as temperaturas, independente das concentrações, e para o íon  $Mn^{2+}$ ,  $\sigma$  variou conforme a concentração, em 1% em mol  $\sigma$  foi menor, em 4% em mol  $\sigma$  foi igual e em 7% em mol  $\sigma$ , em todas as temperaturas foi maior quando comparados com o PZT puro. As medidas de  $K$  dos íons dopantes foram sempre menores que do PZT puro independente das concentrações e temperaturas, com exceção do íon  $Nb^{5+}$ , onde  $K$  medido foi semelhante ao PZT puro, independente das concentrações e temperaturas. As medidas de  $\alpha$  para o PZT puro foi apenas possível a partir da fase paraelétrica do PZT, ou seja, acima da temperatura de 375 °C, onde o fenômeno Seebeck ocorre, acontecendo o mesmo para as pastilhas feitas com os íons  $Mn^{2+}$ ,  $La^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  e  $Nb^{5+}$ , independente das concentrações 1%, 4% ou 7% em mol, limitando o PZT para uso como termoeletrico acima de sua temperatura de Curie (375 °C).

O método de sinterização (cS ou  $\mu$ S) não influenciou nas medidas termoeletricas das cerâmicas produzidas. Isto foi observado nas medidas de FP e ZT, comprovando que a utilização de forno micro-ondas para a produção de cerâmicas de PZT para aplicações termoeletricas é completamente viável.

Os valores calculados do FP para todos os íons dopantes foram menores que o PZT puro, independente das concentrações (1%, 4% e 7% em mol), com exceção do íon  $\text{Fe}^{3+}$ , onde o FP foi maior que o PZT puro em todas as concentrações e temperaturas. O cálculo do valor da ZT para os doadores  $\text{La}^{3+}$  e  $\text{Nb}^{5+}$  foram menores que o cálculo da Figura de Mérito (ZT) para o PZT puro, independente das concentrações (1%, 4% e 7% em mol) e temperaturas. O cálculo da ZT para o íon  $\text{Fe}^{3+}$  foi maior que a Figura de Mérito (ZT) para o PZT puro em todas as concentrações e temperaturas. No caso do íon dopante  $\text{Mn}^{2+}$ , a Figura de Mérito (ZT) foi calculado e resultou em um valor próximo do PZT puro, independente das concentrações. A dopagem foi uma maneira efetiva de mudar o desempenho termoelétrico do PZT, principalmente, pelo fato de aumentar ou diminuir os portadores de cargas eletrônicos. A dopagem do PZT com íons doadores ( $\text{La}^{3+}$  e  $\text{Nb}^{5+}$ ) mostrou medidas de Figura de Mérito (ZT) muito abaixo dos valores obtidos em relação ao PZT puro, em todas as temperaturas medidas. A dopagem do PZT com o íon aceitador  $\text{Mn}^{2+}$  mostrou medidas de Figura de Mérito (ZT) semelhantes ao PZT puro, já para a dopagem com íon  $\text{Fe}^{3+}$  a Figura de Mérito (ZT) se mostrou superior ao PZT puro em todas as temperaturas. O maior valor calculado, a partir das medidas de  $\alpha$ ,  $\sigma$  e  $K$ , da Figura de Mérito (ZT) foi da cerâmica de PZT dopada com 4% em mol do íon  $\text{Fe}^{3+}$ , com um valor de 0,018 na temperatura de 600 °C, valor abaixo do mais promissor óxido-metálico tipo p, o  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ , que alcançou valores de ZT entre 0,3 e 0,9.

## 6. Sugestão de trabalhos futuros

Neste trabalho, a dopagem do PZT com o íon  $\text{Fe}^{3+}$  mostrou resultados promissores na Figura de Mérito  $ZT$  em relação ao PZT puro, melhorando assim sua performance termoelétrica, sendo assim, uma investigação da co-dopagem de PZT com os íons  $\text{Mn}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  no sítio B e íons de  $\text{Na}^{1+}$  ou  $\text{K}^{1+}$  no sítio A da estrutura  $\text{ABO}_3$ , em diferentes concentrações, poderia ser investigado.

A termoeletricidade depende da condutividade elétrica, condutividade térmica e do coeficiente Seebeck, que por sua vez, atingem valores máximos da figura de mérito  $ZT$  quando os portadores de cargas eletrônicos atingem valores da ordem de  $10^{19}$  a  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , como mostrou teoricamente F. D. Rosi (ROSI, 2002), portanto, medidas de efeito Hall para quantificação dos portadores de carga seria fundamental.

## 7. Referências

- ABOTHU, I. R. et al. Processing of Pb ( $Zr_{0.52}Ti_{0.48}$ ) O<sub>3</sub> (PZT) ceramics from microwave and conventional hydrothermal powders. **Materials research bulletin**, [s. l.], v. 34, n. 9, p. 1411–1419, 1999. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0025540899001439>>. Acesso em: 11 mar. 2011.
- AGGARWAL, Leena et al. Direct evidence of strong local ferroelectric ordering in a thermoelectric semiconductor. **Applied Physics Letters**, [s. l.], v. 105, n. 11, 2014.
- ALTENKIRCH, Edmund. Elektrochemische Kälteerzeugung und reversible elektrische Heizung. **Physikalische Zeitschrift**, [s. l.], v. 12, n. 1, p. 920–924, 1911.
- AMIN, A.; NEWNHAM, R. E. E.; CROSS, L. E. E. Atom shifts, polarization levels, and curie temperatures in ferroelectric PbZrO<sub>3</sub>:PbTiO<sub>3</sub> solid solutions. **Materials Research Bulletin**, [s. l.], v. 15, n. 6, p. 721–728, 1980. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0025540880900045>>. Acesso em: 18 jul. 2016.
- BÉRARDAN, David et al. In<sub>2</sub> O<sub>3</sub>:Ge, a promising n-type thermoelectric oxide composite. **Solid State Communications**, [s. l.], v. 146, n. 1–2, p. 97–101, 2008.
- BOSSINK, Bart A. G. Demonstrating sustainable energy: A review based model of sustainable energy demonstration projects. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s. l.], v. 77, n. November 2016, p. 1349–1362, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.02.002>>
- BOUKAMP, Bernard A. et al. Ionic and electronic conductivity in lead-zirconate-titanate (PZT). **Solid State Ionics**, [s. l.], v. 170, n. 3–4, p. 239–254, 2004.
- BOYLE, Timothy J. et al. Lanthanide series doping effects in lead zirconate titanate (PLnZT) thin films. **Journal of Materials Research**, New York, USA, v. 17, n. 4, p. 871–878, 2011. Disponível em: <<https://www.cambridge.org/core/article/lanthanide-series-doping-effects-in-lead-zirconate-titanate-plnzt-thin-films/20F66A971015EC504379E24905C002A3>>
- BULUSU, A.; WALKER, D. G. Review of electronic transport models for thermoelectric materials. **Superlattices and Microstructures**, [s. l.], v. 44, n. 1, p. 1–36, 2008.
- CAI, K. F. et al. The effect of titanium diboride addition on the thermoelectric properties of ??-FeSi<sub>2</sub> semiconductors. **Solid State Communications**, [s. l.], v. 131, n. 5, p. 325–329, 2004.
- CAO, W.; CROSS, Le. Theoretical model for the morphotropic phase boundary in lead zirconate-lead titanate solid solution. **Physical review. B, Condensed matter**, [s. l.], v. 47, n. 9, p. 4825–4830, 1993. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/10006638>>
- CHANDRATREYA, S. S.; FULRATH, R. M.; PASK, J. A. Reaction Mechanisms in the Formation of PZT Solid Solutions. **Journal of the American Ceramic Society**, [s. l.], v. 64, n. July 1977, p. 422–425, 1981.
- CHILD, Michael et al. Sustainability guardrails for energy scenarios of the global energy transition. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s. l.], v. 91, n. April, p. 321–334, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.079>>

- DANG, Feng et al. A new effect of ultrasonication on the formation of BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles. **Ultrasonics Sonochemistry Short Communication**, [s. l.], v. 17, p. 310–314, 2010.
- DIH, J. J.; FULRATH, R. M. Electrical Conductivity in Lead Titanate Ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, [s. l.], v. 61, n. 9–10, p. 448–451, 1978.
- DMITRIEV, Aleksei V; ZVYAGIN, Igor P. Current trends in the physics of thermoelectric materials. **Physics-USpekhi**, [s. l.], v. 53, n. 8, p. 789–803, 2010. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/1063-7869/53/i=8/a=R02?key=crossref.18999d1127faaf1840d57041c81a2f92>>. Acesso em: 9 ago. 2016.
- EICHEL, Rüdiger A. Defect structure of oxide ferroelectrics-valence state, site of incorporation, mechanisms of charge compensation and internal bias fields : Invited review for J. Electroceram. **Journal of Electroceramics**, [s. l.], v. 19, n. 1, p. 9–21, 2007.
- FUJITA, Kenjiro; MOCHIDA, Tadashi; NAKAMURA, Kazuo. High-Temperature Thermoelectric Properties of Na<sub>x</sub> CoO<sub>2-δ</sub> Single Crystals. **Japanese Journal of Applied Physics**, [s. l.], v. 40, n. Part 1, No. 7, p. 4644–4647, 2001. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/1347-4065/40/4644>>. Acesso em: 20 set. 2016.
- GAO, Xing et al. Rational design of high-efficiency thermoelectric materials with low band gap conductive polymers. In: COMPUTATIONAL MATERIALS SCIENCE 2006, **Anais...** [s.l: s.n.]
- GEETIKA; UMARJI, A. M. The influence of Zr/Ti content on the morphotropic phase boundary in the PZT-PZN system. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, [s. l.], v. 167, n. 3, p. 171–176, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.mseb.2010.01.060>>
- GILMORE, Nicholas; TIMCHENKO, Victoria; MENICTAS, Chris. Microchannel cooling of concentrator photovoltaics: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s. l.], v. 90, n. September 2017, p. 1041–1059, 2018.
- GOLDSCHMIDT, V. M. Die Gesetze der Krystallochemie. **Naturwissenschaften**, [s. l.], v. 14, p. 477, 1926.
- GOLDSMID, H. J. **Applications of thermoelectricity**. London; New York: Methuen; Wiley, 1960.
- GOLDSMID, H. J. **Introduction to Thermoelectricity**. [s.l: s.n.].
- GOLDSMID, H. Julian. **Introduction to Thermoelectricity**. [s.l: s.n.]. v. 121 Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/978-3-662-49256-7>>
- GOLDSTEIN, A.; KRAVCHIK, M. Sintering of PZT powders in MW furnace at 2.45GHz. **Journal of the European Ceramic Society**, [s. l.], v. 19, p. 989–992, 1999.
- GONC, A. P. et al. Journal of Solid State Chemistry Semiconducting glasses : A new class of thermoelectric materials ? **Journal of Solid State Chemistry**, [s. l.], v. 193, p. 26–30, 2012.
- HAMID ELSHEIKH, Mohamed et al. A review on thermoelectric renewable energy: Principle parameters that affect their performance. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s. l.], v. 30, p. 337–355, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2013.10.027>>
- HÄRDTL, K. H.; RAU, H. PbO vapour pressure in the Pb(Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> system. **Solid State Communications**, [s. l.], v. 7, n. 1, p. 41–45, 1969. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0038109869906887>>

HARMAN, T. C. et al. Quantum Dot Superlattice Thermoelectric Materials and Devices. **Science**, [s. l.], v. 297, n. 5590, p. 2229–2232, 2002. Disponível em: <<http://science.sciencemag.org/content/297/5590/2229.abstract>>

HIREMATH, B. V.; KINGON, ANGUS I.; BIGGERS, JAMES V. Reaction Sequence in the Formation of Lead Zirconate-Lead Titanate Solid Solution: Role of Raw Materials. **Journal of the American Ceramic Society**, [s. l.], v. 66, n. 11, p. 790–793, 1983. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1151-2916.1983.tb10564.x/abstract>>. Acesso em: 18 jul. 2016.

HOCHBAUM, Allon I. et al. Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires. **Nature**, [s. l.], v. 451, n. 7175, p. 163–167, 2008. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/nature06381>>

IKEDA, Takuro. Fundamentals of Piezoelectricity. **Zeitschrift für Kristallographie**, [s. l.], v. 199, n. 1–2, p. 158–158, 1990. Disponível em: <<http://www.degruyter.com/doi/10.1524/zkri.1992.199.1-2.158>>

JOHNSON, Stephen; LIVELY, Kelly; LEE, Young H. Radioisotope Power Systems: Considerations for use of Dynamic versus Static Conversion Technologies for NASA Missions. [s. l.], n. June, p. 1–9, 2018.

JOOD, P. et al. Al-doped zinc oxide nanocomposites with enhanced thermoelectric properties. **Nano Lett**, [s. l.], v. 11, n. 10, p. 4337–4342, 2011. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21910447> <<http://pubs.acs.org/doi/pdfplus/10.1021/nl202439h>>

JOSHI, Giri et al. Enhanced Thermoelectric Figure-of-Merit in Nanostructured p-type Silicon Germanium Bulk Alloys. **Nano Letters**, [s. l.], v. 8, n. 12, p. 4670–4674, 2008. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/nl8026795>>

KAKEGAWA, K. et al. A compositional fluctuation and properties of Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub>. **Solid State Communications**, [s. l.], v. 24, n. 11, p. 769–772, 1977.

KAMIYA, Toshio et al. Effects of Manganese Addition on Piezoelectric Properties of Pb(Zr<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub>. **Japanese Journal of Applied Physics**, [s. l.], v. 31, n. Part 1, No. 9B, p. 3058–3060, 1992. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/1347-4065/31/3058>>

KINGON, ANGUS I., BRIAN CLARK, J. Sintering of PZT Ceramics: I, Atmosphere Control. **Journal of American Ceramic Society**, [s. l.], p. 253–256, 1983.

KRIBAA, Oum Keltoum; BOUTARFAIA, Ahmed. The Study of Reaction Sequences for Formation of Solid Solution of Ceramic Material: Pb<sub>1-2x</sub>Sm<sub>x</sub>Nd<sub>x</sub>[(Zr<sub>0,55</sub>Ti<sub>0,45</sub>)<sub>1-0,02,0,01</sub>(Y<sub>2/3</sub>,Mo<sub>1/3</sub>),0,01 (Y<sub>2/3</sub>,Ni<sub><sub>1</sub>>)]. **Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering**, [s. l.], v. 01, n. 05, p. 217–221, 2013. Disponível em: <<http://www.scirp.org/journal/PaperInformation.aspx?PaperID=36683&#abstract>>. Acesso em: 18 jul. 2016.

KRÖGER, F. A.; VINK, H. J. Relations between the Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids. **Solid State Physics - Advances in Research and Applications**, [s. l.], v. 3, n. C, p. 307–435, 1956.

KÜHNLEIN, Tobias et al. Microstructure development of PZT ceramics by doping with small amounts of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Journal of the American Ceramic Society**, [s. l.], v. 97, n. 5, p. 1638–1644, 2014.

KUWATA, Jun; UCHINO, Kenji; NOMURA, Shoichiro. Dielectric and Piezoelectric

- Properties of  $0.91\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - 0.09\text{PbTiO}_3$  Single Crystals. **Japanese Journal of Applied Physics**, [s. l.], v. 21, n. Part 1, No. 9, p. 1298–1302, 1982. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/1347-4065/21/1298>>. Acesso em: 18 jul. 2016.
- LAMBECK, P. V.; JONKER, G. H. The nature of domain stabilization in ferroelectric perovskites. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, [s. l.], v. 47, n. 5, p. 453–461, 1986.
- LAN, Jinle et al. High-temperature thermoelectric behaviors of fine-grained Gd-doped  $\text{CaMnO}_3$  ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, [s. l.], v. 93, n. 8, p. 2121–2124, 2010.
- LAN, Jin Le et al. Enhanced thermoelectric properties of Pb-doped  $\text{BiCuSeO}$  ceramics. **Advanced Materials**, [s. l.], v. 25, n. 36, p. 5086–5090, 2013.
- LEE, Soonil et al. Ferroelectric-thermoelectricity and Mott transition of ferroelectric oxides with high electronic conductivity. **Journal of the European Ceramic Society**, [s. l.], v. 32, n. 16, p. 3971–3988, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.06.007>>
- MA, Yi et al. Enhanced Thermoelectric Figure-of-Merit in p-Type Nanostructured Bismuth Antimony Tellurium Alloys Made from Elemental Chunks. **Nano Letters**, [s. l.], v. 8, n. 8, p. 2580–2584, 2008. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/nl8009928>>
- MATSUO, YOSHIHIRO; SASAKI, HIROMU. Formation of Lead Zirconate-Lead Titanate Solid Solutions. **Journal of the American Ceramic Society**, [s. l.], v. 48, n. 6, p. 289–291, 1965. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1151-2916.1965.tb14743.x/abstract>>. Acesso em: 18 jul. 2016.
- MENEGAZZO, Bruno Acacio; EIRAS, Jose Antonio. Preparation of Coprecipitated Ferroelectric Ceramic Powders by Two-Stage Calcination. **Journal of the American Ceramic Society**, [s. l.], v. 76, n. 11, p. 2734–2736, 1993. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1151-2916.1993.tb04009.x/abstract>>. Acesso em: 18 jul. 2016.
- MIRZAEI, Ali; BONYANI, Maryam; TORKIAN, Shahab. **Effect of Nb doping on sintering and dielectric properties of PZT ceramics**. [s.l: s.n.]. v. 10
- MORRIS, J. W. Chapter 4 : Defects in Crystals. **Materials Science**, [s. l.], p. 76–107, 2007.
- MOULSON, A. J.; HERBERT, J. M. **Electroceramics: Materials, Properties, Applications, 2nd Edition**. [s.l: s.n.].
- MURR, Lawrence E. Handbook of materials structures, properties, processing and performance. **Handbook of Materials Structures, Properties, Processing and Performance**, [s. l.], v. D, p. 1–1152, 2015.
- NAG, Abanti; SHUBHA, V. Oxide thermoelectric materials: A structure-property relationship. **Journal of Electronic Materials**, [s. l.], v. 43, n. 4, p. 962–977, 2014.
- NEPPIRAS, E. A. **Piezoelectric ceramics 1971: B. Jaffe, W. R. Cook Jr and H. Jaffe. London and New York: Academic Press. 317 pp., £5.50** **Journal of Sound and Vibration**, 1972.
- NOLAS, G. S.; MORELLI, D. T.; TRITT, Terry M. SKUTTERUDITES: A Phonon-Glass-Electron Crystal Approach to Advanced Thermoelectric Energy Conversion Applications. **Annual Review of Materials Science**, [s. l.], v. 29, n. 1, p. 89–116, 1999. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1146/annurev.matsci.29.1.89>>

- NOWOTNY, Janusz et al. Towards global sustainability: Education on environmentally clean energy technologies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s. l.], v. 81, n. June 2016, p. 2541–2551, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.06.060>>
- OHTA, H.; SUGIURA, K.; KOUMOTO, K. Recent progress in oxide thermoelectric materials: P-type  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  and n-Type  $\text{SrTiO}_3$ . **Inorganic Chemistry**, [s. l.], v. 47, n. 19, p. 1541–1545, 2008.
- OHTA, Shingo et al. High-temperature carrier transport and thermoelectric properties of heavily La- Or Nb-doped  $\text{SrTiO}_3$  single crystals. **Journal of Applied Physics**, [s. l.], v. 97, n. 3, 2005.
- OKUDA, T. et al. Large thermoelectric response of metallic perovskites:  $\text{Sr}_{1-x}\text{LaxTiO}_3$  (0~x~0.1). **Physical Review B**, [s. l.], v. 63, n. 11, p. 3–6, 2001.
- OUYANG, Zhongliang; LI, Dawen. Design of segmented high-performance thermoelectric generators with cost in consideration. **Applied Energy**, [s. l.], v. 221, n. December 2017, p. 112–121, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.03.106>>
- PARASHAR, S. K. S.; CHOUDHARY, R. N. P.; MURTY, B. S. Electrical properties of Gd-doped PZT nanoceramic synthesized by high-energy ball milling. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, [s. l.], v. 110, n. 1, p. 58–63, 2004.
- PATIL, Dipak S.; ARAKERIMATH, Rachayya R.; WALKE, Pramod V. Thermoelectric materials and heat exchangers for power generation – A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s. l.], v. 95, n. October 2017, p. 1–22, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.07.003>>
- PDUNGSAP, L. et al. Effects of  $\text{Gd}^{3+}$  doping on structural and dielectric properties of PZT (Zr:Ti = 52:48) piezoceramics. **European Physical Journal B**, [s. l.], v. 48, n. 3, p. 367–372, 2005. a. Disponível em: <[stacks.iop.org/JPhysCM/14/5195](http://stacks.iop.org/JPhysCM/14/5195)>
- PDUNGSAP, Laddawan et al. Optimized conditions for fabrication of La-dopant in PZT ceramics. **Sensors and Actuators, A: Physical**, [s. l.], v. 122, n. 2, p. 250–256, 2005. b.
- PEREIRA GONÇALVES, António et al. Conducting glasses as new potential thermoelectric materials: the Cu–Ge–Te case. **Journal of Materials Chemistry**, [s. l.], v. 20, n. 8, p. 1516, 2010. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=B908579C>>
- PEREIRA, M.; PEIXOTO, A. G.; GOMES, M. J. M. Effect of Nb doping on the microstructural and electrical properties of the PZT ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, [s. l.], v. 21, n. 10–11, p. 1353–1356, 2001.
- PÉREZ, J. A. et al. Microstructural design of PZT ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, [s. l.], v. 25, n. 12 SPEC. ISS., p. 2207–2210, 2005.
- POOLE, Charles P. **Encyclopedic dictionary of condensed matter physics: Volume 1 A-M**. [s.l: s.n.].
- PRISEDSKY, V. V.; SHISHKOVSKY, V. I.; KLIMOV, V. V. High-temperature electrical conductivity and point defects in lead zirconate-titanate. **Ferroelectrics**, [s. l.], v. 17, n. 1, p. 465–468, 1977. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00150197808236768>>
- RAI, Radheshyam; MISHRA, Sikha; SINGH, N. K. Effect of Fe and Mn doping at B-site of PLZT ceramics on dielectric properties. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 487, n. 1–2, p. 494–498, 2009.

- RAYMOND, M. V.; SMYTH, D. M. Defects and charge transport in perovskite ferroelectrics. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, [s. l.], v. 57, n. 10, p. 1507–1511, 1996.
- ROSI, F. D. Thermoelectricity and thermoelectric power generation. **Solid-State Electronics**, [s. l.], v. 11, n. 9, p. 833–868, 2002.
- SAHU, Niranjana; PANIGRAHI, S. Rietveld analysis, dielectric and impedance behaviour of Mn<sup>3+</sup>/Fe<sup>3+</sup> ion modified Pb(Zr<sub>0.65</sub>Ti<sub>0.35</sub>)O<sub>3</sub> perovskite. **Bulletin of Materials Science**, [s. l.], v. 36, n. 4, p. 699–708, 2013.
- SAWAGUCHI, Etsuro. Ferroelectricity versus Antiferroelectricity in the Solid Solutions of PbZrO<sub>3</sub> and PbTiO<sub>3</sub>. **Journal of the Physical Society of Japan**, [s. l.], v. 8, n. 5, p. 615–629, 1953. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1143/JPSJ.8.615>>
- SCHWARTZ, Robert W. et al. Sol-gel processing of PZT thin films: A review of the state-of-the-art and process optimization strategies. **Integrated Ferroelectrics**, [s. l.], v. 7, n. 1–4, p. 259–277, 1995. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1080/10584589508220238>>
- SETTER, N. et al. **Ferroelectric thin films: Review of materials, properties, and applications**. **Journal of Applied Physics**, 2006.
- SHARMA, Pramod K. et al. Dielectric and piezoelectric properties of microwave sintered PZT. **Smart Materials and Structures**, [s. l.], v. 10, n. 5, p. 878–883, 2001.
- SHIN, Woosuck; MURAYAMA, Norimitsu. Li-Doped Nickel Oxide as a Thermoelectric Material. **Japanese Journal of Applied Physics**, [s. l.], v. 38, n. Part 2, No. 11B, p. L1336–L1338, 1999. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/1347-4065/38/L1336>>. Acesso em: 21 set. 2016.
- SLOUKA, Christoph et al. The effect of acceptor and donor doping on oxygen vacancy concentrations in lead zirconate titanate (PZT). **Materials**, [s. l.], v. 9, n. 11, 2016.
- SNYDER, G. Jeffrey; TOBERER, Eric S. Complex thermoelectric materials. **Nature materials**, [s. l.], v. 7, n. 2, p. 105–114, 2008.
- Standard X-ray Diffraction Powder Patterns. **Natl. Bur. Stand. (U.S.)**, [s. l.], v. Circ. 539, n. 5, p. 39, 1955.
- SU, B.; BUTTON, T. W.; PONTON, C. B. Control of the particle size and morphology of hydrothermally synthesised lead zirconate titanate powders. **Journal of Materials Science**, [s. l.], v. 39, n. 21, p. 6439–6447, 2004. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1023/B:JMSC.0000044881.35754.ea>>
- SUN, Enwei et al. Influence of manganese doping to the full tensor properties of 0.24Pb(In<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>-0.47Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-0.29PbTiO<sub>3</sub> single crystals. **Journal of Applied Physics**, [s. l.], v. 113, n. 7, p. 0–4, 2013.
- TERASAKI, I.; SASAGO, Y.; UCHINOKURA, K. Large thermoelectric power in NaCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> single crystals. **Phys. Rev. B**, [s. l.], v. 56, n. 20, p. R12685–R12687, 1997. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.56.R12685>>
- VARGAS, R. A. et al. Síntese e caracterização dos pós de Nd<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> e La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Co<sub>1-y</sub>Fe<sub>y</sub>O<sub>3</sub>. **Matéria (Rio de Janeiro)**, [s. l.], v. 12, n. 1, p. 8–21, 2007. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1517-70762007000100003&lng=en&nrm=iso&tlng=pt](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1517-70762007000100003&lng=en&nrm=iso&tlng=pt)>. Acesso em: 18 jul. 2016.
- VENKATA RAMANA, M. et al. Investigation and characterization of Pb(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub> nanocrystalline ferroelectric ceramics: By conventional and microwave sintering methods.

**Materials Chemistry and Physics**, [s. l.], v. 126, n. 1–2, p. 295–300, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.11.023>>

VENKATASUBRAMANIAN, Rama et al. Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit. **Nature**, [s. l.], v. 413, n. 6856, p. 597–602, 2001. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/35098012>>

VINING, Cronin B. et al. Thermoelectric properties of pressure-sintered  $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$  thermoelectric alloys. **Journal of Applied Physics**, [s. l.], v. 69, n. 8, p. 4333–4340, 1991.

VOLPYAS, V. A. et al. Efficiency of thermoelectric conversion in ferroelectric film capacitive structures. **Technical Physics**, [s. l.], v. 57, n. 6, p. 792–796, 2012.

WAN, Chunlei et al. Low-thermal-conductivity  $(\text{MS})_{1+x}(\text{TiS}_2)_2$  (M = Pb, Bi, Sn) misfit layer compounds for bulk thermoelectric materials. **Materials**, [s. l.], v. 3, n. 4, p. 2606–2617, 2010. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=B908579C>>

WEI, J. et al. Theoretical study of the thermoelectric properties of SiGe nanotubes. **RSC Advances**, [s. l.], v. 4, n. 1, p. 53037–53043, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C4RA07320G>>

WILLIAM D. CALLISTER, Jr. **Materials Science**. [s.l: s.n.].

YAN, Jiabin et al. Review of Micro Thermoelectric Generator. **Journal of Microelectromechanical Systems**, [s. l.], v. 27, n. 1, p. 1–18, 2018.

YATIM, Nadhrah Md et al. A review of ZT measurement for bulk thermoelectric material. **AIP Conference Proceedings**, [s. l.], v. 1972, n. June, 2018.

ZEVALKINK, Alex et al. A practical field guide to thermoelectrics: Fundamentals, synthesis, and characterization. **Applied Physics Reviews**, [s. l.], v. 5, n. 2, 2018.

ZIDE, J. M. O. et al. Demonstration of electron filtering to increase the Seebeck coefficient in  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}/\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.28}\text{Al}_{0.19}\text{As}$  superlattices. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, [s. l.], v. 74, n. 20, p. 1–5, 2006.