DESEMPENHO TERMODINÂMICO DE ÓXIDOS PEROVSKITAS DE ALTA ENTROPIA (HEPOs) NO GERENCIAMENTO TÉRMICO DE MICROELETRÔNICA

Pedro Dias Ananias Costa Neto[1], Felipe Santos da Silva Flores Lopes[2]
Paulo Ricardo Mello Ataide de Oliveira[3]

[1]Estudante De Graduação da Universidade Federal de Goiás (UFG) , Aparecida de Goiânia, Brasil
(pedro.dias@discente.ufg.br);
[2]Estudante De Graduação da Universidade Federal de Goiás (UFG), Goiânia, Brasil
(felipeflores1913@gmail.com);
[3]Estudante De Graduação da Universidade Federal de Goiás (UFG) , Aparecida de Goiânia, Brasil
(paulo.ricardo2@discente.ufg.br).

Resumo: O adensamento da microeletrônica gerou um gargalo térmico crítico aos métodos tradicionais. O resfriamento via efeito eletrocalórico em Óxidos Perovskitas de Alta Entropia (HEPOs) surge como solução. Este trabalho revisa a literatura recente sobre o desempenho termodinâmico desses filmes. Evidencia-se que a desordem no sítio B estabiliza a entropia polar, mitigando falhas e atingindo um ΔT_{ad} de até 14,9 K.

Palavras-chave: Efeito eletrocalórico;Óxidos de alta entropia;Perovskitas;Gerenciamento térmico;Microeletrônica.

INTRODUÇÃO

A transição da microeletrônica para nós inferiores a 2 nm e a adoção de arquiteturas tridimensionais (*chiplets*) impulsionaram a densidade computacional, mas geraram um gargalo térmico crítico e insustentável para os métodos de refrigeração tradicionais (Morsy et al., 2025). Como alternativa sustentável, desponta a refrigeração de estado sólido baseada no efeito eletrocalórico, que utiliza a manipulação da entropia em materiais dielétricos sob campos elétricos para atuar como uma bomba de calor em escala nanométrica (Hou et al., 2022).

Embora materiais eletrocalóricos clássicos, como o Tantalato de Escândio e Chumbo (PST), atinjam variações adiabáticas de temperatura (ΔT_{ad}) promissoras de 3,7 K em sua forma volumosa (Nouchokgwe et al., 2021), a sua integração prática em filmes finos enfrenta restrições severas. A necessidade de campos elétricos extremos para induzir um resfriamento útil em janelas operacionais mais amplas acarreta riscos críticos de aquecimento Joule parasita e rápida ruptura dielétrica (Sun et al., 2023).

Para superar esse estrangulamento termodinâmico, a engenharia de Óxidos Perovskitas de Alta Entropia (HEPOs) consolida-se como uma nova fronteira na ciência de materiais. A alta entropia configuracional, impulsionada pela desordem intencional de múltiplos cátions no sítio B da rede cristalina, estabiliza termodinamicamente o material e promove características relaxoras que garantem maior estabilidade temporal da polarização (Son et al., 2022, 2025). Com projeções de ΔT_{ad} gigantescas de até 14,9 K e variações de entropia de 11,5 J/kg.K sob campos otimizados, essa classe de materiais apresenta um potencial disruptivo. Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo avaliar criticamente o desempenho termodinâmico e a estabilidade polar de filmes finos de HEPOs, investigando a sua viabilidade para o gerenciamento térmico de altíssima densidade exigido pela próxima geração de microeletrônica.

MATERIAL E MÉTODOS

O presente estudo caracteriza-se como uma análise prospectiva e comparativa da literatura recente,

focada no estado da arte do resfriamento eletrocalórico de estado sólido (Wang et al., 2025). A investigação metodológica foi desenhada para avaliar criticamente os avanços alcançados por diferentes estratégias de otimização termodinâmica, abrangendo a engenharia composicional, efeitos de interface e dimensionamento em microescala (Wang et al., 2025).

Para estruturar a comparação analítica, o portfólio de materiais investigados foi categorizado em três grupos tecnológicos distintos. O primeiro grupo engloba as cerâmicas e filmes finos de perovskitas tradicionais, notadamente o Tantalato de Escândio e Chumbo (PST) volumoso (Nouchokgwe et al., 2021) e as soluções sólidas de $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$-$Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3$ (BNT-BZT). O segundo grupo contempla a classe emergente de perovskitas ferroelétricas híbridas em camadas, que integram componentes orgânicos e inorgânicos para gerar múltiplas transições de fase e maior liberdade de movimento molecular (Liu et al., 2021). O terceiro grupo, foco principal da análise, abrange os HEPOs, nos quais a desordem configuracional no sítio B da rede cristalina é projetada para controlar a estabilidade da polarização e promover a entropia polar (Son et al., 2022, 2025).

A coleta de dados fundamentou-se na triagem e extração de métricas termodinâmicas primárias a partir da literatura selecionada, compilando resultados experimentais reportados em estudos de referência. Sistematicamente, reuniram-se dados de desempenho que haviam sido obtidos originalmente pelos autores primários tanto por medições diretas (calorimetria e termometria) quanto por métodos indiretos baseados nas relações termodinâmicas de Maxwell (Liu et al., 2021; Qian et al., 2022; Wang et al., 2025). As variáveis quantitativas consolidadas para esta análise comparativa incluíram a Variação Adiabática de Temperatura (ΔT_{ad}), a Variação Isotérmica da Entropia (ΔS) e a força do campo elétrico aplicado (Wang et al., 2025).

$$\Delta S = \int_{E_1}^{E_2} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_E dE \quad (1)$$

$$\Delta T_{ad} = \int_{E_1}^{E_2} \frac{T}{\rho C_E} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_E dE \quad (2)$$

(Onde P é a polarização, T a temperatura, E o campo elétrico, ρ a densidade e C_E a capacidade térmica).

As variáveis quantitativas extraídas para o estudo comparativo incluíram a ΔT_{ad}, a ΔS e a força do campo elétrico aplicado (Wang et al., 2025).

Adicionalmente, a metodologia incorporou a análise qualitativa das propriedades dielétricas e da estabilidade temporal. Para os filmes de HEPOs e BNT-BZT, avaliou-se a influência do comportamento relaxor e da redução da histerese na eficiência global do sistema de conversão de energia (Qian et al., 2022; Son et al., 2022). O decaimento da polarização remanescente ao longo do tempo, investigado por medições PUND (Positive-Up-Negative-Down), foi estabelecido como um critério de avaliação crucial para modelar a sustentabilidade do efeito eletrocalórico nos filmes de alta entropia sob regimes de acionamento contínuo (Son et al., 2025).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

1. Estabilização Entrópica em Perovskitas

A incorporação de múltiplos cátions de transição, como Cr, Mn, Fe, Co e Ni, no sítio B das perovskitas altera substancialmente o fator de tolerância de Goldschmidt, um indicativo cristalográfico determinante para a formação e estabilidade da fase (Shi et al., 2022).

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}\,(r_B + r_O)} \quad (3)$$

(Onde r_A, r_B e r_O são os raios iônicos dos cátions do sítio A, sítio B e do ânion de oxigênio, respectivamente)

Em sistemas cristalinos clássicos do tipo ABO_3, esse fator quantifica a estabilidade geométrica da célula unitária com base no balanço dos raios iônicos dos constituintes; desvios significativos do valor ideal unitário costumam induzir tensões elásticas severas que resultam em distorções na rede, como o rotacionamento ou inclinação (*tilting*) dos octaedros BO_6, ou na segregação termoquímica de fases secundárias isolantes (Son et al., 2025; Shi et al., 2022). Nos HEPOs, contudo, a coexistência de cinco ou mais espécies de metais de transição ocupando o mesmo sítio cristalino introduz uma elevada variância local de tamanhos atômicos (Shi et al., 2022). Essa flutuação dimensional gera microdistorções assimétricas e campos de deformação elástica de curto alcance espalhados de forma homogênea ao longo de toda a matriz

tridimensional do filme (Son et al., 2025; Shi et al., 2022).

Surpreendentemente, a integridade estrutural e a monofasidade dessas redes cristalinas intensamente tensionadas são asseguradas pela contribuição dominante da entropia configuracional, que atua minimizando a energia livre de Gibbs do sistema em temperaturas elevadas ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$) (Shi et al., 2022). Esse fenômeno de estabilização entrópica dita que, mesmo quando o fator de tolerância médio e as diferenças de raios iônicos divergem substancialmente dos limites de estabilidade teórica da cristalografia tradicional, o material exibe uma capacidade singular de reter uma simetria espacial elevada e uma resistência superior contra a segregação elementar (Shi et al., 2022). O arranjo em alta entropia, especialmente quando projetado em concentrações não equimolares, demonstra mitigar a precipitação local de óxidos isolados e preservar a homogeneidade estrutural sob estresse térmico severo, superando o desempenho de triagem de formulações de perovskitas simples (Nguyen et al., 2021). Do ponto de vista funcional, essas microdistorções de curto alcance no sítio B e a concomitante supressão de segregações são os mecanismos físicos primordiais responsáveis por quebrar o acoplamento ferroelétrico de longo alcance, originando a dispersão relaxora necessária para alargar a janela operacional de resfriamento e garantir a integridade do hardware sob condições de operação contínua (Shi et al., 2022; Son et al., 2025).

2. Desempenho Eletrocalórico e Estabilidade de Polarização

A desordem induzida no sítio B dos HEPOs atua diretamente na estabilidade temporal da polarização remanescente, um parâmetro físico-químico crítico para a magnitude do efeito eletrocalórico em regimes transientes (Son et al., 2025). Para compreender a fundo essa dinâmica de relaxamento e a retenção de carga sob campos elétricos alternados, a estabilidade da polarização nesses filmes finos foi investigada por meio de medições de pulso PUND (Son et al., 2025). Esse método experimental é fundamental para desacoplar a polarização remanescente verdadeira de contribuições parasitas, como correntes de fuga e cargas de espaço, que comumente superestimam os laços de histerese em dielétricos submetidos a altas tensões. Os ensaios revelaram que a desordem cristaloquímica permite sintonizar com precisão a estabilidade temporal da fase polar (Son et al., 2025). Em termos de propriedades dielétricas fundamentais, os filmes de HEPOs com desordem no sítio B alcançam permissividades dielétricas relativas situadas na janela entre 600 e 2000, mantendo uma tangente de perda tangencial abaixo de 6% em temperatura ambiente (Son et al., 2025). Sob a aplicação de um campo elétrico de 1100 kV/cm a uma frequência de 10 kHz, os materiais exibem laços de polarização versus campo elétrico (P-E) robustos, com valores de polarização máxima de até 48 μC/cm² e uma polarização remanescente igual ou superior a 20 μC/cm² (Son et al., 2025).

Contudo, a análise transiente revelou um comportamento dinâmico complexo: em determinadas composições de filmes de HEPOs, cerca de 24% da polarização remanescente decaiu em um intervalo de apenas 2 segundos após a remoção do estímulo elétrico (Son et al., 2025). Longe de ser uma característica puramente deletéria, esse decaimento controlado reflete a natureza relaxora do composto e a volatilidade parcial dos domínios polares em nanoescala. Ao mapear e empregar estrategicamente essa estabilidade temporal da polarização estável, torna-se possível sintonizar a frequência de chaveamento dos sistemas de resfriamento para coincidir com os picos de variação de entropia polar. O controle rigoroso dessas janelas de tempo serve como base para a previsão fundamentada de efeitos eletrocalóricos gigantescos no sistema, projetando uma ΔT_{ad} colossal de até 14,9 K e uma ΔS de 11,5 J/kg.K sob um campo de acionamento otimizado de 1120 kV/cm (Son et al., 2025). Filmes finos de HEPOs alternativos, como o Al PHEO, também validam essa tendência relaxora, exibindo laços de histerese delgados e alcançando um ΔT_{ad} de 8,4 K a 180 °C sob a aplicação de um campo de 1186 kV/cm através de modelagens baseadas nas relações de Maxwell (Son et al., 2022). A superioridade termodinâmica e a necessidade de regulação dos HEPOs ficam evidentes quando contrastadas com outras classes de materiais (Tabela 1).

Tabela 1. Comparativo termodinâmico entre diferentes arquiteturas de materiais eletrocalóricos.

Material / Arquitetura	ΔT_{ad} [K]	ΔS [J/kg.K]	Campo Aplicado [kV/cm]
HEPO (Filme fino - Al_P)	14,9	11,5	1120
HEPO (Filme fino - Al PHEO)	8,4	6,0	1186
BNT-BZT (Filme fino - 0.5/0.5)	22,9	33,4	2319
Híbrida em Camadas ($(iBA)_2PbCl_4$)	11,0	25,6	29,7
PST Volumoso	3,7	3,4	40

Fonte: Elaborada pelo autor, com dados adaptados de Son et al. (2025), Son et al. (2022), Qian et al. (2022), Liu et al. (2021) e Nouchokgwe et al. (2021).

A análise aprofundada dos dados compilados na Tabela 1 revela que, embora sistemas baseados em soluções sólidas convencionais como o BNT-BZT atinjam um patamar de resfriamento absoluto elevado ($\Delta T_{ad} \approx 22,9$ K), a exigência de um campo elétrico extremo de 2319 kV/cm impõe severas restrições à sua integração prática em hardware de alta densidade (Qian et al., 2022). Em filmes finos ferroelétricos tradicionais, a necessidade de energização tão intensa decorre do forte acoplamento de longo alcance e da alta barreira de energia requerida para comutar os domínios polares fora da temperatura de transição de fase ideal (Sun et al., 2023; Wang et al., 2025). Sob a perspectiva do encapsulamento microeletrônico, submeter um filme nanométrico a um gradiente de potencial dessa magnitude desencadeia consequências elétricas e térmicas deletérias. O principal mecanismo de limitação reside no aumento exponencial da corrente de fuga por condução Schottky ou tunelamento, o que induz um aquecimento Joule parasita severo dentro do próprio dielétrico (Sun et al., 2023). Esse calor gerado internamente dissipa a potência de resfriamento útil do dispositivo e, em regimes de comutação contínua, culmina na ruptura dielétrica (*breakdown*) prematura do capacitor, comprometendo a confiabilidade do sistema (Qian et al., 2022; Sun et al., 2023).

Em contrapartida, o comportamento termodinâmico dos filmes de HEPOs oferece um compromisso operacional significativamente mais seguro e equilibrado para a eletrônica digital. A engenharia composicional baseada na desordem multi-elementar quebra o acoplamento ferroelétrico de longo alcance, fragmentando a estrutura em nanodomínios polares voláteis (Son et al., 2022; Son et al., 2025). Essa configuração relaxora minimiza a força coerciva e a histerese material, permitindo que variações substanciais de entropia dipolar sejam induzidas sob campos elétricos substancialmente mais brandos, situados na faixa de 1120 a 1186 kV/cm (Son et al., 2022; Son et al., 2025). Ao operar com cerca de metade do campo exigido pelo sistema BNT-BZT, os HEPOs mitigam drasticamente a dissipação parasita por efeito Joule, viabilizando o resfriamento ativo diretamente sobre o silício sem o risco de degradação precoce do dielétrico.

Paralelamente, o extremo oposto desse balanço campo-resposta é observado nas perovskitas híbridas em camadas, como o $(iBA)_2PbCl_4$, que atinge um ΔT_{ad} de 11,0 K sob um campo ultrabaixo de apenas 29,7 kV/cm devido à alta flexibilidade estrutural e dinâmica molecular de sua matriz orgânica-inorgânica (Liu et al., 2021). Contudo, a baixa condutividade térmica intrínseca e a reduzida estabilidade térmica das fases híbridas limitam sua aplicação direta no ambiente de alto estresse térmico de CPUs e GPUs, consolidando os HEPOs como a solução mais robusta para suportar as densidades de potência da microeletrônica avançada (Shi et al., 2022; Son et al., 2025). Esse contraste metodológico sublinha a urgência do refinamento composicional via alta entropia para sintonizar campos de acionamento otimizados, garantindo a integridade mecânica e elétrica do hardware (Wang et al., 2025).

CONCLUSÃO

A presente prospecção evidencia que os Óxidos Perovskitas de Alta Entropia (HEPOs) representam uma quebra de paradigma no design de materiais eletrocalóricos. A introdução de uma alta entropia configuracional, por meio da desordem intencional de múltiplos cátions no sítio B da rede cristalina, não apenas estabiliza as propriedades dielétricas em temperaturas operacionais significativamente mais altas — condições típicas de processadores de alto desempenho (CPUs e GPUs) operando sob estresse

térmico —, mas também mitiga a degradação e o decaimento rápido da polarização.

Como resultado direto dessa estabilização entrópica, os HEPOs são capazes de entregar variações adiabáticas de temperatura ΔT_{ad} gigantes, superando gargalos operacionais críticos enfrentados pelas perovskitas tradicionais. Essa combinação ímpar de estabilidade em altas temperaturas e eficiência termodinâmica colossal torna a tecnologia baseada em filmes finos de HEPOs extremamente promissora. Ela pavimenta o caminho para a viabilização prática do conceito de "ar-condicionado no chip", estabelecendo a infraestrutura material necessária para o gerenciamento térmico sustentável e de altíssima densidade da próxima geração de dispositivos microeletrônicos.

REFERÊNCIAS

Hou, H., Qian, S., e Takeuchi, I. Materials, physics and systems for multicaloric cooling. *Nature Reviews Materials*, 2022. https://doi.org/10.1038/s41578-022-00428-x

Liu, X., Wu, Z., Guan, T., Jiang, H., Long, P., Li, X., Ji, C., Chen, S., Sun, Z., e Luo, J. Giant room temperature electrocaloric effect in a layered hybrid perovskite ferroelectric: [(CH3)2CHCH2NH3]2PbCl4. *Nature Communications*, 12, 5502, 2021. https://doi.org/10.1038/s41467-021-25644-x

Morsy, M., Znid, F., e Farraj, A. A critical review on improving and moving beyond the 2 nm horizon: Future directions and impacts in next-generation integrated circuit technologies. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 190, 109376, 2025. https://doi.org/10.1016/j.mssp.2025.109376

Nguyen, T. X., Liao, Y.-C., Lin, C.-C., Su, Y.-H., e Ting, J.-M. Advanced High Entropy Perovskite Oxide Electrocatalyst for Oxygen Evolution Reaction. *Advanced Functional Materials*, 31, 2101632, 2021. https://doi.org/10.1002/adfm.202101632

Nouchokgwe, Y., Lheritier, P., Hong, C.-H., Torelló, A., Faye, R., Jo, W., Bahl, C. R. H., e Defay, E. Giant electrocaloric materials energy efficiency in highly ordered lead scandium tantalate. *Nature Communications*, 12, 3298, 2021. https://doi.org/10.1038/s41467-021-23354-y

Qian, J., Li, G., Zhu, K., Ge, G., Shi, C., Liu, Y., Yan, F., Li, Y., Shen, B., Zhai, J., e Cheng, Z. High Energy Storage Performance and Large Electrocaloric Response in Bi0.5Na0.5TiO3–Ba(Zr0.2Ti0.8)O3 Thin Films. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 14, 54012–54020, 2022. https://doi.org/10.1021/acsami.2c16006

Shi, Y., Ni, N., Ding, Q., e Zhao, X. Tailoring high-temperature stability and electrical conductivity of high entropy lanthanum manganite for solid oxide fuel cell cathodes. *Journal of Materials Chemistry A*, 10, 2256–2270, 2022. https://doi.org/10.1039/D1TA07275G

Son, Y., Udovenko, S., Ayyagari, S. V. G., Barber, J. P., Nakamura, K., Rost, C. M., Alem, N., e Trolier-McKinstry, S. Polarization stability and its influence on electrocaloric effects of high entropy perovskite oxide films. *Acta Materialia*, 283, 120576, 2025. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2024.120576

Son, Y., Zhu, W., e Trolier‐McKinstry, S. E. Electrocaloric Effect of Perovskite High Entropy Oxide Films. *Advanced Electronic Materials*, 8, 2200352, 2022. https://doi.org/10.1002/aelm.202200352

Sun, Y., Shirsath, S. E., Zhang, S., e Wang, D. A reflection on recent efforts in optimization of cooling capacity of electrocaloric thin films. *APL Materials*, 11, 090602, 2023. https://doi.org/10.1063/5.0165495

Wang, Z., Hou, H., Xue, H., Ji, Z., Zhang, H., e Wang, X. Strategic optimization of electrocaloric cooling: from material design to device innovation. *Journal of Materials Chemistry C*, 13, 18009–18030, 2025. https://doi.org/10.1039/D5TC02482J