

**UNESP - UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
CÂMPUS DE ARARAQUARA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

Desenvolvimento de cerâmicas texturizadas de titanato de bismuto
puro e dopado com nióbio

EDERSON CARLOS DE AGUIAR

Tese de Doutorado
2009



EDERSON CARLOS DE AGUIAR

DESENVOLVIMENTO DE CERÂMICAS TEXTURIZADAS DE TITANATO DE
BISMUTO PURO E DOPADO COM NIÓBIO

Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte dos
requisitos para obtenção do título de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Jose Arana Varela

Agência Financiadora: FAPESP

Araraquara
2009

FICHA CATALOGRÁFICA

A282d Aguiar, Ederson Carlos de
Desenvolvimento de cerâmicas texturizadas de titanato de bismuto puro e dopado com nióbio / Ederson Carlos de Aguiar. - Araraquara : [s.n], 2009
126 f. : il.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química
Orientador: José Arana Varela

1. Materiais. 2. Cerâmica. 3. Ferroelétrico. 4. Texturização. I. Título.

EDERSON CARLOS DE AGUIAR

Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte
dos requisitos para obtenção do título de
Doutor em Química.

Araraquara, 26 de novembro de 2009.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. José Arana Varela (Orientador)
Instituto de Química – UNESP, Araraquara

Prof. Dr. Mário Cilense
Instituto de Química – UNESP, Araraquara

Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro
Instituto de Física – USP, São Carlos

Prof. Dr. Daniel Zanetti de Flório
Centro de Engenharia, Modelagem e Ciências Sociais – UFABC, Santo André

Profª Drª Eliana Navarro dos Santos Muccillo
Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares – IPEN/USP, São Paulo

Dados Pessoais

Nome Ederson Carlos de Aguiar
Filiação José Eurídice Aguiar e Maria de Lourdes Silva Aguiar
Nascimento 14/09/1979 - Catanduva/SP - Brasil
Carteira de Identidade 290313193 SSP - SP - 10/11/1997

Formação Acadêmica / Titulação

2004 - 2009
Doutorado em Química.
Instituto de Química de Araraquara - UNESP, Brasil
Título: Desenvolvimento de cerâmicas texturizadas de titanato de bismuto puro e dopado com nióbio
Orientador: José Arana Varela
Bolsista da: Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo.

2002 - 2004
Mestrado em Química.
Instituto de Química de Araraquara - UNESP, Brasil
Título: Comportamento de sinterização, propriedades varistoras e microestrutura de cerâmicas à base de dióxido de titânio em comparação às de dióxido de estanho, Ano de obtenção: 2004
Orientador: Wanda Cecilia Las
Bolsista do: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico.

2003 - 2004
Graduação em Química (Tecnológica).
Instituto de Química de Araraquara - UNESP, Brasil
Título: Preparação e caracterização de cerâmicas de BIT dopadas com o íon nióbio
Orientador: Maria Aparecida Zaghete
Bolsista do: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico.

1998 - 2001
Graduação em Química (Bacharelado).
Instituto de Química de Araraquara - UNESP, Brasil
Título: Controle da barreira de potencial com Nb e Cr no sistema cerâmico SnO₂-0,5%Mn
Orientador: Wanda Cecilia Las
Bolsista da: Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo.

Produção bibliográfica

Artigos completos publicados em periódicos

- SIMÕES, A. Z.; AGUIAR, E. C.; RICCARDI, C. S.; LONGO, E.; VARELA, J. A.
1. Fatigue and retention properties of $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ films using LaNiO_3 bottom electrodes. *Materials Characterization*, v. 60, p. 353-356, 2009.
- SIMÕES, A. Z.; AGUIAR, E. C.; LONGO, E.; VARELA, J. A.
2. Retention characteristics of lanthanum-doped bismuth titanate films annealed at different furnaces. *Materials Chemistry and Physics*, v. 115, p. 434-438, 2009.
- SIMÕES, A. Z.; AGUIAR, E. C.; RICCARDI, C. S.; MOURA, F.; LONGO, E.; VARELA, J. A.
3. Structure and ferro/piezoelectric properties of $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ films deposited on TiO_2 buffer layer. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 477, p. 85-89, 2009.
- OLIVEIRA R.C.; CAVALCANTE L.S.; SCZANCOSKI, J.C.; AGUIAR, E. C.; ESPINOSA, J. W. M.; VARELA, J. A.; PIZANI, P. S.; LONGO, E.
4. Synthesis and photoluminescence behavior of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ powders obtained by the complex polymerization method. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 478, p.661-670, 2009.
- SIMÕES, A. Z.; AGUIAR, E. C.; RIES, A.; VARELA, J. A.
5. Niobium doped $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ceramics obtained by the polymeric precursor method. *Materials Letters*, v. 61, p. 588-591, 2007.
- LEITE, D. R.; MAZALI, I. O.; AGUIAR, E. C.; LAS, W. C.
6. The effect of Sb and Nb on the electrical conductivity of tin dioxide based ceramics. *Journal of Materials Science*, v. 41, p. 6256-6259, 2006.

Artigos submetidos para publicação em periódicos

- AGUIAR, E.C.; SIMÕES, A. Z.; CILENSE, E.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Rietveld
1. analysis and electrical properties of niobium doped bismuth titanate ceramics, *Advances in Materials Science and Engineering*, 2009.
- AGUIAR, E.C.; SIMÕES, A. Z.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Dependence of excess
2. bismuth on electrical properties of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ceramics prepared from chemical method. *Materials Characterization*, 2009.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a toda minha família, em especial à minha esposa Priscila pelo apoio, compreensão, dedicação e incentivo para conclusão do meu doutorado que representa uma nova etapa alcançada em minha vida.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Varela pelo apoio, confiança e credibilidade depositados;

Ao professor Alexandre Simões pela ajuda, discussões e conselhos;

Ao professor Élson Longo pela disponibilidade das medidas no LIEC - UFSCAR;

Ao professor Mário Cilense pela caracterização por MEV e pela disposição;

Ao Rorivaldo pela ajuda na caracterização por FEG;

Ao professor Rossano Gimenes pela orientação no uso da prensa à quente;

A professora Zaghete pelas dicas e ajuda no laboratório de síntese;

A Neide Perruci pelas análises de difratometria de Raios-X e pelas brincadeiras;

A Irene pelas medidas de espectroscopia na região do infravermelho;

À Selma pela ajuda nas análises de Rietveld do trabalho;

Aos amigos do laboratório LIEC-UNESP Araraquara: Camila, Sayonara, Graça, Grazielle, Ailton, Mariele, Elaine, Willian, Naira, Márcio Góes, Márcio Bertolini, Marcião, Carla, Anderson, Ronald, Danielle, Thiago, Josiel, Miguel, Rose, Dona Maria, Amauri, Gisele, Glenda, Gisane, Guilhermina, Rafael Ingino, Guilherme, Francisco Moura, Leinig Perazolli;

À Cristina, bibliotecária do Instituto de Química pela valiosa ajuda;

A toda comunidade do Instituto de Química - UNESP;

Agradeço especialmente a DEUS pelas graças concedidas;

Ao apoio financeiro concedido pela FAPESP (PROCESSO N°: 04/13252-9).

“Tudo vale a pena quando a alma não é pequena”.

Fernando Pessoa

“Ninguém é tão grande que não possa aprender,
nem tão pequeno que não possa ensinar”.

“Nosso cérebro é o melhor brinquedo já criado:
nele se encontram todos os segredos, inclusive o da
felicidade”.

Charles Chaplin

RESUMO

DESENVOLVIMENTO DE CERÂMICAS TEXTURIZADAS DE TITANATO DE BISMUTO PURO E DOPADO COM NIÓBIO

No presente trabalho foram preparados pós cerâmicos de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ estequiométrico, com excesso de bismuto e com excesso dopados com nióbio pelo método dos precursores poliméricos. As fases cristalinas foram obtidas por calcinação a $700\text{ }^\circ\text{C}$ -4h com 10% excesso Bi nas composições $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Nb}_x\text{O}_{12}$ ($x = 0; 0,1; 0,2$ e $0,4$ mol% Nb). Os pós obtidos foram caracterizados quanto ao tamanho das partículas, difratometria de raios X, espectroscopias Raman, no infravermelho e UV-vis indicando pós nanométricos com fase ortorrômbica predominante, ordenados a curta e longa distância e com alta cristalinidade. As cerâmicas foram compactadas e sinterizadas em forno convencional e microondas a $800\text{ }^\circ\text{C}$, além de caracterizadas por medidas de condutividade elétrica, constante e perda dielétricas, histerese e microscopia eletrônica de varredura. A condutividade elétrica sofreu decréscimo nas cerâmicas dopadas com nióbio, apresentando constante dielétrica de 170 na temperatura ambiente, baixos valores de polarização remanescente e densidade relativa máxima de 93% para cerâmicas sinterizadas em microondas. Cerâmicas funcionais texturizadas foram obtidas empregando-se a técnica de tape casting (colagem de folhas), onde partículas templates do BIT sintetizadas via método dos sais fundidos e com alta orientação na direção do eixo c foram adicionados as barbotinas aquosas do titanato de bismuto. As medidas de caracterização indicaram grau de texturização das cerâmicas de até 80% na direção do eixo c, com aumento da densidade relativa (97%), da polarização remanescente ($3,4\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$) além de menor condutividade elétrica, boa resposta dielétrica e microestrutura com grãos orientados, em comparação às cerâmicas policristalinas.

Palavras-chave: titanato de bismuto, cerâmicas, sinterização, densidade, ferroeletricidade, condutividade elétrica, permissividade, filmes espessos, colagem de folhas, texturização.

ABSTRACT
DEVELOPMENT OF TEXTURED PURE AND NIOBIUM-DOPED BISMUTH
TITANATE CERAMICS

In the present study were prepared stoichiometric $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ceramic powders, with excess bismuth and niobium doped from polymeric precursor method. The crystalline phases were obtained by calcination at 700 °C for 4h with 10% excess Bi in the compositions $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{Nb}_x\text{O}_{12}$ ($x = 0, 0.1, 0.2$ and 0.4 mol% Nb). The powders were characterized for particle size, X-ray diffraction, Raman, IR and UV-vis spectroscopy indicating a predominant nanosized orthorhombic phase ordered at short and long distances, with high crystallinity. The ceramics were compacted and sintered in a conventional and microwave oven at 800 °C, and characterized by measurements of electrical conductivity, dielectric constant and loss, hysteresis, and scanning electron microscopy. The electrical conductivity decreased in the niobium-doped ceramics, with dielectric constant of 170 at room temperature, low remanent polarization and relative density of up to 93% for ceramics sintered in the microwave oven. Functional textured ceramics were obtained using the tape casting methodology where particles of the BIT templates synthesized from the molten salts method presented high orientation in the c-axis direction were added to the aqueous slurry of bismuth titanate. Characterization measures indicated texturing degree of ceramics up to 80% along the c- axis, with increasing in relative density (97%), in the remanent polarization ($3.4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) and lower electrical conductivity, good dielectric response and microstructure with grain oriented compared to polycrystalline ceramics.

Keywords: bismuth titanate, ceramics, sintering, density, ferroelectricity, electrical conductivity, permeability, thick films, tape casting, texturization.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Representação esquemática da célula unitária do PZT e do “loop” de histerese característico de um material ferroelétrico.	21
Figura 2 - Loops representativos de histereses obtidos para diferentes composições ferroelétricas (a) fase ferroelétrica tetragonal (b) fase ferroelétrica romboédrica (c) fase relaxora ferroelétrica cúbica e (d) fase antiferroelétrica ortorrômbica	21
Figura 3: Estrutura dos materiais BLSF do tipo Aurivillius	24
Figura 4: Esquema das reações desenvolvidas no método Pechini	27
Figura 5: Processo de deposição de filmes espessos via tape casting.	33
Figura 6 - Forno convencional (a) e microondas (b) para sinterização dos compactos cerâmicos.	45
Figura 7 - (a) Equipamento de tape casting - Richard E. Mistler. (b) Direções macroscópicas das amostras paralela (//) e perpendicular (⊥) definidas pelo processo de colagem das fitas.	50
Figura 8: Prensa uniaxial com controle de temperatura acoplado para obtenção de filmes espessos compactos.	51
Figura 9 - Difratomogramas de raios X da amostra BIT em função da temperatura de calcinação: (a) 400,.....	55
Figura 10 - Difratomogramas de raios X do BIT com excesso de Bi, calcinado a 700 °C-4h: (a) BIT estequiométrico, (b) BIT3%, (c) BIT5%, (d) BIT7%, (e) BIT10%, (e) BIT20%, (g) BIT30%.	56
Figura 11 - Gráfico de espectroscopia na região do infravermelho dos pós calcinados a 700 °C-4h: (a) BIT estequiométrico, (b) BIT3%, (c) BIT5%, (d) BIT7%, (e) BIT10%, (f) BIT20%, (g) BIT30%.	58
Figura 12 - Espectroscopia Raman dos pós de BIT: (a) BIT estequiométrico, (b) BIT3%, (c) BIT5%, (d) BIT7%, (e) BIT10%, (f) BIT20% e (g) BIT30%.	61
Figura 13 - Espectro de absorção UV-vis para composições de BIT com excesso de bismuto.	63
Figura 14 - Gráficos de absorbância em função da energia para: (a) BIT estequiométrico, (b) BIT3%; (c) BIT5%, (d) BIT7%, (e) BIT10%, (f) BIT20%, (g) BIT30%.	64
Figura 15 - Micrografias dos pós de BIT obtidos por Pechini com excesso de bismuto: (a) BIT estequiométrico, (b) BIT3%, (c) BIT5%, (d) BIT7%, (e) BIT10%, (f) BIT20%, (g) BIT30%.	67

Figura 16 - Difratoogramas de raios X dos pós calcinados a 700 °C-4h: (a) BIT10%, (b) BIT01, (c) BIT02 e (d) BIT04.	68
Figura 17 - Comportamento da densidade à verde para diferentes valores de prensagem uniaxial, em função do dopante: A (110 MPa), B (160 MPa), C (200 MPa).....	70
Figura 18 - Gráfico de espectroscopia na região do infravermelho para os pós calcinados a 700 °C-4h: (a) BIT01, (b) BIT02, (c) BIT04.....	71
Figura 19 - Espectroscopia Raman dos pós de BIT: (a) BIT01, (b) BIT02, (c) BIT04.	73
Figura 20 - Espectro de absorção UV-vis para composições de BIT dopado com Nb.	75
Figura 21 - Gráficos de absorbância em função da energia para: (a) BIT01, (b) BIT02, (c) BIT04.....	75
Figura 22 - Micrografias dos pós de titanato de bismuto calcinados a 700 °C-4h: (a) BIT10%, (b) BIT01, (c) BIT02 e (d) BIT04.	77
Figura 23 - Densidade relativa dos compactos sinterizados em forno convencional e microondas.	79
Figura 24 - Difratoogramas de raios X para amostras sinterizadas 800 °C-1h em forno convencional: (a) BIT10%, (b) BIT01, (c) BIT02 e (d) BIT04.....	80
Figura 25 - Difratoogramas de raios X amostras sinterizadas 800 °C-15 min em microondas: (a) BIT10%, (b) BIT01, (c) BIT02 e (d) BIT04.	80
Figura 26: Refinamento de Rietveld para amostra de BIT10% sinterizada à 800 °C-1h.....	81
Figura 27: Refinamento de Rietveld para amostra de BIT01 sinterizada à 800 °C-1h.	82
Figura 28: Refinamento de Rietveld para amostra de BIT02 sinterizada à 800 °C-1h.	82
Figura 29: Refinamento de Rietveld para amostra de BIT04 sinterizada à 800 °C-1h.	82
Figura 30 - Micrografias das amostras sinterizadas em forno convencional 800 °C-1h: (a) BIT10%, (b) BIT01, (c) BIT02 e (d) BIT04.....	85
Figura 31: Micrografias das cerâmicas de BIT obtidas por Pechini e sinterizadas a 800 °C-15min: (a) BIT10% mw, (b) BIT01 mw, (c) BIT02 mw e (d) BIT04 mw.....	86
Figura 32 - Medidas J-E das cerâmicas com excesso de bismuto sinterizadas em forno convencional 800 °C-1h.	88
Figura 33 - Medidas J-E das amostras dopadas com nióbio sinterizadas em: (a) forno convencional 800 °C-1h e (b) microondas 800 °C-15min.	90
Figura 34 - Curvas de histerese ferroelétrica das amostras sinterizadas em (a) forno convencional 800 °C-1h; (b) microondas a 800 °C-15min.	92

Figura 35 - Medidas de constante dielétrica em função da temperatura das amostras sinterizadas em forno convencional 800 °C-1h: (a) BIT10%, (b) BIT01, (c) BIT02, (d) BIT04.....	94
Figura 36 - Medidas de constante dielétrica em função da temperatura das amostras sinterizadas em forno microondas 800 °C-15min: (a) BIT10%, (b) BIT01, (c) BIT02, (d) BIT04.....	95
Figura 37 - Micrografias dos filmes espessos à verde obtidos por colagem de folhas: (a) BIT10%,	97
Figura 38 - Difratoograma de raios X dos templates do BIT preparada pelo método dos sais fundidos.....	99
Figura 39 - Micrografias das partículas templates de BIT obtidos pela síntese dos sais fundidos.....	99
Figura 40 - Difratoograma de raios X para cerâmicas texturizadas, obtidas por prensagem na temperatura ambiente dos filmes espessos, sinterizadas a 800 °C-1h : (a) BIT10%, (b) BIT01, (c) BIT02, (d) BIT04.....	101
Figura 41 - Difratoograma de raios X para cerâmicas texturizadas, obtidas por prensagem a quente dos filmes espessos, sinterizadas a 800 °C-1h : (a) BIT10%, (b) BIT01, (c) BIT02, (d) BIT04.....	101
Figura 42 - Porcentagem de texturização em função da concentração de nióbio para amostras texturizadas, prensadas a temperatura ambiente e a quente.	102
Figura 43 - Micrografias das cerâmicas texturizadas, na face: (a) BIT10%, (b) BIT01, (c) BIT02, (d) BIT04.....	104
Figura 44 - Micrografias das cerâmicas texturizadas, na perpendicular após polimento: (a) BIT10%, (b) BIT01, (c) BIT02, (d) BIT04.	105
Figura 45: Densidade relativa em função da concentração de nióbio para as cerâmicas texturizadas.....	106
Figura 46 - Medidas J-E para amostras texturizadas sinterizadas a 800 °C -1h em atmosfera ambiente, medidas paralelo (//) ao plano do tape casting.....	107
Figura 47 - Medidas J-E para amostras texturizadas sinterizadas a 800 °C -1h em atmosfera ambiente, medidas perpendicular (⊥) ao plano do tape casting.....	108
Figura 48 - Curvas de histerese ferroelétrica das cerâmicas texturizadas na direção paralela (//).	109
Figura 49 - Curvas de histerese ferroelétrica das cerâmicas texturizadas na direção perpendicular (⊥).	109

Figura 50: Permissividade relativa (ϵ_R) em função da temperatura para as cerâmicas texturizadas (//).	111
Figura 51 - Perda dielétrica ($\tan \delta$) em função da temperatura para as cerâmicas texturizadas (//).	111
Figura 52 - Permissividade relativa (ϵ_R) em função da temperatura para as cerâmicas texturizadas (\perp).	112
Figura 53 - Perda dielétrica ($\tan \delta$) em função da temperatura para as cerâmicas texturizadas (\perp).	112

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Constante dielétrica (ϵ) e temperatura de transição de fase (T_c) de alguns compostos com estruturas em camadas de bismuto.	23
Tabela 2: Reagentes precursores para obtenção dos citratos metálicos.	39
Tabela 3: Composição dos sistemas, com excesso de bismuto e dopados com nióbio.	40
Tabela 4 - Valores de área específica de superfície e tamanho de partícula das cerâmicas com excesso de bismuto, moídas durante 4h.	57
Tabela 5 - Valores de número de onda e respectivas atribuições para medidas de infravermelho.	59
Tabela 6 - Valores das vibrações e seus respectivos números de onda Raman do BIT com excesso de bismuto e obtidos da literatura, na temperatura ambiente.	62
Tabela 7: Composição e valores de gap de energia para o titanato de bismuto com excesso.	65
Tabela 8 - Valores de área específica de superfície e tamanho de partícula das cerâmicas dopadas com nióbio, moídas durante 4h.	69
Tabela 9 - Valores de número de onda e respectivas atribuições para medidas de IV.	71
Tabela 10 - Composição e valores de gap de energia para o titanato de bismuto dopado com nióbio.	76
Tabela 11 - Parâmetros referentes aos valores de Refinamento de Rietveld e composição.	83
Tabela 12 - Valores de P_r e E_c das amostras sinterizadas em forno convencional e microondas.	93
Tabela 13 - Valores aproximados de temperatura de Curie, constante e perda dielétrica na temperatura ambiente a 1 MHz.	95
Tabela 14 - Valores de P_r e E_c das amostras texturizadas medidas em perpendicular e paralelo.	110
Tabela 15 - Valores de permissividade relativa e perda dielétrica das cerâmicas texturizadas a 1 MHz.	113

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BIT - titanato de bismuto ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$)

B - campo magnético

E - campo elétrico

FEG - microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo

hp - prensagem a quente dos compactos

J - densidade de corrente elétrica

MEV - microscopia eletrônica de varredura

MFA - microscopia de força atômica

MHz - Megahertz

mw - sinterização por microondas

P-E - curvas de polarização versus campo elétrico

S_{BET} - área específica de superfície

SPS - sinterização por centelha de plasma

TGG - crescimento orientado de grãos

LISTAS DE SÍMBOLOS

ρ - densidade

$h\bullet$ - defeito do tipo buraco

ϵ - constante dielétrica

ϵ_0 - permissividade dielétrica no vácuo

ϵ_r - permissividade relativa do material

E - campo elétrico

E_c - campo elétrico coercitivo

f - fator de Lotgering

J - densidade de corrente

σ - condutividade eletrônica

n - número de portadores de carga

P_r - polarização remanescente

P_s - polarização de saturação

q - carga

ρ - resistividade

μ - a mobilidade

δ - perda dielétrica

$V_o^{\bullet\bullet}$ - vacâncias de oxigênio

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	
I. INTRODUÇÃO	16
1.1 Cerâmicas Ferroelétricas: Histórico	20
1.2 Métodos de síntese das cerâmicas com estrutura em camadas de bismuto	25
1.3 Sinterização de cerâmicas por microondas	28
1.4 Cerâmicas funcionais texturizadas e síntese de partículas templates	30
1.5 Texturização das cerâmicas via tape casting	32
1.6 Trabalhos relatados na literatura sobre texturização	34
CAPÍTULO 2	
II. OBJETIVOS	38
CAPÍTULO 3	
III. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	39
3.1 Reagentes utilizados e composição da cerâmicas	39
3.2 Preparo das soluções de citratos metálicos	40
3.3 Padronização dos citratos metálicos	41
3.4 Preparo das soluções matrizes	41
3.5 Obtenção e pré-calcinação das resinas poliméricas	42
3.6 Moagem e calcinação das resinas, obtenção e moagem dos pós de BIT	42
3.7 Preparo dos pós para análise microestrutural	43
3.8 Medidas de área específica de superfície	43
3.9 Compactação e sinterização das cerâmicas	44
3.10 Microscopia eletrônica de varredura (MEV e FEG)	45
3.11 Medidas de difratometria de raios X (DRX)	46
3.12 Medidas de espectroscopia na região do infravermelho (I.V.)	46
3.13 Medidas de espectroscopia de absorção eletrônica na região do ultravioleta- visível (UV-vis)	47
3.14 Medidas de espectroscopia Raman	47
3.15 Determinação da densidade a verde e relativa (método de Arquimedes)	48
3.16 Preparo das barbotinas de BIT estequiométrico e dopado	49
3.17 Síntese das partículas templates do titanato de bismuto	49
3.18 Obtenção dos filmes espessos por colagem de folhas	49
3.19 Compactação e sinterização das cerâmicas e filmes espessos	50
3.20 Medidas de tensão-corrente	52
3.21 Medidas de histerese ferroelétrica (P-E)	53
3.22 Medidas de capacitância e perda dielétrica	53
CAPÍTULO 4	
IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO	
4.1 Cerâmicas estequiométricas e com excesso de Bi	54
4.1.1 Estudo da temperatura de calcinação e do excesso de Bi por DRX	54
4.1.2 Caracterização das cerâmicas por área específica de superfície	56
4.1.3 Caracterização das cerâmicas por espectroscopia no infravermelho	57
4.1.4 Caracterização das cerâmicas por espectroscopia Raman	59
4.1.5 Caracterização das cerâmicas por espectroscopia UV-vis	62
4.1.6 Caracterização por microscopia eletrônica de varredura (MEV)	65

4.2 Cerâmicas com 10% em excesso de bismuto e dopadas com nióbio	68
4.2.1 Caracterização das cerâmicas por difração de raios X	68
4.2.2 Caracterização das cerâmicas por área específica de superfície	69
4.2.3 Caracterização das cerâmicas por espectroscopia no infravermelho	70
4.2.4 Caracterização das cerâmicas por espectroscopia Raman	72
4.2.5 Caracterização das cerâmicas por espectroscopia UV-vis	74
4.2.6 Caracterização por microscopia eletrônica de varredura (FEG)	76
4.3 Compactos cerâmicos sinterizados	78
4.3.1 Caracterização das cerâmicas por densidade relativa e DRX	78
4.3.2 Caracterização das cerâmicas por microscopia eletrônica de varredura (MEV)	83
4.3.3 Caracterização das cerâmicas por medidas de condutividade elétrica	87
4.3.4 Caracterização das cerâmicas por medidas de histerese ferroelétrica	90
4.3.5 Caracterização das cerâmicas por medidas de constante e perda dielétrica ...	93
4.4 Preparo das cerâmicas texturizadas por colagem de folhas	96
4.4.1 Caracterização dos filmes espessos a verde por microscopia eletrônica de varredura (MEV)	96
4.4.2 Síntese, caracterização física e morfológica das partículas templates	98
4.4.3 Caracterização física e microestrutural das cerâmicas texturizadas	100
4.4.4 Caracterização elétrica, dielétrica e ferroelétrica das cerâmicas texturizadas	106
V. CONCLUSÃO	114
VI. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	115
REFERÊNCIAS	116

CAPÍTULO 1

I. INTRODUÇÃO

1.1 Cerâmicas Ferroelétricas: Histórico

Materiais ferroelétricos constituem uma classe especial de cerâmicas eletrônicas, caracterizadas por apresentarem polarização espontânea e remanescente que pode ser revertida pela aplicação de um campo elétrico, com sentido contrário ao do campo utilizado para a polarização. Este comportamento estabelece uma relação não linear entre a polarização e o campo aplicado dando origem a uma curva típica conhecida como histerese ferroelétrica. Além disso, estes materiais apresentam em geral, alta constante dielétrica, podendo armazenar grande quantidade de carga elétrica em volumes relativamente pequenos. Estas propriedades permitem uma série de aplicações dos materiais ferroelétricos, tais como: sensores, atuadores, transdutores, capacitores, dispositivos eletroópticos e em memórias de acesso aleatório - FeRAMs, tanto na forma de monocristais quanto policristalina¹⁻⁷.

Um material denominado ferroelétrico caracteriza-se por apresentar uma polarização espontânea devido ao deslocamento do átomo central em relação ao seu centro de simetria, para cima ou para baixo. Quando se aplica um campo elétrico, tem-se a orientação dos dipólos formando domínios (polarização) e quando o campo é retirado, a polarização permanece (os domínios continuam alinhados). Após um ciclo de polarização e despolarização, a resposta é uma histerese, o que caracteriza um material ferroelétrico, como ilustrado na Figura 1. Além disso, para diversos tipos de materiais cerâmicos ferroelétricos existem vários comportamentos característicos das curvas de histerese, como representados na Figura 2.

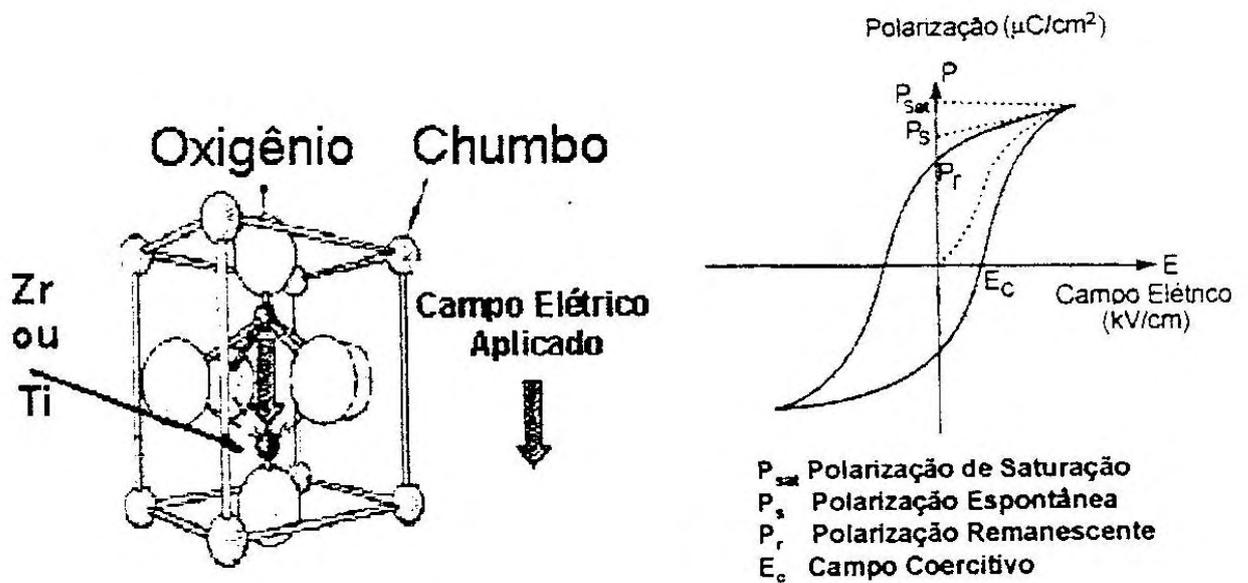


Figura 1 - Representação esquemática da célula unitária do PZT e do “loop” de histerese característico de um material ferroelétrico¹.

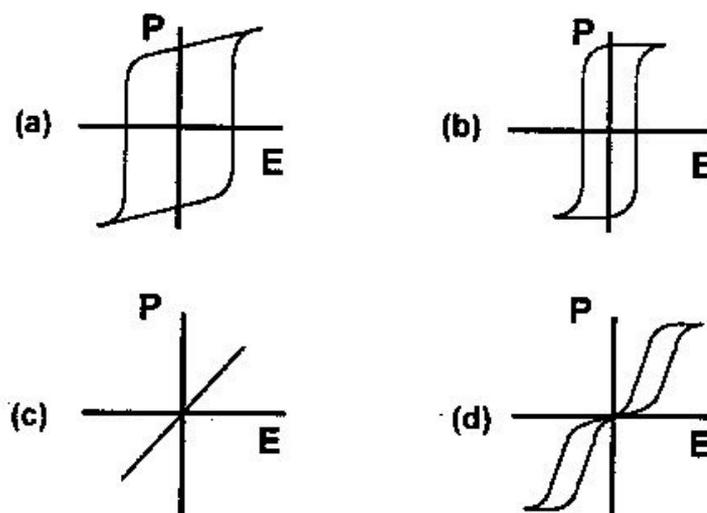


Figura 2 - Loops representativos de histereses obtidos para diferentes composições ferroelétricas (a) fase ferroelétrica tetragonal (b) fase ferroelétrica romboédrica (c) fase relaxora ferroelétrica cúbica e (d) fase antiferroelétrica ortorrômbica⁸.

Esses materiais apresentam uma temperatura de transição de fase característica chamada temperatura de Curie (T_c), na qual o material sofre uma mudança da fase ferroelétrica para uma fase não polar, a fase paraelétrica. Portanto quando o material se encontra na fase ferroelétrica é capaz de exibir um efeito de memória devido à histerese, o qual não se verifica na fase paraelétrica.

A história da descoberta da ferroeletricidade e da piezeletricidade em materiais cerâmicos data da década de 40 sob uma nuvem de segredo devido a Segunda Guerra Mundial. Quando os primeiros trabalhos apareceram na literatura, o titanato de bário (BaTiO_3 - BTO) surgiu como um novo tipo de capacitor cerâmico com uma constante dielétrica acima de 110^{1, 9-11}. Depois disso, uma série de materiais ferroelétricos foram desenvolvidos tais como: o niobato de lítio (LiNbO_3 - LN), o titanato zirconato de chumbo ($\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ - PZT), o PZT dopado com lantânio também conhecido como PLZT¹²⁻¹⁵.

Devido a uma crescente preocupação mundial em relação à conservação do meio ambiente, materiais que contêm chumbo na composição têm sido evitados, sendo uma alternativa a utilização de materiais de camada de bismuto conhecidos como livres de chumbo “lead free” para aplicações em transdutores, sensores, ressonadores e atuadores e mais recentemente também como fotocatalisadores¹⁶. Ferroelétricos com estrutura em camadas de óxido de bismuto podem tornar-se também importantes cerâmicas piezoelétricas devido sua alta estabilidade, alta temperatura de operação (T_c acima de 500 °C), e alta frequência de operação. Estas cerâmicas são principalmente avaliadas para uso em ressonadores piezoelétricos os quais necessitam exibir uma frequência de ressonância muito estável.

Na busca desses materiais alternativos ao BaTiO_3 , PZT dentre outros, os materiais pertencentes à família dos óxidos com estruturas de camadas de bismuto (“bismuth layer-structured ferroelectrics - BLSF”) e livres de chumbo em sua composição têm sido muito pesquisados. Nos últimos anos, com o enorme interesse na obtenção de materiais para uso em memórias ferroelétricas não voláteis de acesso aleatório (FeRAM), vários esforços têm sido realizados para explorar diferentes tipos de materiais ferroelétricos com tais características. Entre eles, os materiais do tipo camadas de bismuto pertencentes à família dos materiais “livres de chumbo” têm atraído muita atenção devido sua alta polarização e resistência à fadiga, dentre eles destacando-se o titanato de bismuto¹⁷.

O $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BIT) é o membro da família dos Aurivillius¹⁸. As propriedades físicas do material indicam uma simetria monoclinica, porém os resultados obtidos por difração de raios X são consistentes com uma estrutura ortorrômbica, eixo polar normal a maior superfície do cristal e grupo espacial B2cb, com $a = 5.448(2)$, $b = 5.411(2)$, $c = 32,83(1)$ Å, e $Z = 4$ ¹⁹. A estrutura consiste de camadas de Bi_2O_2 , separadas por camadas perovskitas do tipo $\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, com estrutura ortorrômbica à temperatura ambiente. Este tipo de estrutura faz com que o material apresente alta temperatura de Curie (675°C), excelente coeficiente piezelétrico ($d_{33} = 20$ pC/N), constante dielétrica na temperatura ambiente (ϵ) de 200 com perda dielétrica de 0.01 na frequência de 1 MHz e polarização espontânea ao longo do eixo a ($P_{ra} = 50$ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$) e ao longo do eixo c de ($P_{rc} = 4$ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$)²⁰⁻²². Vários materiais com estrutura de camadas de bismuto apresentam valores elevados de constante dielétrica na temperatura ambiente e na temperatura de transição de fase, como na tabela 1 a seguir^{21, 23, 24}. Um inconveniente é que nos compostos com estrutura em camadas de bismuto, durante a sinterização ocorre volatilização de Bi_2O_3 que pode afetar as propriedades ferroelétricas do material.

Tabela 1: Constante dielétrica (ϵ) e temperatura de transição de fase (T_c) de alguns compostos com estruturas em camadas de bismuto.

Composto	ϵ (25°C)	ϵ (T_c)	Temperatura de transição de fase / T_c ($^\circ\text{C}$)
$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	130	-----	675
$\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$	190	1630	530
$\text{CaBi}_4\text{Ti}_{15}\text{O}_{18}$	120	-----	-----
$\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$	280	540	200
$\text{BaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$	400	450	110
$\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$	190	1100	440
$\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$	180	550	335

O arranjo atômico na estrutura cristalina do $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ favorece a orientação preferencial na direção do eixo c . $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ consiste de camadas de $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ intercaladas com camadas de $(\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10})^{2-}$ onde o eixo c é perpendicular a essas camadas. A estrutura cristalina desses materiais é geralmente designada como $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$, onde A representa íons mono, di ou trivalentes, B representa íons tetra, penta ou hexavalentes organizados em uma coordenação octaédrica e o número inteiro m ($m = 1,2,3,4,5$) correspondente ao número de blocos de pseudo-perovskitas entre as camadas de $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$, no caso do BIT $m = 3$ ²⁵.

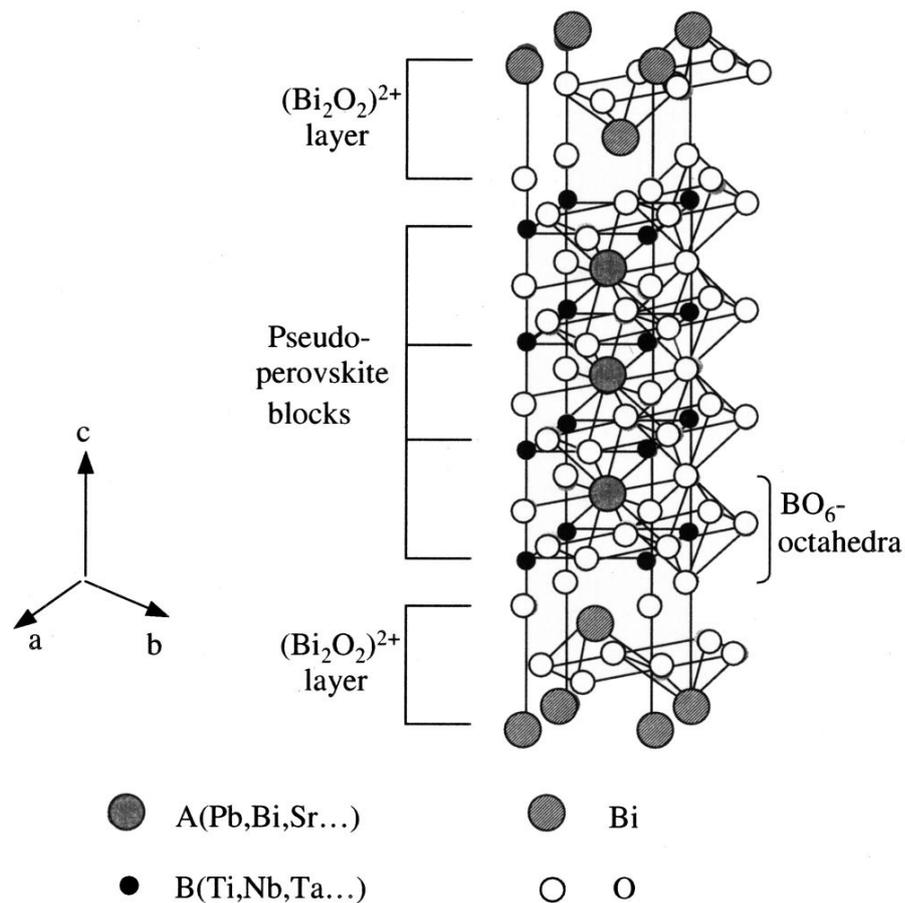


Figura 3: Estrutura dos materiais BLSF do tipo Aurivillius ²⁵.

1.2 Métodos de síntese das cerâmicas do tipo camada de bismuto (BLSF)

O $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ pode ser preparado por reação no estado sólido entre óxido de bismuto e o óxido de titânio. O método convencional de preparação baseado na mistura mecânica dos óxidos é muito utilizado na obtenção desse material promissor tanto puro como dopado²⁶⁻³⁰. No entanto, é difícil obter: estequiometria, homogeneidade química e fase única devido a não homogeneização dos reagentes que apresentam normalmente diferentes tamanhos de partícula além da volatilização do Bi_2O_3 , sob altas temperaturas de calcinação (até 900 °C) e processamento^{31, 32}.

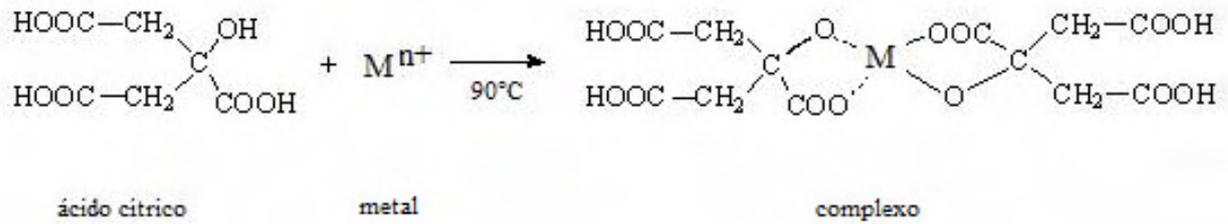
Já os métodos químicos, que utilizam soluções precursoras, passaram a ser muito utilizados por envolverem etapas de baixo custo; implicam em melhor controle estequiométrico, menor temperatura de síntese e controle da morfologia³³⁻³⁵. No intuito de melhorar as características dos pós os métodos químicos têm sido muito investigados, uma vez que o processamento químico permite um controle mais eficiente das características físicas e químicas dos pós, conferindo a eles alta reatividade, controle rígido da estequiometria, boa sinterabilidade e um bom controle do tamanho de partículas e dos aglomerados. Dentre os métodos químicos de preparação das soluções precursoras pode-se citar: sol-gel³⁶⁻⁴⁰, co-precipitação^{41, 42}, decomposição de compostos metalorgânicos⁴³⁻⁴⁵ e o método dos precursores poliméricos, também denominado Pechini^{33, 46, 47}.

O método Pechini tem sido empregado na obtenção de cerâmicas, mostrando-se eficiente na manutenção da estequiometria do composto, pois permite a obtenção da fase cristalina em temperaturas de calcinação e sinterização relativamente baixas se comparado ao método mecanoquímico, além de resultar em cerâmicas com tamanho de partícula menor que aquelas obtidas pelos métodos convencionais. Embora o método químico um exija controle minucioso da temperatura de queima da resina, agitação constante e soluções padronizadas ele

demonstra ser promissor em termos de economia de energia, favorecendo a obtenção de cerâmicas com os cátions homoganeamente distribuídos e pós nanométricos; pelo consumo de menor quantidade de calor. A formação e orientação da fase cristalina dependem da razão bismuto/titânio na solução precursora. Para razões inferiores a 1,0 a fase pirocloro $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ pode aparecer e conduzir a propriedades dielétricas e ferroelétricas indesejáveis. A fase cristalina $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ pode ser obtida para razão Bi/Ti no intervalo de 1,6-2,1 levando a constante dielétrica próxima à do monocristal de BIT ao longo do eixo c. A concentração de bismuto é muito importante na composição da cerâmica, pois esse íon influencia diretamente nas propriedades ferroelétricas, no comportamento de transição de fase e na estrutura cristalina de materiais ferroelétricos. Embora vários pesquisadores tenham tentado estabelecer as melhores condições de preparação do titanato de bismuto, o maior inconveniente para o uso deste material em dispositivos ferroelétricos está na elevada volatilidade do Bi a altas temperaturas. Portanto, diminuir a temperatura de processamento para reduzir a volatilização do Bi_2O_3 torna-se fundamental por intermédio do método de precursores poliméricos.

Este método consiste na formação de quelatos entre os cátions metálicos com um ácido carboxílico e, posterior, polimerização por intermédio de reação de poliesterificação com um poliálcool. A resina obtida possui os cátions distribuídos aleatoriamente em sua estrutura, sem segregação. A figura 4 ilustra as reações que ocorrem entre o ácido cítrico e o cátion (do metal) e posteriormente, entre esse complexo obtido e o etileno glicol:

Reação de complexação do metal com ácido cítrico:



Reação de esterificação entre citrato e etileno glicol:

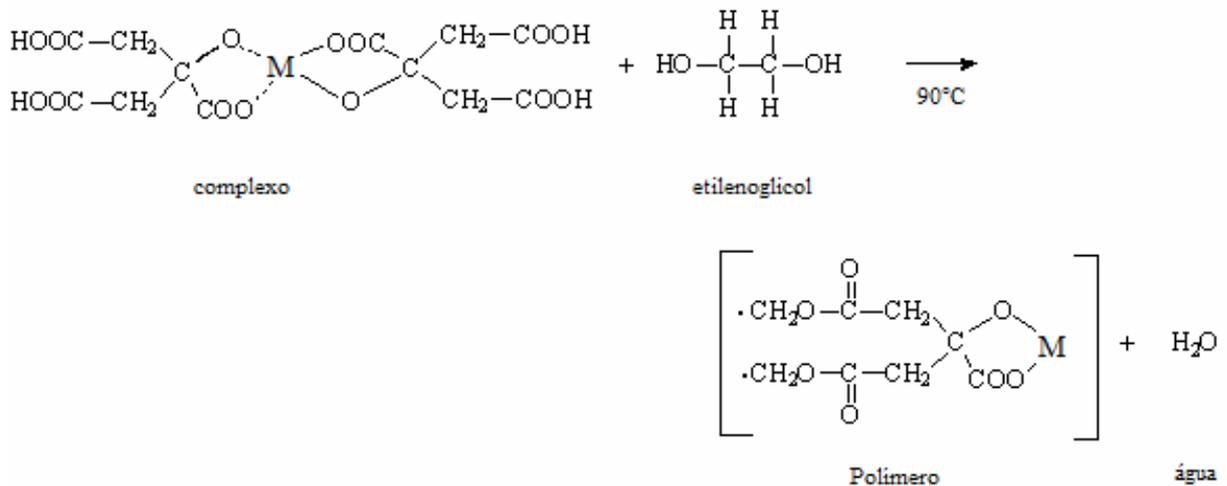


Figura 4: Esquema das reações desenvolvidas no método Pechini ⁴⁸.

Outro importante parâmetro que afeta as propriedades destas cerâmicas é o pH da solução resultante. Para os compostos com estrutura em camadas, geralmente a morfologia dos grãos se dá na forma de placas onde as propriedades elétricas são bem diferentes daquelas com morfologia colunar ou arredondada. Desta forma, um controle adequado do pH da solução terá um papel direto nas propriedades elétricas das cerâmicas.

Além do controle do pH, a concentração de bismuto é muito importante na composição da cerâmica, pois esse íon influencia diretamente nas propriedades ferroelétricas, no comportamento de transição de fase e na estrutura cristalina de materiais ferroelétricos.

Lee et. al., verificou que o excesso de bismuto em cerâmicas ferroelétricas provoca um aumento na constante dielétrica, quando comparado à cerâmica estequiométrica ou deficiente desse íon. Verificou-se também um máximo na polarização espontânea para um excesso de bismuto entre 2-3 mol%. A temperatura de Curie (T_c) diminui com o aumento na concentração de bismuto, sendo determinado entre 10-20 mol% o limite máximo possível de Bi dissolvido na matriz cerâmica, por difratometria de raios X ⁴⁹. Em outros trabalhos relatados na literatura com o titanato de bismuto ou materiais semelhantes da família dos compostos do tipo Aurivillius, utilizou-se excesso de bismuto na matriz cerâmica para compensar perdas por volatilização do próprio bismuto, evitando assim alteração da estequiometria ^{17, 50-53}.

Além da presença do excesso de bismuto para evitar possíveis variações de estequiometria, constata-se que o uso de íons doadores substituintes do sítio A no Bi^{3+} (La^{3+} , Nd^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+}) ^{17, 54, 55} ou sítio B do Ti^{4+} (W^{6+} , V^{5+} , Mo^{5+} , Nb^{5+}) torna-se essencial para promover melhoras substanciais nas propriedades do BIT como: aumento na polarização remanescente e no coeficiente piezelétrico, diminuição da condutividade e na fadiga ferroelétrica; ambas características desejáveis para aplicação tecnológica do material ⁵⁶⁻⁵⁹. O titanato de bismuto apresenta condutividade eletrônica do tipo p e conseqüentemente há um acréscimo da resistividade no material pela substituição do íon titânio por cátions de maior valência ⁶⁰⁻⁶³.

1.3 Sinterização de cerâmicas por microondas

O processo de sinterização dos materiais cerâmicos é uma etapa bastante importante do processamento; tal etapa pode ser realizada pelo método convencional via forno comum (câmara, mufla, tubular) ou até mesmo por outra técnica bastante promissora baseada na energia fornecida pelas microondas ⁶⁴⁻⁶⁶. No tratamento térmico com microondas é possível

um aquecimento volumétrico do material, o que resulta na possibilidade de aplicação de altas taxas de aquecimento, reduzindo marcadamente os tempos de processamento e sobrepondo uma série de dificuldades observadas em processos que utilizam técnicas convencionais de aquecimento rápido. A sinterização por microondas é um processo bastante interessante e com potencial uso para favorecer o acréscimo da densidade relativa dos compactos, diminuição de custos no processamento e rapidez no tratamento térmico além da redução do tempo de processamento, aumento da densidade relativa e microestrutura homogênea ⁶⁷⁻⁷¹. As microondas pertencem a uma porção do espectro eletromagnético com comprimentos de onda de 1mm a 1 m com frequências correspondentes de 300 MHz a 300 GHz. Nessa porção do espectro eletromagnético estão as frequências que são utilizadas em telefones celulares, radar e satélites de comunicação de televisão. Para aquecimento microondas, duas frequências, reservadas pela Comissão Federal de Comunicações Norte-Americana (FCC) para indústria, ciência e medicina (ISM) propósitos são comumente usadas. As duas frequências mais usadas são 0,915 e 2,45 GHz. Recentemente, fornos de microondas que permitem processamento em frequências variáveis desde 0,9 até 18 GHz foram desenvolvidos para processamento de materiais⁷². Esse processo possibilita o fornecimento de energia térmica de forma volumétrica, diminuindo o tempo de processamento e melhorando algumas propriedades dos materiais devido às vantagens sobre o processo de sinterização convencional. Normalmente utiliza-se SiC ou MgO como material susceptível à absorção da energia liberada pelas microondas. Através do processo de sinterização por microondas foi possível aumentar a densidade relativa e diminuir a temperatura de sinterização, como relatado na literatura para alguns materiais cerâmicos ⁷³⁻⁷⁵.

1.4 Cerâmicas funcionais texturizadas e síntese das partículas templates

Estudos têm demonstrado que capacitores de materiais como $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ apresentam excelentes propriedades elétricas tais como: baixa fadiga por polarização, alta retenção de polarização, baixa corrente de fuga e mínima tendência ao “imprint” que é a tendência de um estado de polarização tornar-se mais estável⁴. No entanto, a enorme dificuldade de orientar os domínios em cerâmicas de titanato de bismuto devido a sua estrutura em camadas requer o crescimento dessas cerâmicas texturizadas na direção *c*.

Cerâmicas funcionais texturizadas são alternativas atrativas para substituição de monocristais, pois elas têm demonstrado uma melhora significativa nas propriedades quando comparada às cerâmicas não texturizadas além de apresentarem propriedades semelhantes aos monocristais⁷⁶. O processo de texturização consiste basicamente em orientar de forma direcionada o crescimento dos grãos e conseqüentemente os domínios de modo a se otimizar as propriedades mecânica, elétrica, dielétrica, ferroelétrica além da condutividade térmica desses materiais, segundo uma determinada direção. No caso do titanato de bismuto, na forma policristalina, se apresenta orientado preferencialmente na direção do eixo-*c* onde sua condutividade é mais acentuada, enquanto que na direção do eixo *a-b* suas propriedades elétricas e ferroelétricas são otimizadas; por esse motivo o grande interesse em se obter essas partículas templates que irão indicar o direcionamento do crescimento dos grãos para obter as propriedades de interesse.

Estruturas cerâmicas texturizadas têm atraído crescente atenção devido à melhora das propriedades elétrica, mecânica e outras propriedades^{77, 78}. Contudo, tais cerâmicas texturizadas podem ser obtidas por diversas técnicas onde se aplica uma força mecânica como: sinterização por centelha de plasma “SPS”⁷⁹, prensagem à quente “hot pressing”⁸⁰⁻⁸², forjamento à quente “hot forging”^{78, 83, 84}, colagem por espalhamento “slip casting”⁸⁵, crescimento orientado de grãos “TGG”⁸⁶⁻⁸⁹ e colagem de folhas “tape casting”^{82, 90-92}.

Algumas delas necessitam de equipamentos de alto custo ou elevadas temperaturas o que confere conseqüentemente alto custo operacional dificultando sobremaneira o processo de texturização. Por outro lado, as técnicas de crescimento orientado de grãos e a colagem de folhas apresentam-se como promissoras de custo relativamente baixo e de fácil manuseio. Para o processo de texturização por essas duas técnicas, é necessário o uso de partículas com morfologia anisotrópica (templates) para orientação da matriz cerâmica em estudo. Essas partículas templates podem ser preparados por diversos métodos, como por exemplo: síntese hidrotérmica^{93,94} e síntese dos sais fundidos^{88,95-99}.

O preparo de sementes de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ de composição estequiométrica está detalhado na literatura⁹¹. Partiu-se de um pó de BIT amorfo preparado por hidrólise, com área específica de superfície de $6,7 \text{ m}^2/\text{g}$ tamanho médio de partícula de $0,2 \text{ }\mu\text{m}$. Partículas templates de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ foram preparadas pelo método dos sais fundidos: quantidade equivalente em massa de BIT amorfo e $\text{Na}_2\text{SO}_4 / \text{K}_2\text{SO}_4$ em uma mistura eutética foram adicionadas em uma barquinha de alumina selada e posteriormente aquecida a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 30 minutos. Após resfriamento até temperatura ambiente, o produto da reação foi lavado com água deionizada quente para remover os sais de sulfato e então seco a $90 \text{ }^\circ\text{C}$. As partículas de BIT obtidas na forma de placas com diâmetro entre $3\text{-}4 \text{ }\mu\text{m}$ e rugosidade de $0,3 \text{ }\mu\text{m}$. Uma análise por microscopia eletrônica de transmissão indicou que estas eram monocristais com o eixo-c perpendicular ao plano de maior superfície.

Seong-Hyeon também relatou a obtenção de partículas templates do BIT orientadas na direção c pelo método dos sais fundidos¹⁰⁰. Estas foram preparadas por aquecimento de uma mistura do pó do titanato de bismuto com NaCl e KCl a $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ por 12 minutos. Os sais foram removidos por lavagem das partículas com água deionizada a quente por pelo menos 5 vezes. Este procedimento resultou em partículas alongadas (tubulares) com a maior face perpendicular ao eixo-c cristalográfico.

1.5 Texturização das cerâmicas via tape casting

A técnica de tape casting (ou colagem de folhas) é utilizada para a fabricação de peças cerâmicas planas, finas (de 0,025 a 1 mm) e com áreas superficiais grandes¹⁰¹. Essa técnica tem despertado crescente interesse, especialmente em aplicações relacionadas à indústria eletrônica cujas principais aplicações incluem capacitores multicamadas de titanato de bário, substratos para circuitos eletrônicos e pacotes cerâmicos de multicamadas de alumina, e de vitrocerâmica¹⁰²⁻¹⁰⁴. A técnica foi originalmente desenvolvida na primeira metade do século XX, como um método de formar placas finas de materiais piezelétricos e capacitores¹⁰⁵. A primeira patente do processo, publicada em 1952, descreve o uso de barbotinas aquosas e não aquosas utilizando-se um dispositivo móvel provido de uma lâmina via processamento descontínuo¹⁰⁶. Avanços no processo de colagem de folhas cerâmicas, tanto em formulações quanto em equipamentos têm continuado a partir de 1970, quando as primeiras revisões sobre o processo foram publicadas^{107, 108}.

O processo consiste basicamente na preparação de uma barbotina a partir do pó cerâmico e na deposição dessa barbotina sobre uma superfície como forma de um substrato, geralmente um polímero. A barbotina é composta de vários componentes: solventes (água ou líquidos orgânicos), dispersantes, ligantes e plastificantes. Vários solventes podem ser utilizados no preparo da barbotina, porém soluções orgânicas são caras e algumas vezes perigosas e tóxicas, por outro lado, soluções aquosas são mais seguras e de baixo custo tornando-as mais apropriadas. Os solventes mais recomendados são aqueles à base de água frente aos solventes orgânicos que muitas vezes possuem alta toxicidade^{91, 109-111}.

Depois da evaporação do solvente, resta um filme flexível que é separado da superfície e pode ser enrolado, cortado, perfurado, estampado ou laminado. Em seguida, o material é tratado termicamente a baixas taxas de aquecimento para a eliminação das substâncias orgânicas e sinterizado resultando em elevada densidade. As características da barbotina

influenciam o arranjo das partículas no corpo a verde, o que, por sua vez, determina o comportamento da sinterização e as propriedades finais da peça fabricada. Assim, a barbotina usada na colagem de folhas cerâmicas deve ser homogênea e estável e suas características precisam ser preservadas durante todas as etapas do processamento. A Figura 5 a seguir ilustra o equipamento para deposição de filmes espessos ¹¹²:

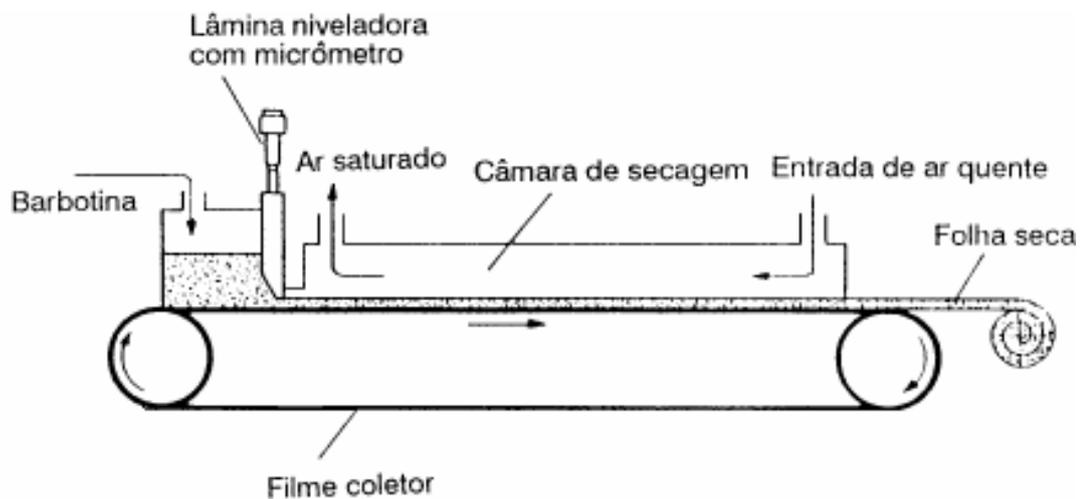


Figura 5: Processo de deposição de filmes espessos via tape casting.

A texturização via colagem de folhas consiste em adicionar as partículas templates altamente orientadas em uma direção preferencial, no caso do $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ na direção do eixo c , juntamente com os pós cerâmicos na presença do solvente, dispersante, plastificante e o ligante com posterior moagem e agitação mantendo aquecimento constante - obtenção da barbotina. A barbotina preparada é então depositada sobre o substrato com velocidade de escoamento controlada e fluxo de ar para secagem, obtendo-se os filmes espessos maleáveis os quais são cortados, compactados e submetidos à calcinação e sinterização nas mesmas condições otimizadas para as cerâmicas policristalinas.

O grau de orientação das cerâmicas texturizadas pode ser quantificado pelo cálculo do fator de Lotgering (f)¹¹³ que relaciona a razão entre os valores das intensidades dos picos da difração de raios X diretamente ligados àquela orientação de interesse, conforme determinado na literatura segundo a equação a seguir¹¹⁴:

$$f = \frac{P - P_o}{1 - P_o} \quad \text{equação 1}$$

$$P = \Sigma I(001) / \Sigma I(hkl)$$

$$P_o = \Sigma I_o(001) / \Sigma I_o(hkl) \quad \text{equação 2}$$

O valor de P é a soma da intensidade dos picos de difração no plano paralelo das amostras sinterizadas e P_o é a soma da intensidade dos picos do pó padrão orientado randomicamente; onde os picos de interesse do plano paralelo são (001).

1.6 Trabalhos relatados na literatura sobre texturização

Num trabalho realizado por colagem de folhas, Kan⁹¹ preparou titanato de bismuto texturizado ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$), partindo-se de partículas templates obtidas por fusão de sais. Os templates foram alinhados na matriz das partículas finas com sua maior superfície paralela ao plano do tape casting. O efeito das condições de sinterização no material foi investigado, verificando-se que o grau de orientação dos grãos (fator f) aumenta com o acréscimo da temperatura de sinterização, tempo de imersão e razão de aquecimento. Um alto valor de f pode ser alcançado ($f > 0,92$) através do controle minucioso de parâmetros de sinterização. As cerâmicas de titanato de bismuto apresentaram alta anisotropia em suas propriedades dielétricas nas direções paralela e perpendicular ao plano de deposição da colagem das fitas, devido à formação da estrutura altamente texturizada.

Kim et. al. também obteve filmes espessos texturizados de $(\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4})\text{TiO}_3$ por colagem de folhas seguido de sinterização. Altos valores de constante dielétrica para esses filmes foram encontrados (5700 e 7000 a 1MHz), principalmente após otimização do tempo de tratamento no equipamento tape casting. Além disso, a morfologia da superfície e a composição química também foram alteradas após o tratamento térmico. A possibilidade de alteração da superfície desses filmes, as quais foram claramente demonstradas nesse estudo, puderam viabilizar a produção de dispositivos ferroelétricos ajustáveis de baixo custo ¹¹⁵.

Em outro estudo de Kimura ¹¹⁶ os mecanismos de texturização foram avaliados em cerâmicas ferroelétricas com estrutura em camadas de bismuto (BLSF) e texturizadas na direção (001), preparadas pelo método TGG (templated grain growth) usando partículas templates dessas cerâmicas BLSF. A formação e crescimento das camadas dos grãos na matriz sobre as sementes foram mecanismos significantes para o desenvolvimento da textura. Outro mecanismo de desenvolvimento da textura foi a formação do contato face-a-face entre os grãos da semente na forma de placas e os grãos crescidos da matriz também nesta forma. As folhas foram cortadas (10 x 10 milímetros) e laminadas para dar forma aos compactos à verde, com uma espessura de aproximadamente um milímetro. Os estojos compactos foram aquecidos a 500 °C para eliminar a pasta solvente, e então sinterizados sob várias condições. A textura foi avaliada pela análise de difração de raios X na maior face do compacto, usando o valor de Lotgering (f) indicando alto grau de texturização.

O efeito da texturização sobre as propriedades dielétricas foi investigado por Yan ⁷⁹ onde cerâmicas $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ policristalinas sinterizadas mostraram uma redução gradual no d_{33} a temperatura ambiente após tratamento desde 25 °C até 450 °C. As cerâmicas texturizadas mostraram maior resistência ao tratamento térmico; em 450 °C ocorre uma mudança abrupta no d_{33} para o material texturizado, que pode ser consequência de mudança de fase enquanto entre 500 e 650 °C permanece estável. A despolarização é assistida por um mecanismo de

stress interno. Esses efeitos são menores nos materiais texturizados, que explica o aumento na resistência ao tratamento térmico com aumento da textura. Como citado anteriormente, o titanato de bismuto apresenta elevada temperatura de Curie (675 °C) e por isso o grande interesse em usá-lo como dispositivo ferroelétrico.

Num estudo de Hong ¹¹⁷ foram obtidas cerâmicas texturizadas de BIT dopadas com o íon nióbio para $(\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x/5}\text{Nb}_{x/5}\text{O}_{12}, x = 0,02)$ por crescimento de grãos via “partículas templates” (TGG). O uso de precursores finos na forma de pó levou a uma melhora na densificação da cerâmica, enquanto a dopagem com nióbio reduziu a condutividade e perda dielétricas, possibilitando a polarização em altas temperaturas e elevados campos elétricos. Amostras sinterizadas apresentaram propriedades dielétricas e piezelétricas anisotrópicas quando medidas na direção paralela e perpendicular ao plano da deposição (por exemplo, a polarização remanescente variou mais de 15 vezes nas duas direções). A constante de piezeletricidade paralela ao plano de deposição foi de 30 pC/N, ou seja, 77% do valor para o monocristal).

Um trabalho detalhado feito por Weiwu Chen ¹¹⁸ mostrou cerâmicas de titanato de bismuto dopado com nióbio ($\text{Bi}_4\text{Ti}_{2,996}\text{Nb}_{0,004}\text{O}_{12}$) texturizadas, porém por outra técnica: alinhamento magnético via “gelcasting”, com grãos altamente orientados no plano a-b e partindo-se de pós cerâmicos obtidos pelo método convencional, de estrutura micrométrica. Orientação elevada no plano a-b, paralelo à direção do campo magnético (I/B) foi obviamente observada nos compactos à verde ($f_{(200)/(020)} = 0,41$) e nas amostras sinterizadas ($f_{(200)/(020)} = 0,67$). A amostra sinterizada apresentou grãos na forma de placas com densidade 97% da teórica. Comparada á amostra sem alinhamento magnético, a amostra alinhada magneticamente mostra melhor constante dielétrica na direção //B (160 versus 120 na temperatura ambiente e 350 versus 250 a 580 °C).

O inconveniente para o uso do BIT em dispositivos ferroelétricos está na elevada volatilidade do Bi_2O_3 em altas temperaturas, com isso o excesso de bismuto torna-se importante para minimizar esse efeito. A síntese de cerâmicas ferroelétricas do tipo Aurivillius pelo método dos precursores poliméricos, em especial o titanato de bismuto também possibilita a diminuição das temperaturas de processamento e sinterização. Cerâmicas de BIT apresentam orientação randômica, com maior tendência na direção do eixo c, porém suas propriedades são otimizadas na direção a-b que é perpendicular à anterior.

Os resultados apresentados na literatura das cerâmicas texturizadas são bastante promissores, possibilitando melhora da densidade relativa, características piezelétricas, dielétricas e ferroelétricas do material. Portanto, o desenvolvimento de microestruturas texturizadas por colagem de folhas com adição de partículas templates orientados na direção do eixo c apresenta-se como um modo eficiente para melhorar a performance do BIT, considerando-se também o grande potencial para uso em dispositivos ópticos e eletroeletrônicos dessa classe de materiais.

CAPÍTULO 2

II. OBJETIVOS

Os resultados descritos na literatura mostram cerâmicas texturizadas preparadas a partir dos pós sintetizados por métodos convencionais. Como na literatura existem poucos trabalhos sobre texturização envolvendo o método Pechini, propôs-se a obtenção de cerâmicas texturizadas do BIT utilizando os pós obtidos pelo método dos precursores poliméricos. Dessa maneira, os objetivos específicos são:

- Obter pós de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, com excesso de bismuto, com excesso de bismuto e dopado com nióbio utilizando o método químico dos precursores poliméricos. Avaliar o efeito do nióbio como dopante nas propriedades elétricas, dielétricas, ferroelétricas e microestruturais das cerâmicas;
- Sintetizar partículas templates de titanato de bismuto com elevada orientação na direção do eixo-c, para posterior obtenção de cerâmicas texturizadas do $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ puro e dopado com nióbio;
- Preparar cerâmicas policristalinas na forma de compactos cerâmicos e texturizadas via colagem de folhas, na presença de partículas templates, a partir dos pós obtidos pela síntese química, avaliando-se o papel da temperatura de sinterização na densidade;
- Avaliar as propriedades das cerâmicas policristalinas e texturizadas comparando-as quanto ao efeito da texturização nas propriedades ferroelétricas do material, caracterizado pela estrutura típica em camadas de bismuto.

CAPÍTULO 3

III. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Reagentes utilizados e composição das cerâmicas

Para obtenção dos pós cerâmicos e barbotinas para deposição dos filmes espessos foram utilizados diversos reagentes de pureza pró-análise (P.A.). As tabelas 2 e 3 indicam a fórmula, teor e marca dos reagentes além da composição e respectiva nomenclatura das cerâmicas avaliadas, respectivamente.

Tabela 2: Reagentes precursores para obtenção dos citratos metálicos.

Reagente	Fórmula	Teor (%)	Marca
Isopropóxido de titânio	$Ti(OC_3H_7)_4$	97,0	Alfa Aesar
Nitrato de bismuto	$Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	100,1	Mallinckrodt
Pentóxido de nióbio	Nb_2O_5	99,99	Alfa Aesar
Ácido cítrico	$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$	99,5	Merck
Etilenoglicol	$C_2H_6O_2$	99,7	Synth
Ácido nítrico	HNO_3	99,9	Synth
Etilenodiamina	$C_2H_8N_2$	98,0	Nuclear
Hidróxido de amônio	NH_4OH	99,9	Qhemis
Óxido de bismuto	Bi_2O_3	98	Vetec
Hidrogenosulfato de potássio	$KHSO_4$	98,5	Vetec
Sulfato de sódio	Na_2SO_4	99,0	Synth
Ácido acrílico	$C_3H_4O_2$	99	Aldrich
Glicerina	$C_3H_5(OH)_3$	99,5	Cromoline
Polivinilálcool	$(C_2H_4O)_n$	99,6	Vetec

Tabela 3: Composição dos sistemas, com excesso de bismuto e dopados com nióbio.

Sistema	Composição	% Bi excesso (mol)	% Nb (mol)
BIT estequiométrico	$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	0	---
BIT3%	$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12} + 3\% \text{ Bi}$	3	---
BIT5%	$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12} + 5\% \text{ Bi}$	5	---
BIT7%	$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12} + 7\% \text{ Bi}$	7	---
BIT10%	$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12} + 10\% \text{ Bi}$	10	---
BIT20%	$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12} + 20\% \text{ Bi}$	20	---
BIT30%	$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12} + 30\% \text{ Bi}$	30	---
BIT01	$\text{Bi}_4\text{Ti}_{2,999}\text{Nb}_{0,001}\text{O}_{12} + 10\% \text{ Bi}$	10	0,1
BIT02	$\text{Bi}_4\text{Ti}_{2,998}\text{Nb}_{0,002}\text{O}_{12} + 10\% \text{ Bi}$	10	0,2
BIT04	$\text{Bi}_4\text{Ti}_{2,996}\text{Nb}_{0,004}\text{O}_{12} + 10\% \text{ Bi}$	10	0,4

3.2 Preparo das soluções de citratos metálicos

Foram preparados citratos dos metais utilizados: titânio, bismuto e nióbio partindo respectivamente de: isopropóxido de titânio, nitrato de bismuto e óxido de nióbio. Todos os materiais de pureza pró-análise e procedência segundo as especificações da tabela 2. Para os metais titânio e nióbio foram preparadas soluções estoque, enquanto que, para o bismuto a solução orgânica foi preparada somente no momento do uso, pois a solução de citrato de bismuto não é estável com o tempo. Os citratos dos metais foram estequiometricamente preparados através de pesagem em balança analítica. A mistura contém 1 mol do metal (M), 4 mol de ácido cítrico (AC) e 16 mol de etilenoglicol (EG), estabelecendo-se assim a proporção 1: 4: 16 (M:AC:EG).

Para preparo do citrato de nióbio, partiu-se do óxido de nióbio. Este foi disperso em ácido fluorídrico diluído formando uma solução leitosa, passando por decantação, seguida de sucessivas lavagens com água destilada para eliminar o fluoreto. A solução resultante foi então basificada formando um precipitado de hidróxido de nióbio, dissolvido em seguida na

presença de ácido cítrico e etilenoglicol. A solução de citrato de titânio foi preparada pela dissolução de isopropóxido de titânio em etilenoglicol previamente aquecido. Posteriormente foi adicionada a massa correspondente de ácido cítrico, sob agitação constante, até total dissolução e obtenção final da solução estoque. Já a solução do citrato de bismuto foi preparada no momento do uso, dissolvendo-se nitrato de bismuto pentahidratado em quantidade mínima de ácido nítrico seguida das adições de ácido cítrico e etilenoglicol correspondentes.

3.3 Padronização dos citratos metálicos

Após o preparo das soluções pelo método dos precursores poliméricos, foi realizada a padronização através de análise gravimétrica em triplicata em cadinhos de platina de alta estabilidade, cuja massa (m_1) foi previamente determinada. Uma quantidade de massa da solução do metal (m_2) foi calcinada a 800 °C durante 4h, obtendo um pó fino na forma de óxido, que após pesagem resultou na massa (m_3). A diferença de massa ($m_3 - m_1$) equivale a massa do óxido do metal, enquanto ($m_2 - m_1$) a massa da solução. De posse da massa da solução e a massa do óxido foi possível calcular a concentração da solução de cada citrato em termos da massa do metal/ massa da solução. O óxido do metal formado também foi caracterizado por medidas de difração de raios X.

3.4 Preparo das soluções matrizes

Para obtenção dos pós foram misturadas as soluções dos citratos metálicos em suas devidas proporções. A solução contendo o íon formador da rede foi adicionada primeiramente, seguida da solução contendo o íon modificador da rede. Seguiu-se, portanto a devida ordem de adição: a) titanato de bismuto puro e com excesso de bismuto - primeiro citrato de titânio, seguido de citrato de bismuto; b) titanato de bismuto com excesso de Bi dopado com nióbio - citrato de nióbio, citrato de titânio e citrato de bismuto.

A massa calculada estequiometricamente da solução de titânio foi transferida a um béquer e adicionou-se água destilada, com agitação constante mantendo-se aquecimento por volta de 40 °C. Em outro béquer junto à massa de nitrato de bismuto foi adicionada pequena porção de ácido nítrico para dissolução. À primeira solução adicionava-se a massa de ácido cítrico correspondente do bismuto, dissolvendo facilmente. O bismuto dissolvido era desta vez entornado ao outro béquer, lentamente sempre sob agitação e posteriormente misturado o volume correspondente de etilenoglicol. Para preparo de soluções matrizes contendo nióbio como dopante, adiciona-se o citrato de nióbio e em seguida o citrato de titânio no mesmo béquer.

3.5 Obtenção e pré-calcinação das resinas poliméricas

As soluções matrizes foram mantidas sob agitação e aquecimento em 100 °C até evaporação da água. Quando o volume era consideravelmente diminuído, a solução tornava-se turva e aguardava seu resfriamento. Neste béquer era adicionada lentamente etilenodiamina (base) até pH= 10 com liberação de calor e evolução de gases, para estabilizar o bismuto anteriormente dissolvido. Em seguida ao preparo da solução matriz, procedia-se a evaporação de toda água e desprendimento de gases provenientes da resina polimérica. A resina formada de cor marrom escura e de consistência visco-elástica era levada ao forno e pré-calcinada a 300°C durante 2 horas para queima de parte da matéria orgânica e conseqüente liberação de vapores resultantes. Foi utilizado forno tipo mufla da marca EDG modelo FC1 para tratamento térmico desta etapa.

3.6 Moagem e calcinação das resinas, obtenção e moagem dos pós de BIT

As resinas obtidas da pré-calcinação foram moídas em almofariz e pistilo de porcelana durante 10 minutos e calcinadas em forno câmara mantendo-se o tempo constante em 4 horas e variando-se a temperatura desde 500 até 800 °C em atmosfera ambiente. Após esse tempo as

amostras eram retiradas do forno e compunham os pós cerâmicos de partida (matriz cerâmica), os quais foram moídos em jarro de polietileno de alta densidade com bolas de zircônia estabilizada na presença de álcool isopropílico como dispersante por 4 horas. A mistura resultante da moagem era entornada em uma bandeja de vidro previamente aquecida, de modo a evaporar todo solvente; o pó restante foi passado por uma peneira de 100 mesh e armazenado.

3.7 Preparo dos pós para análise microestrutural

As amostras para análise de área superficial foram tratadas termicamente a 350°C durante 24 horas em forno convencional, para perda da umidade destas e só depois levadas ao equipamento ASAP 2010 Micromeritics, para determinação da superfície específica pelo método BET¹¹⁹. Medidas da morfologia dos pós por microscopia eletrônica de varredura: estes foram dissolvidos em pequena quantidade de querosene (solvente apolar) e moídos durante cerca de 10 minutos em almofariz e pistilo de ágata, para quebra dos aglomerados. Em seguida foi preparada uma suspensão de cada composição sob investigação, cuja pequena alíquota era depositada em um suporte de mica e então metalizada com uma fina camada de ouro prosseguindo-se a caracterização por microscopia.

3.8 Medidas de área específica de superfície

Para determinação da área superficial externa dos pós primeiramente estes foram tratados 24h a 350 °C para perda de toda umidade em forno convencional EDGCON - modelo 3P, utilizando-se quantidade mínima de 0,5 g por amostra. Em seguida as amostras foram levadas para análise em equipamento ASAP 2010 MICROMERITICS. Os resultados são obtidos pela relação da adsorção de nitrogênio na superfície da amostra, ou seja, as pressões parciais desse gás na amostra e em um padrão; os resultados obtidos são baseados no método

de BET. Estimou-se o tamanho de partícula pela equação 3, baseado na área específica de superfície segundo descrito na literatura ^{120, 121}:

$$S_{\text{BET}} = 6 / (\rho \cdot d) \quad \text{equação 3}$$

Sendo:

$$\rho_{\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}} = 8,04 \text{ Kg/m}^3$$

S_{BET} = área de superfície específica em m^2/g

d = tamanho da partícula, em μm

3.9 Compactação e sinterização das cerâmicas

Fez-se prensagem uniaxial (200 MPa) e isostática a (210 MPa) das cerâmicas para conformação e resistência mecânica em molde de 8mm de diâmetro, partindo de aproximadamente 0,5g para cada amostra. Os compactos à verde foram sinterizados em um forno convencional EDG 7000 modelo EDG COM 3P (T máxima 1000 °C) na temperatura 800 °C-1h e razão de aquecimento de 10°C/min sempre constante. Eventualmente utilizou-se titanato de bismuto puro como atmosfera de compensação, com 5% da massa total das amostras e um conjunto para sinterização que não permitisse o fluxo de ar externo e possíveis perdas por volatilização. Também foi utilizado para sinterização dos compactos à verde um forno microondas convencional de uso doméstico, marca Panasonic, modificado. Foi adaptado um controlador de potência marca INCON modelo CNT 110 e um controlador de temperatura Flyever. As amostras no interior dos cadinhos de alumina foram alojadas em uma caixa cilíndrica, (60 mm de diâmetro e 80 mm de altura) em carbeto de silício, material opaco a radiação permitindo a absorção da mesma. Essa caixa foi isolada termicamente por uma manta de alumina com a finalidade do calor gerado pela radiação não irradiar para o interior do forno de microondas. A taxa de aquecimento utilizada foi de 40 °C /min até a temperatura

de 800 °C e mantida durante 15 minutos. Os fornos utilizados para sinterização estão representados na figura 6 a seguir.



Figura 6 - Forno convencional (a) e microondas (b) para sinterização dos compactos cerâmicos.

3.10 Microscopia eletrônica de varredura (MEV e FEG)

Foi realizada caracterização por MEV dos pós e discos cerâmicos sinterizados de BIT com excesso de Bi, com excesso e dopado e das cerâmicas texturizadas obtidas por colagem de folhas. O objetivo foi investigar a microestrutura, forma dos grãos e empacotamento, tanto na face quanto na perpendicular. Após o polimento, para as cerâmicas policristalinas e texturizadas foi realizado ataque térmico durante 15 minutos a 50 °C abaixo da temperatura de sinterização. A técnica de microscopia eletrônica de varredura (FEG) também foi utilizada para um estudo mais aprimorado da morfologia dos pós dopados com nióbio e das partículas templates do BIT com elevada orientação na direção c. Para obtenção das micrografias por FEG foi utilizado o microscópio modelo JSM 6330F da marca JEOL (JAPAN) enquanto para as micrografias por MEV foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura modelo SM 300, Marca Topcon (USA).

3.11 Medidas de difratometria de raios X (DRX)

No difratômetro de raios X a radiação com comprimentos de onda típicos de raios-X incidindo sobre os planos cristalográficos da amostra provoca uma difração quando o ângulo de incidência do feixe (θ) e a distância interplanar de uma determinada série de planos cristalográficos (d_{hkl}) satisfazem a lei de Bragg, ou seja, $n\lambda = 2d \cdot \sin\theta$.

Os dados de DRX foram obtidos no intervalo de 2θ entre 20° e 80° , com incremento $\Delta 2\theta = 0,02^\circ$ e tempo de contagem por ponto = 0,3 s. Para as amostras analisadas posteriormente pelo método de Rietveld ¹²², as medidas foram realizadas no intervalo entre 20° e 120° , incremento $\Delta 2\theta = 0,02^\circ$ e tempo de contagem por ponto = 1s. Foram feitas análises dos pós ou nos compactos sinterizados, utilizando um difratômetro de raios X da marca Rigaku modelo RINT2000. Utilizou-se esta técnica para determinar as fases presentes, ordenamento a longa distância e cristalinidade.

3.12 Medidas de espectroscopia na região do infravermelho (I.V.)

O espectro na região do infravermelho está relacionado às transições na molécula entre os níveis de energia rotacional e vibracional a partir do menor estado de energia eletrônica. Numa molécula diatômica tem -se apenas vibração de estiramento podendo-se aplicar a lei de Hooke ($F = -k \cdot x$) e a frequência vibracional η (cm^{-1}) é dada por:

$$\eta = 1/2\pi c \cdot (f/\mu)^{1/2},$$

c = velocidade da luz

f = constante da força de ligação

μ = massa reduzida do sistema

Neste trabalho, as amostras foram analisadas por espectroscopia no infravermelho ao longo do preparo das amostras cristalinas. Analisaram-se os pós obtidos por calcinação em 700 °C por 4 horas, para acompanhar a formação das ligações metal oxigênio dos óxidos ou de compostos intermediários como carbonatos. As amostras foram preparadas por diluição em KBr e prensadas na forma de pastilhas. Foi utilizado um espectrofotômetro na região do infravermelho com faixa de medida de 400 até 4000 cm^{-1} , Nicolet Impact 400.

3.13 Medidas de espectroscopia de absorção eletrônica na região do ultravioleta-visível (UV-Vis)

Essas medidas foram realizadas nas cerâmicas obtidas através da queima das resinas orgânicas e posterior calcinação das mesmas a 700 °C-4h, para todas as composições. Esses pós foram então submetidos a medidas de fotoluminescência na região do ultravioleta até a do visível (800 a 200 nm) na temperatura ambiente em um CARY 5000 UV-VIS-NIR SPECTROPHOTOMETER. Com essas medidas foi possível determinar o “band gap” do material em estudo, utilizando-se o modelo de Kubelka e Munk¹²³ e da equação de Wood e Tauc¹²⁴ que consistem em correlacionar a porcentagem de reflectância com a energia do gap.

3.14 Medidas de espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica amplamente utilizada para a caracterização de materiais, identificando os tipos de ligações e fornecendo informações sobre o grau de desordem da rede cristalina. Ela mede os modos vibracionais e as respectivas bandas características de cada material em estudo, segundo as regiões possíveis de transição em função da energia fornecida para a estrutura do material; determina o ordenamento a curta distância das ligações. O efeito Raman consiste de uma variação do comprimento de onda que é espalhado por moléculas. A forma das bandas obtidas por intermédio das medidas de Raman pode indicar se o material é amorfo ou cristalino; quanto mais larga a banda do

material, mais amorfo ele se apresenta. Quando um feixe de luz monocromática incide numa dada estrutura, cujas dimensões são menores que o comprimento de onda da luz incidente, ocorre o fenômeno do espalhamento. A maior parte da luz espalhada apresenta o mesmo comprimento de onda da luz incidente e este espalhamento é conhecido como espalhamento de Rayleigh. Uma pequena parcela desta luz espalhada, no entanto, apresenta um comprimento de onda diferente daquele da luz incidente, e a sua existência constitui o efeito Raman. No presente trabalho as medidas foram realizadas em um espectrofotômetro com transformada de Fourier, RFS 100/S Bruker, excitado por laser Nd-YAG a 1064 nm.

3.15 Determinação da densidade a verde e relativa (método de Arquimedes):

Mediu-se a massa, espessura e diâmetro de cada disco cerâmico antes da sinterização; a partir dos valores obtidos e usando a equação abaixo, determinou-se a densidade a verde:

$$d_{verde} = \frac{massa}{\pi \cdot r^2 \cdot h} \quad \text{equação 4}$$

Onde: r é o raio e h a espessura do disco

Os discos sinterizados foram submersos em água durante 24 h e logo após mediu-se massa úmida e massa submersa de cada disco cerâmico, em uma balança específica: modelo AG 245 da marca Mettler Toledo, determinando-se a densidade pelo método de Arquimedes através da equação:

$$d_{Arquimedes} = \frac{m_{úmida}}{m_{submersa}} \cdot \rho_{H_2O} \quad \text{equação 5}$$

Sendo: ρ_{H_2O} a densidade da água na temperatura da medida das massas

3.16 Preparo das barbotinas de BIT estequiométrico e dopado

As barbotinas de titanato de bismuto puro e dopado com nióbio foram preparadas de modo semelhante ao descrito na literatura por Kan ⁹¹. Basicamente fez-se uma suspensão de 10% em massa do pó cerâmico obtido por Pechini em água deionizada (solvente), seguido de adição dos componentes: ácido acrílico como dispersante (1%), glicerina como plastificante (5%), polivinilálcool como ligante (10%) - porcentagem em relação à massa do pó cerâmico, além do ajuste de pH = 9 com hidróxido de amônio. Posteriormente a solução foi moída em jarro de polipropileno com bolas de zircônia durante 24h, entornada em um béquer com agitação magnética e aquecimento brando até formação de uma solução viscosa.

3.17 Síntese das partículas templates do titanato de bismuto

As partículas templates foram obtidas através da síntese dos sais fundidos semelhante ao processo descrito por Kan ⁹¹ que consistiu basicamente na mistura dos sais: hidrogenossulfato de potássio (HSP) e sulfato de sódio (SS) em quantidades equivalentes, junto à igual massa de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ amorfo (1HSP:1SS:2BIT) obtido pelo método de mistura de óxidos com 10% de excesso de bismuto na composição. A massa da mistura resultante foi colocada em um cadinho de alumina fechado com tampa e aquecida até a temperatura de 1000 °C durante 30 minutos, resultando logo após resfriamento em uma massa fundida. Esta foi dissolvida e depois lavada sucessivas vezes em água deionizada a quente de modo a eliminar todo resquício de sal resultante da fusão.

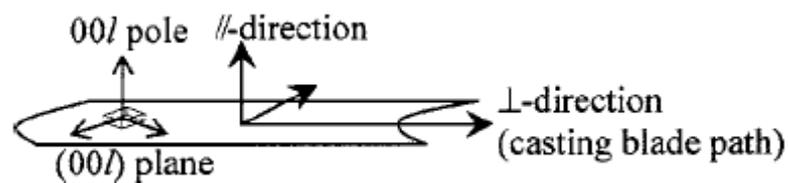
3.18 Obtenção dos filmes espessos por colagem de folhas

O Equipamento utilizado foi um Table Top Tape Caster (TTC - 1200) RICHARD E. MISTLER, como indicado na figura 7 a seguir. Foi usado suporte de 4" (Doctor Blade Assembly), com lâmina regulável desde 25 a 300 μm de espessura, substrato de polietileno tereftalato como base e velocidade máxima de escoamento 1,20 cm/s. A barbotina foi

otimizada com ajuste da viscosidade aproximadamente 3000 mPa.s e depositada sobre o substrato com velocidade de 0,5 cm/s, vazão do ar 40 Psi a temperatura ambiente, com abertura da lâmina entre 100 e 125 μm para obtenção dos filmes espessos.



(a)



(b)

Figura 7 - (a) Equipamento de tape casting - Richard E. Mistler. (b) Direções macroscópicas das amostras paralela (\parallel) e perpendicular (\perp) definidas pelo processo de colagem das fitas.

3.19 Compactação e sinterização das cerâmicas e filmes espessos

Os filmes espessos do sistema BIT foram empilhados em 20 camadas, cortados na forma de discos com 8 mm de diâmetro, compactados por prensagem uniaxial (160 MPa) em molde de aço em temperatura ambiente e a quente (100 °C durante 5 minutos) com a finalidade de favorecer a compactação das multicamadas. Posteriormente foram calcinados a 500 °C-3h (taxa de aquecimento 1 °C/min) e sinterizados a 800 °C-1h (taxa de aquecimento 10 °C/min). Para se avaliar o efeito da texturização nas amostras, os filmes espessos sinterizados foram cortados na longitudinal, possibilitando então medidas de caracterização em duas direções

distintas: paralela (//) e perpendicular (\perp) ao plano do tape casting. Todas amostras, discos cerâmicos e filmes espessos, foram sinterizadas em atmosfera ambiente. A prensa à quente utilizada foi uma prensa da marca Charlott (15 toneladas carga máxima) acoplada a um sistema de aquecimento por resistências elétricas e um controlador de temperatura possibilitando atingir até 200 °C, conforme a figura 8.



Figura 8: Prensa uniaxial com controle de temperatura acoplado para obtenção de filmes espessos compactos.

3.20 Medidas de tensão-corrente

As medidas tensão-corrente foram realizadas com auxílio de uma fonte de tensão (KEITHLEY 237), variando a voltagem de 0 a 1100 V no modo pulsado. As amostras das cerâmicas policristalinas e texturizadas, sinterizadas em forno convencional e microondas foram lixadas mantendo as superfícies paralelas, e em ambas faces foi depositado eletrodo de prata para o contato elétrico. O porta-amostra de polietileno na forma de um cilindro dividido em 2 partes de material isolante e eletrodos de cobre. A resistividade da amostra pode ser definida pela equação 6, ou Lei de Ohm:

$$\mathbf{E = \rho \cdot J} \quad \text{equação 6}$$

Sendo:

E - o campo elétrico aplicado;

ρ - a resistividade do material;

J - a densidade de corrente.

3.21 Medidas de histerese ferroelétrica (P-E)

As medidas de polarização-campo foram realizadas com auxílio de uma fonte amplificadora RADIANT Technologies INC; modelo RT 600HVA, 4000V (tensão máxima de 4000V). As amostras cerâmicas policristalinas e texturizadas foram preparadas da mesma maneira que para medidas tensão-corrente. Foi utilizado um porta-amostra de polietileno, com as amostras parcialmente submersas em óleo de silicone. Aplicou-se uma tensão variável máxima definida por cada amostra. O intervalo entre cada ponto era de 4 ms. Utilizou-se o programa “charge 5” para registro dos dados.

3.22 Medidas de capacitância e perda dielétrica em função da temperatura

Foram realizadas utilizando um impedancímetro HP 4192A LF Mountain View (5Hz a 13MHz) conectado a um forno FLYEVER com controlador de temperatura FE50RP até aproximadamente 700°C, nas frequências de: 0,1; 1; 10; 100, 1000 e 10000 KHz. Utilizou-se o modo C-D, uma tensão aplicada de 1V e um programa acoplado a esses equipamentos para registro e coleta dos dados; as amostras foram recobertas com eletrodo de prata. A constante dielétrica do material foi determinada pela equação 7:

$$C = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot (A / d) \quad \text{equação 7}$$

Sendo:

C - a capacitância;

ϵ_0 - a permissividade dielétrica no vácuo = $8,854238837 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 / \text{N m}^2$;

ϵ_r - a permissividade relativa do material.

A - é área do eletrodo ou capacitor;

d - a espessura do eletrodo ou capacitor;

CAPÍTULO 4

IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CERÂMICAS ESTEQUIOMÉTRICAS E COM EXCESSO DE Bi

4.1.1 Estudo da temperatura de calcinação e do excesso de Bi por difração de raios X

A resina pré-calcinada do titanato de bismuto puro foi submetida a um estudo de calcinação em várias temperaturas com tempo constante, desde 400 até 800 °C para formação da fase do titanato de bismuto. Após escolha da temperatura de calcinação, variou-se o excesso de bismuto também mantendo o tempo de calcinação constante. Para identificação das fases presentes foram consultadas fichas cristalográficas dos padrões: β -Bi₂O₃ JCPDS 27-50, Bi₄Ti₃O₁₂ JCPDS 73-2181 e Bi₁₂TiO₂₀ JCPDS 42-186. As medidas de difração de raios X dos pós para os dois casos estão representadas nas figuras 9 e 10 onde a fase predominante é a do Bi₄Ti₃O₁₂.

Nota-se uma evolução na formação da fase de titanato de bismuto desde a menor até a maior temperatura. Para calcinação na temperatura 400 °C verifica-se a formação de óxido de bismuto (Bi₂O₃), cuja fase indesejada é caracterizada pelos picos de difração representados na figura 9 (a-b). A partir de 500 °C a fase Bi₄Ti₃O₁₂ já pode ser identificada, principalmente pelo pico de difração de maior intensidade (117) figura 9-b, mas ainda há presença do Bi₂O₃. Nas demais temperaturas, a fase do titanato de bismuto encontra-se mais definida com seus respectivos picos identificados, conforme a figura 9 (c,d,e). Após estudo, escolheu-se a temperatura de 700 °C como mais adequada para calcinação devido à formação bem definida da fase Bi₄Ti₃O₁₂, e muito semelhantes aos valores relatados na literatura para obtenção do titanato de bismuto por métodos químicos de síntese^{51, 125}.

Quando se analisa o comportamento da variação do excesso de bismuto na composição a 700 °C-4h observa-se que o BIT estequiométrico (fig. 10-a) apresentou a maioria dos picos correspondentes ao $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ com estrutura ortorrômbica típica: perovskita com camada de bismuto. Nas demais composições, também foi identificada predominantemente a fase do titanato de bismuto, porém acima de 10% do excesso de Bi pode haver uma distorção da rede e formação de fases indesejáveis como a fase cúbica $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, caracterizada pelo padrão JCPDS 42-186. Como relatado por Lee ⁴⁹ nos materiais Aurivillius, ocorre solubilização do óxido de bismuto (Bi_2O_3) na matriz do BIT de tal modo que exista um máximo dessa solubilidade do Bi na rede cristalina entre 10-20% do Bi_2O_3 . Portanto, a composição BIT10% excesso Bi (ou seja, 5% excesso de Bi_2O_3) foi escolhida como sendo adequada, pois resultou em uma fase cristalina e ordenada à longa distância e tal valor de excesso sendo próximo aos valores relatados na literatura ^{28, 50, 53}.

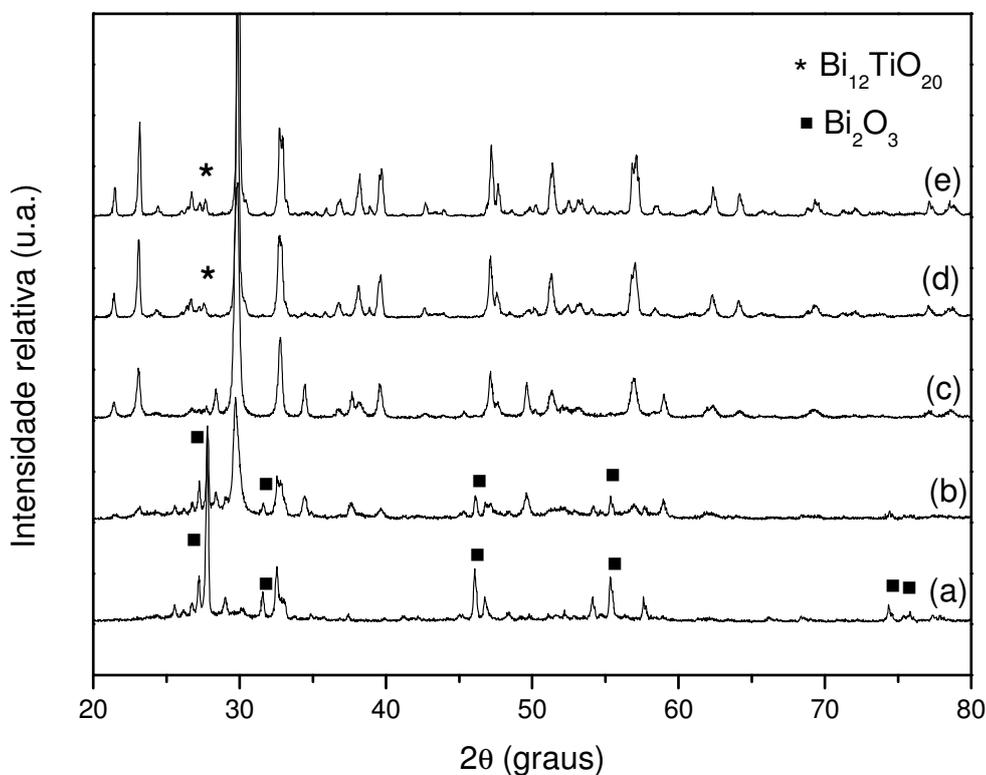


Figura 9 - Difratomogramas de raios X da amostra BIT em função da temperatura de calcinação: (a) 400, (b) 500, (c) 600, (d) 700, (e) 800 °C.

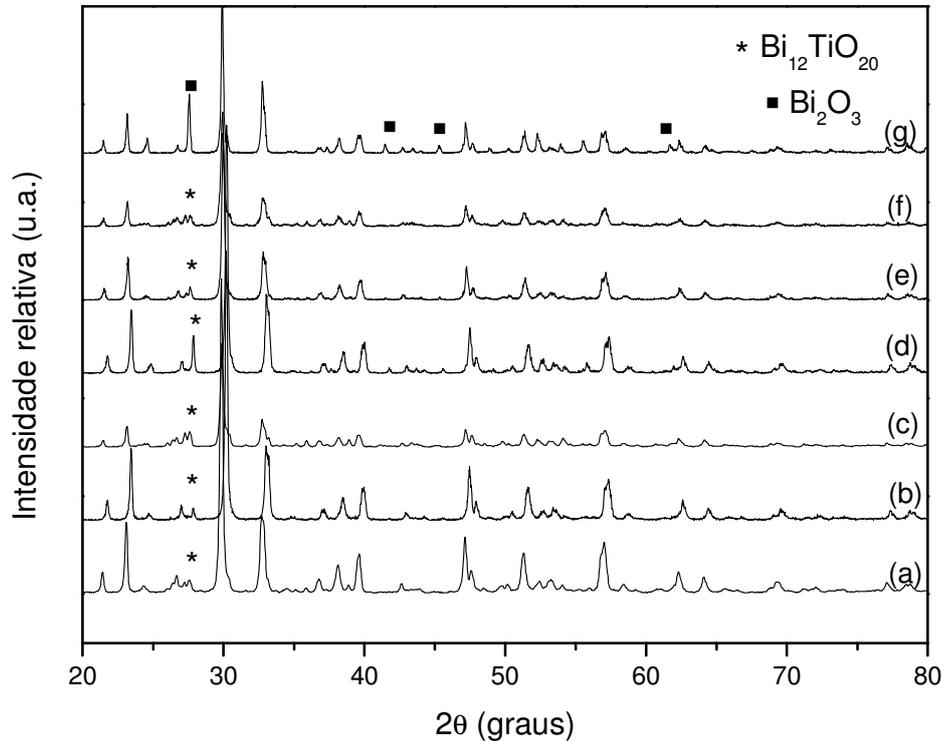


Figura 10 - Difratoogramas de raios X do BIT com excesso de Bi, calcinado a 700 °C-4h: (a) BIT estequiométrico, (b) BIT3%, (c) BIT5%, (d) BIT7%, (e) BIT10%, (e) BIT20%, (g) BIT30%.

4.1.2 Caracterização das cerâmicas por área específica de superfície

Foi realizada análise de área específica de superfície das cerâmicas de titanato de bismuto puro e com excesso de bismuto, preparadas por calcinação a 700 °C-4h e moídas em moinho com bolas de zircônia estabilizada durante 4h. Os valores encontrados baseado no método de BET e os respectivos tamanhos de partícula calculados conforme descritos no procedimento experimental estão representados na tabela 4. Esses valores implicam num comportamento bastante característico de materiais cerâmicos obtidos pelo método dos precursores poliméricos, ou seja, área específica de superfície bastante semelhante para todas composições. Aparentemente a adição do excesso de bismuto não afetou diretamente os valores observados do tamanho de partícula; por outro lado, o processo de moagem realizado nos pós de partida provavelmente favoreceu a formação de partículas menores e homogêneas.

Tabela 4 - Valores de área específica de superfície e tamanho de partícula das cerâmicas com excesso de bismuto, moídas durante 4h.

Composição	área (m²/g)	desvio (± m²/g)	tamanho de partícula (µm)
BIT estequiométrico	3,24	0,02	0,23
BIT3%	2,94	0,03	0,25
BIT5%	3,57	0,04	0,21
BIT7%	1,61	0,09	0,46
BIT10%	3,16	0,02	0,24
BIT20%	2,34	0,03	0,32
BIT30%	1,95	0,02	0,38

4.1.3 Caracterização das cerâmicas por espectroscopia no infravermelho

Medidas de espectroscopia na região do infravermelho dos pós de BIT estequiométrico e com excesso de bismuto, calcinados a 700 °C-4h foram efetuadas em um intervalo de 4000 a 400 cm⁻¹ com intuito de se verificar as possíveis ligações predominantes nos compostos. Na figura 11 estão os espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho enquanto a tabela 5 representa resumidamente os principais picos de absorção, juntamente com números de onda correspondentes e suas atribuições.

Os resultados observados indicam a presença de várias ligações no material cerâmico em estudo. Todos compostos analisados apresentaram estiramento de ligações O-H da água de hidrogênio intermolecular em 1641 e 3445 cm⁻¹ provavelmente devido à absorção de água em alguma etapa do armazenamento ou durante realização das medidas. As ligações metal-oxigênio características são representadas pelos picos mais intensos e abaixo de 1000 cm⁻¹. Por volta de 585 cm⁻¹ e 825 cm⁻¹ nota-se que são correspondentes a estiramento das vibrações Bi-O e Ti-O respectivamente, indicando também que o material obtido apresenta-se bem

crystalino. Esses valores de número de onda respectivos para cada tipo de ligação podem ser explicados segundo Silverstein ¹²⁶. Para as composições BIT10% e BIT 30% nota-se a presença de CO₂ absorvido do ambiente. Os resultados são importantes, pois indicam que as cerâmicas calcinadas na temperatura de 700 °C estão livres de carbonato em sua composição e são coerentes com aqueles apresentados na literatura ¹²⁷.

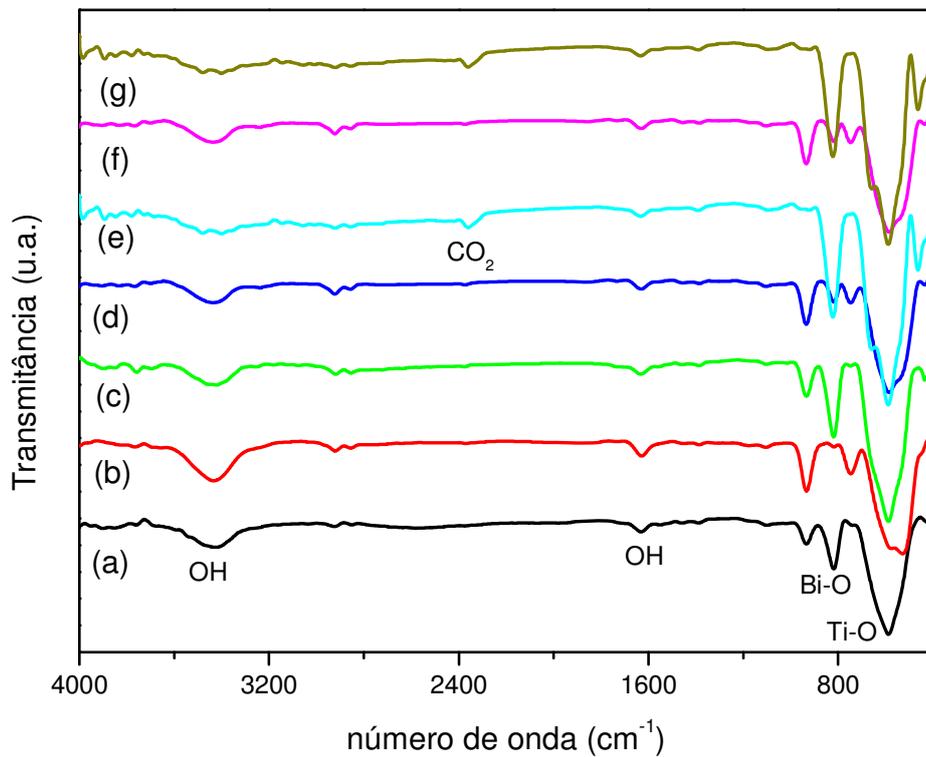


Figura 11 - Gráfico de espectroscopia na região do infravermelho dos pós calcinados a 700 °C-4h: (a) BIT estequiométrico, (b) BIT3%, (c) BIT5%, (d) BIT7%, (e) BIT10%, (f) BIT20%, (g) BIT30%.

Tabela 5 - Valores de número de onda e respectivas atribuições para medidas de infravermelho.

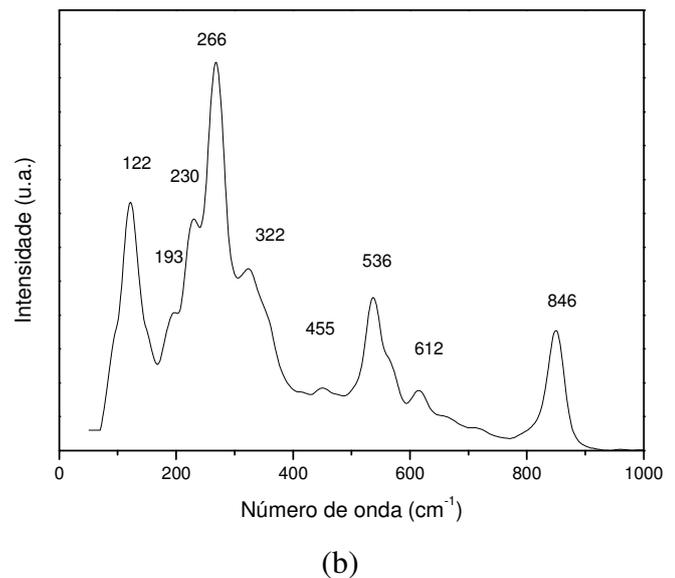
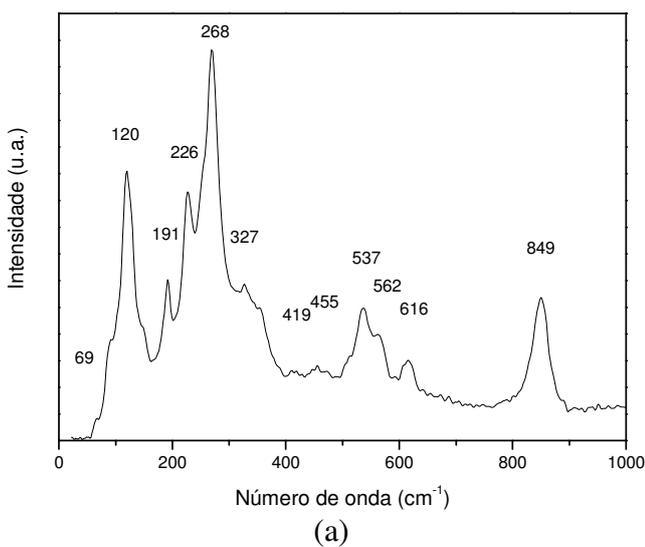
Composição	estiramento (cm⁻¹)	deformação (cm⁻¹)	deformação axial assimétrica (cm⁻¹)
<i>(atribuição)</i>	<i>O-H</i>	<i>Metal-O</i>	<i>C-O</i>
BIT estequiométrico	3445 / 1641	590 / 825	825
BIT3%	3445 / 1641	584 / 784	----
BIT5%	3445 / 1641	592 / 825	937
BIT7%	3445 / 1641	590 / 825	935
BIT10%	3445 / 1641	585 / 830	939
BIT20%	3445 / 1641	590 / 817	935
BIT30%	3445 / 1641	595 / 825	---

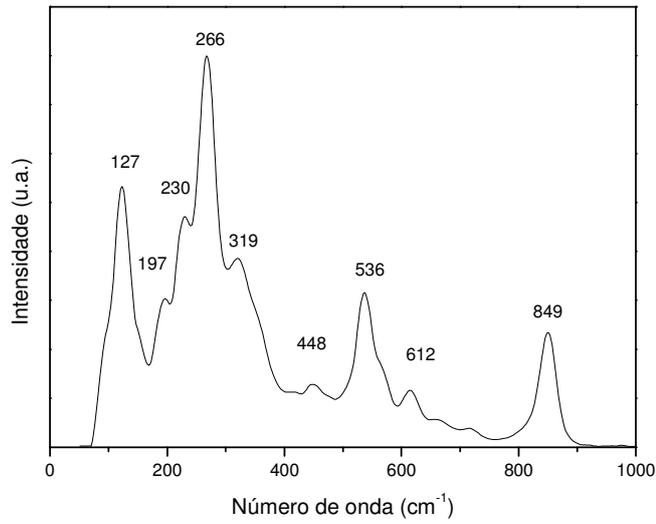
4.1.4 Caracterização das cerâmicas por espectroscopia Raman

Para avaliar o efeito do excesso de bismuto na matriz do $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ em complemento às análises de difratometria de raios X e espectrometria na região do infravermelho, os pós cerâmicos de BIT estequiométrico e com excesso de Bi foram submetidos a medidas de espectroscopia Raman na temperatura ambiente para identificação das bandas e modos vibracionais, verificando seu ordenamento a curta distância. Os gráficos de Raman dos pós calcinados a 700° C-4h, estão representados na figura 12. Na tabela 6 estão os valores das bandas características do material segundo a literatura e as obtidas no presente trabalho.

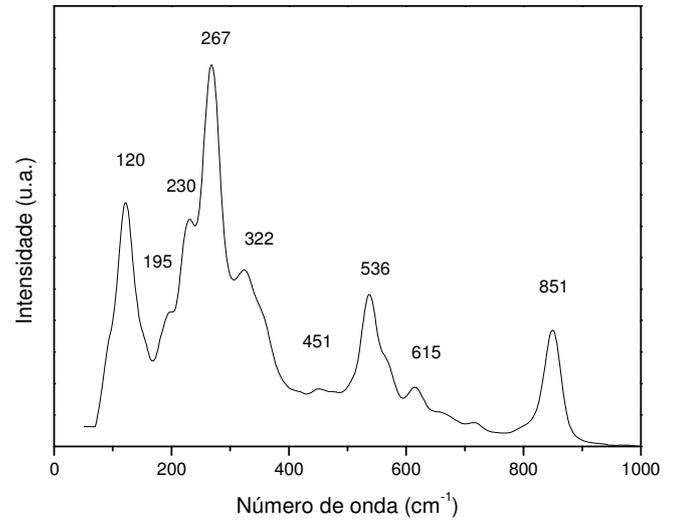
Os valores das bandas observados representam os modos vibracionais permitidos para excitação das ligações no titanato de bismuto. As regras de seleção no titanato de bismuto ortorrômbico com grupo espacial $Fmmm$ permitem 24 modos ativos de diferentes simetrias ($6A_g+2B_{1g}+8B_{2g}+8B_{3g}$)¹²⁸. Modos vibracionais característicos e semelhantes para todas as composições foram: 122, 193, 230, 266, 322, 455, 536, 612, 846 cm^{-1} ; tais valores são correspondentes aos modos relatados para o $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ monocristal.

A banda em 45 cm^{-1} pode ser explicada como sendo das vibrações Bi-Bi; já os modos vibracionais relativos aos maiores e menores valores do número de onda correspondem às vibrações de ligações Ti-O octaédricas e Bi-O na camada Bi_2O_2 , respectivamente ⁵⁶. Os picos correspondentes às bandas 226 e 269 cm^{-1} indicam as vibrações das ligações do TiO_6 octaédrico, enquanto a presença do modo vibracional fonônico em 45 cm^{-1} pode ser explicada como sendo das vibrações dos átomos Bi-Bi indicando também um excesso do Bi_2O_3 na matriz cerâmica ³³. Particularmente o modo vibracional intenso por volta de 850 cm^{-1} é relativo às vibrações de estiramento simétrico no eixo c do octaedro TiO_6 ¹²⁹. O excesso de Bi_2O_3 na matriz alterou a intensidade da banda em 849 cm^{-1} (figura 12g) provavelmente devido à distorção da estrutura ortorrômbica característica do titanato de bismuto, em especial o octaedro TiO_6 . Num estudo do excesso de bismuto na matriz, Yau reportou que este implica em uma maior estabilidade do Bi na camada Bi_2O_2 que na camada perovskita e que o Bi tem uma preferência em se incorporar exatamente na camada Bi_2O_2 ¹³⁰. Nota-se, portanto, uma organização a curta distância na estrutura do material para todas composições.

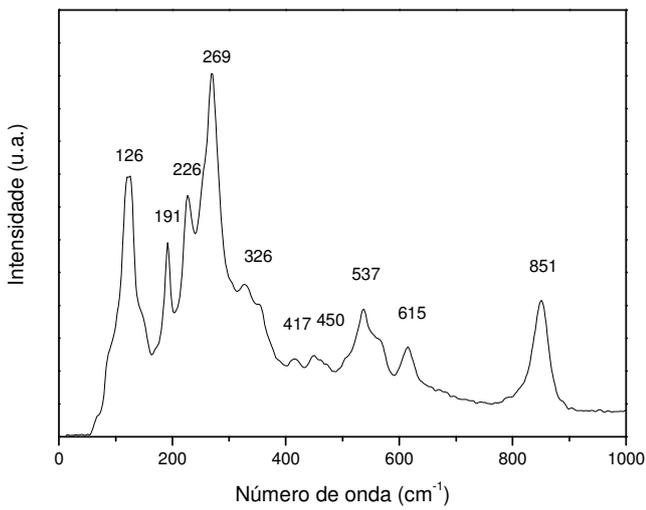




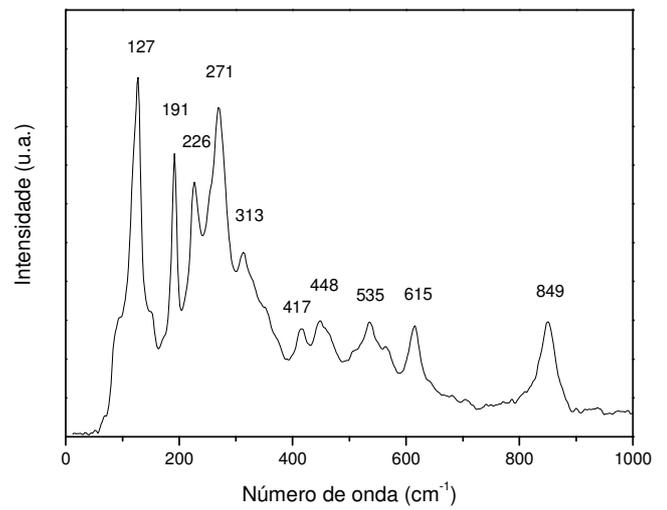
(c)



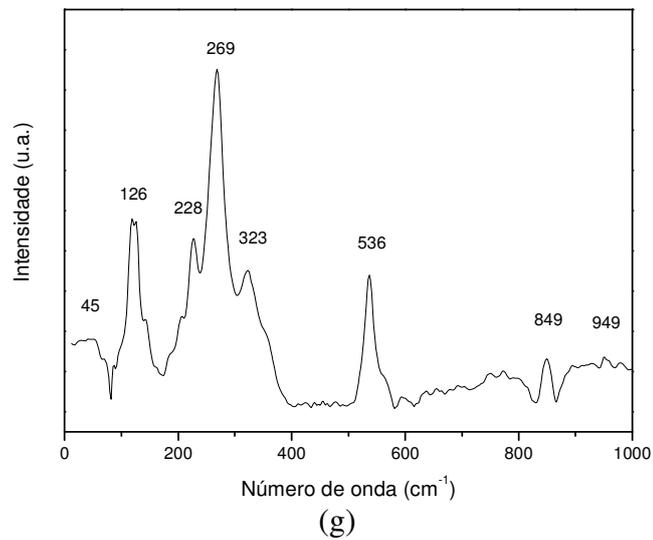
(d)



(e)



(f)



(g)

Figura 12 - Espectroscopia Raman dos pós de BIT: (a) BIT estequiométrico, (b) BIT3%, (c) BIT5%, (d) BIT7%, (e) BIT10%, (f) BIT20% e (g) BIT30%.

Tabela 6 - Valores das vibrações e seus respectivos números de onda Raman do BIT com excesso de bismuto e obtidos da literatura, na temperatura ambiente.

Composição	n° de onda (cm ⁻¹)	BIT (cm ⁻¹) ¹²⁸	BIT (cm ⁻¹) ³³
BIT estequiométrico	69, 120, 191, 226,	44	
	268, 327, 419, 455, 537, 562, 616, 849	60	
BIT3%	122, 193, 230, 266,	79	44
	322, 455, 536, 612, 846	89	61
BIT5%	122, 197,	117	117
	230, 266, 319, 448, 536, 612, 849	227	226
BIT7%	120, 195, 230, 267,	268	269
	322, 451, 536, 615, 851	320	323
BIT10%	126, 191, 226, 269,	351	536
	326, 417, 450, 537, 615, 851	542	846
BIT20%	127, 191, 226, 271,	609	
	313, 417, 448, 535, 615, 849	848	
BIT30%	45, 126, 228, 269, 323, 536, 849, 949		

4.1.5 Caracterização das cerâmicas por espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível

Medidas de espectroscopia de absorção UV-vis foram realizadas nos pós obtidos por calcinação a 700 °C-4h, visando determinar a concentração de defeitos e a relação com o “band gap” do material em função do excesso de bismuto no intervalo de 0 a 30% em mol. O gráfico correspondente às medidas está representado na figura 13, enquanto o gráfico que representa os valores do gap de energia para todas composições está ilustrado na figura 14. Nota-se um comportamento similar para todas amostras com excesso de bismuto, em detrimento ao puro. Os valores de band gap foram determinados pelo método de Kubelka¹²³ e segundo a equação de Wood-Tauc¹²⁴ estão ilustrados na tabela 7. É evidente o papel do excesso de Bi na estrutura cristalina de tal forma que nas composições BIT20% e BIT30%

ocorre um decréscimo no gap de energia até um valor mínimo de 2,56 eV indicando que a adição do excesso de Bi acarreta uma desordem na matriz, implicando na redução das vacâncias de oxigênio e diminuindo o band gap. Essa diminuição evidente no valor de band gap no BIT30% pode também ser atribuída ao excesso de Bi_2O_3 na matriz cerâmica, resultado este das contribuições do gap de energia do óxido e do titanato de bismuto em conjunto. Os valores encontrados no presente trabalho encontram-se próximos daqueles relatados na literatura para o titanato de bismuto puro, conforme Yao¹⁶ (3,08 eV) e Oliveira¹³¹ (3,04 eV).

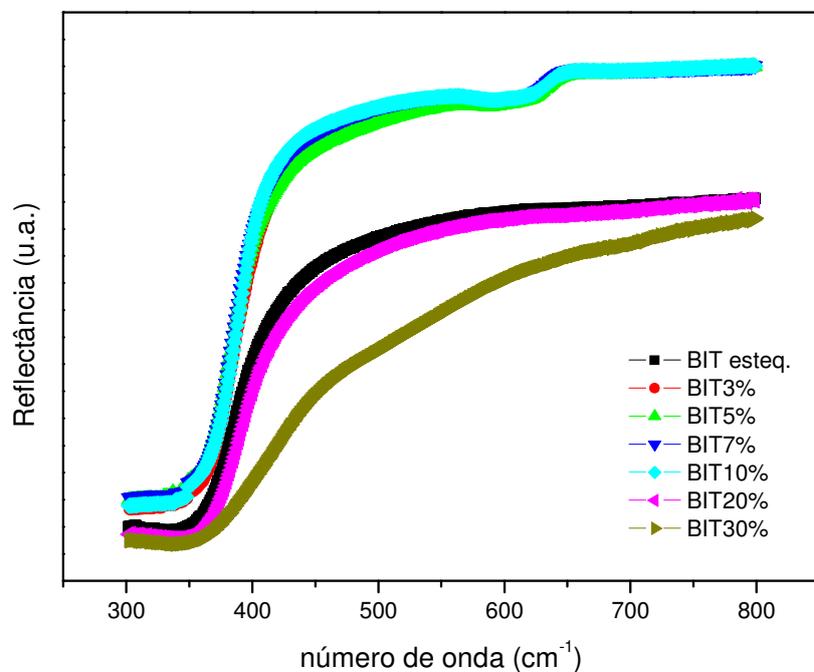


Figura 13 - Espectro de absorção UV-vis para composições de BIT com excesso de bismuto.

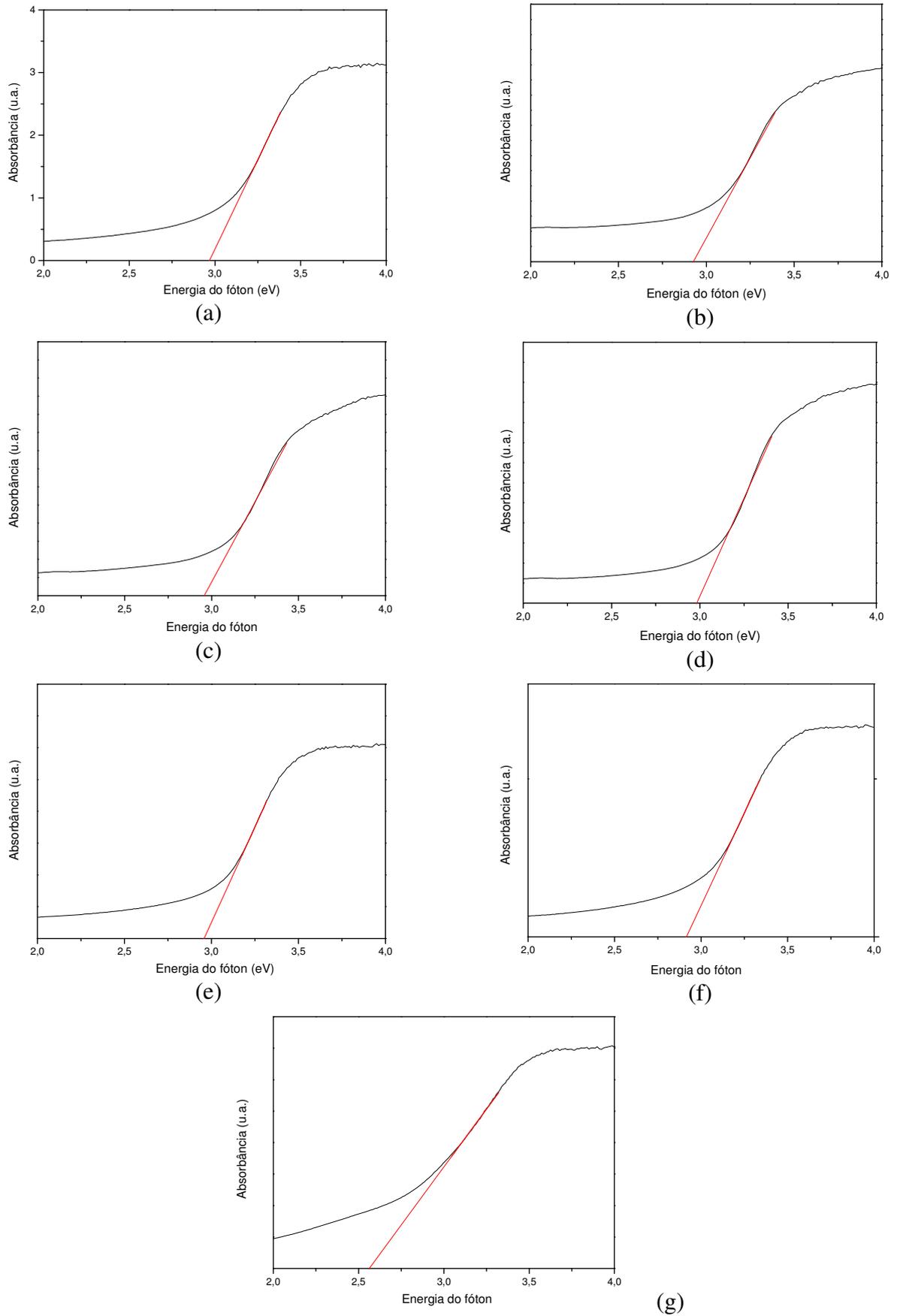


Figura 14 - Gráficos de absorbância em função da energia para: (a) BIT estequiométrico, (b) BIT3%; (c) BIT5%, (d) BIT7%, (e) BIT10%, (f) BIT20%, (g) BIT30%.

Tabela 7: Composição e valores de gap de energia para o titanato de bismuto com excesso.

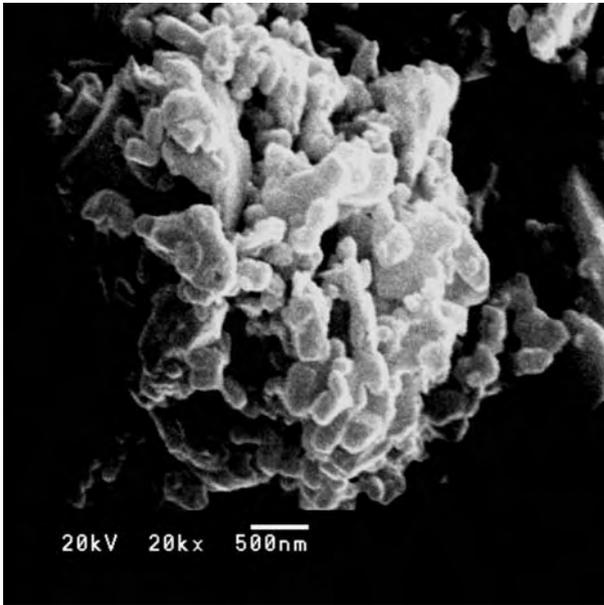
Composição	Band Gap (eV)
BIT estequiométrico	2,98
BIT3%	2,93
BIT5%	2,96
BIT7%	2,98
BIT10%	2,96
BIT20%	2,91
BIT30%	2,56

4.1.6 Caracterização por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

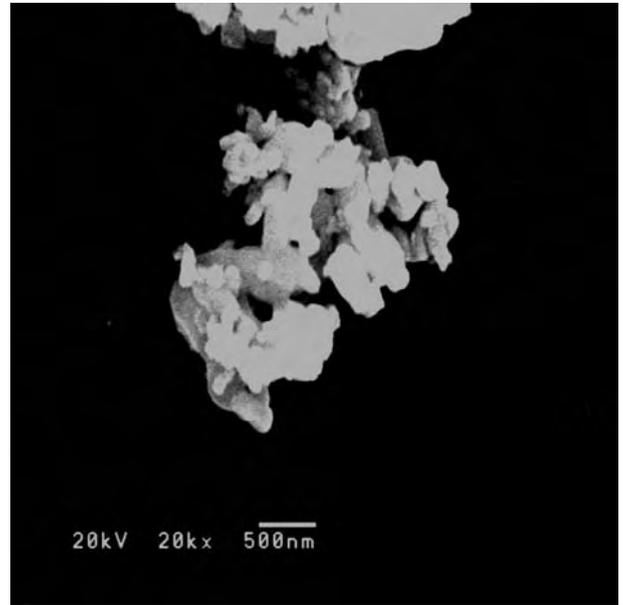
Os pós com excesso de bismuto, obtidos por calcinação a 700 °C -4h e posteriormente moídos como descrito no procedimento experimental foram analisados por microscopia eletrônica de varredura para investigação da morfologia e tamanho das partículas pela adição do Bi. A figura 15(a-g) representa as micrografias das composições desde BIT estequiométrico até 30% mol excesso Bi. A morfologia dos pós é bastante semelhante para todas composições, com estrutura nanométrica na forma de placas ou bastonetes. As partículas observadas são nanométricas da ordem de 200 a 300 nm para titanato de bismuto puro, enquanto o acréscimo de bismuto resultou em ligeira diminuição do tamanho de partícula com 150 a 200 nm aproximadamente. Um grande número de aglomerados pode ser visto em todas composições e representa uma característica comum em cerâmicas preparadas por síntese química, como a dos precursores poliméricos.

Verifica-se, portanto, que os resultados obtidos de área específica de superfície da tabela 4 anterior estão em concordância com os resultados observados pela microscopia

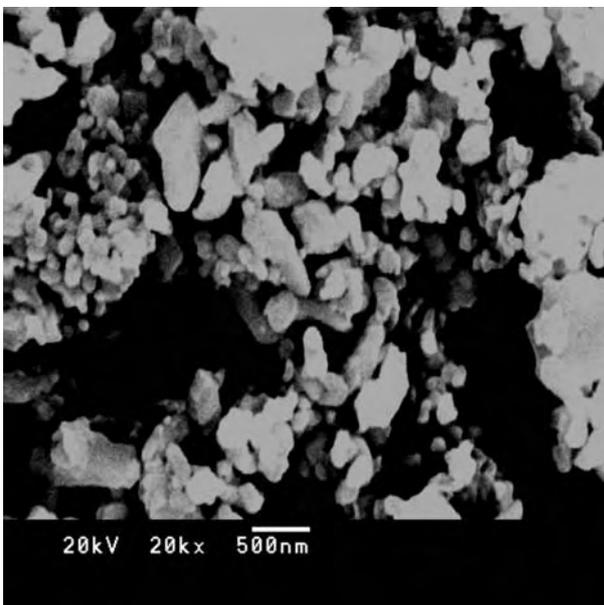
eletrônica de varredura dos pós, em termos do tamanho da partícula e presença de aglomerados.



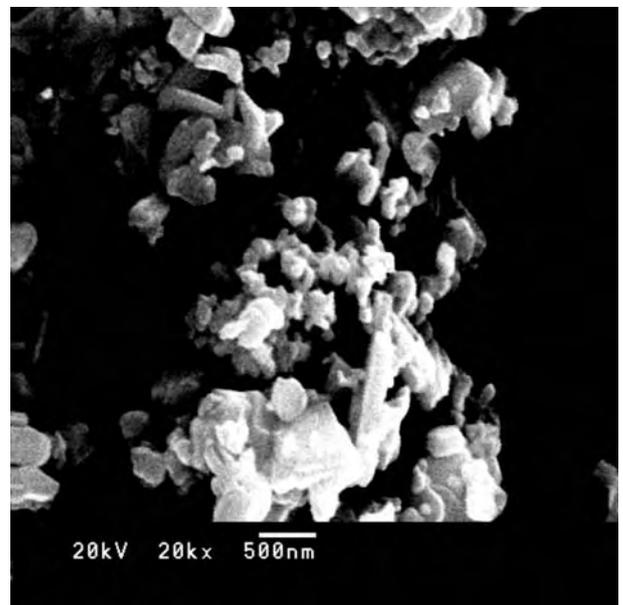
(a)



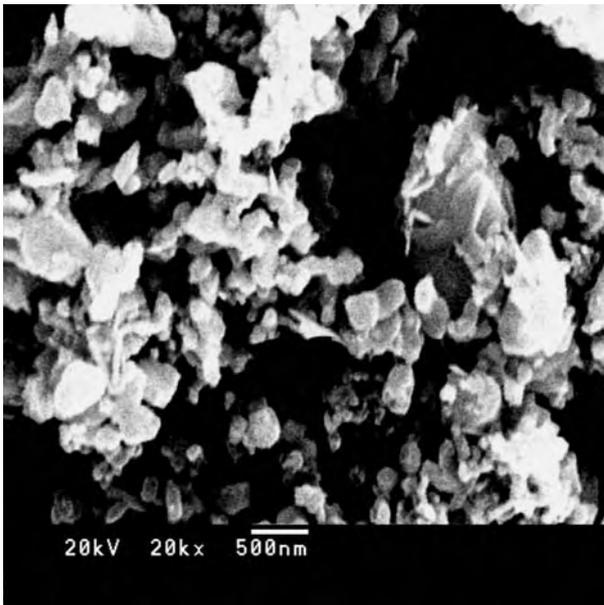
(b)



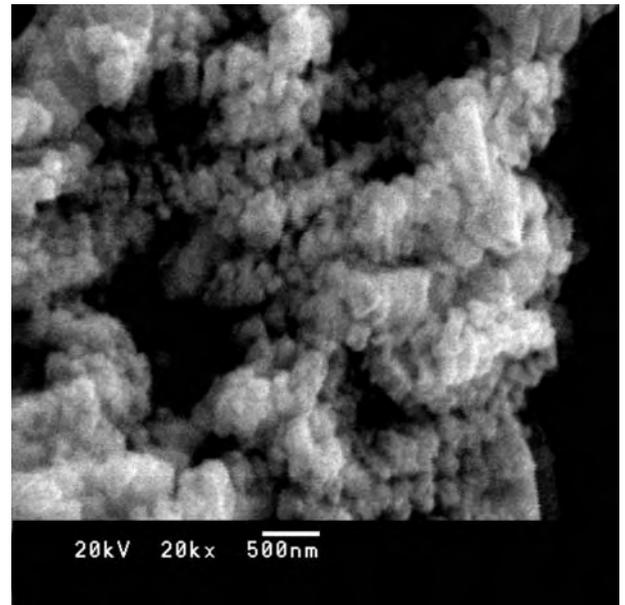
(c)



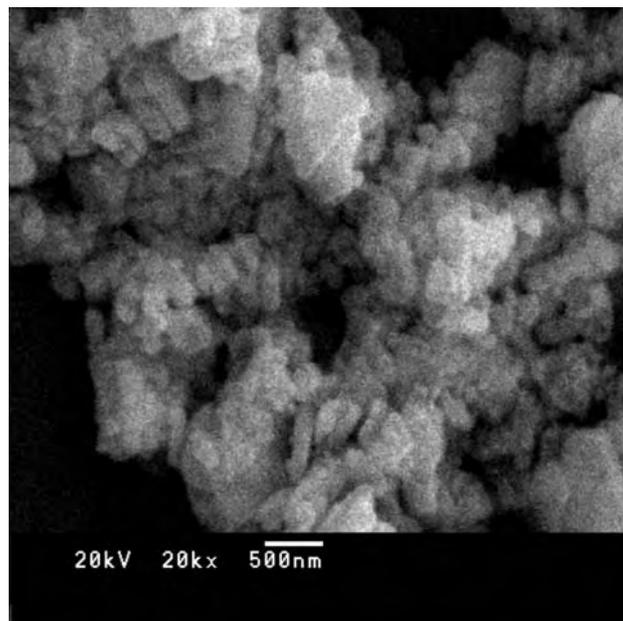
(d)



(e)



(f)



(g)

Figura 15 - Micrografias dos pós de BIT obtidos por Pechini com excesso de bismuto: (a) BIT estequiométrico, (b) BIT3%, (c) BIT5%, (d) BIT7%, (e) BIT10%, (f) BIT20%, (g) BIT30%.

4.2 CERÂMICAS COM 10% EM EXCESSO DE BISMUTO E DOPADAS COM NIÓBIO

4.2.1 Caracterização das cerâmicas por difração de raios X

Para se investigar o comportamento da adição do nióbio nas cerâmicas com 10% excesso de Bi e dopadas com 0,1; 0,2 e 0,4 mol % de nióbio foram realizadas medidas de difração de raios X dos pós. Os resultados experimentais obtidos foram comparados com padrões de difração e indicaram a formação de uma fase ortorrômbica predominante do $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (JCPDS 73-2181), como observado na figura 16. O pico de maior intensidade relativa significa orientação principal na direção do eixo c, ou seja, (117). Verifica-se para todas composições a fase bem definida, implicando em boa cristalinidade e organização a longa distância. O dopante não indicou a formação de fases secundárias e também não alterou os picos de difração. Nota-se aqui também a presença da fase $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ já discutida anteriormente e caracterizada pela ficha JCPDS 42-186. Esses valores são condizentes com resultados obtidos para titanato de bismuto dopado com nióbio como relatado na literatura ⁶¹.

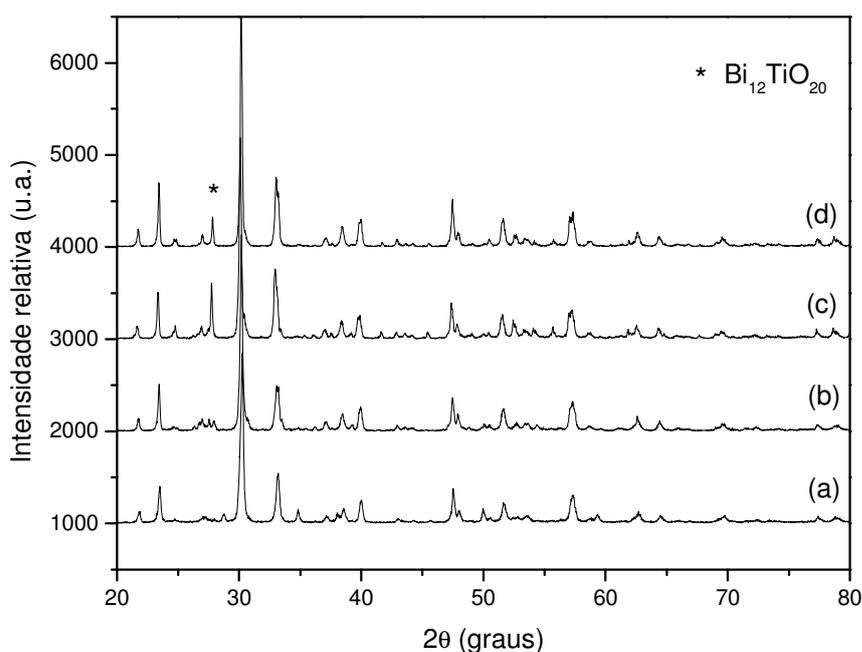


Figura 16 - Difratomogramas de raios X dos pós calcinados a 700 °C-4h: (a) BIT10%, (b) BIT01, (c) BIT02 e (d) BIT04.

4.2.2 Caracterização das cerâmicas por área específica de superfície

Os valores de área específica de superfície e respectivo tamanho de partícula pós de titanato de bismuto dopado com nióbio foram determinados pelo método de BET, e estão representados na tabela 8. Assume-se nesse caso que a partícula tem forma aproximadamente esférica, conforme a literatura ¹²⁰. Percebe-se que ocorreu um acréscimo na área específica de superfície com adição de nióbio frente as composições pura ou com excesso, apresentadas anteriormente. O dopante atua de modo a favorecer a diminuição do tamanho de partícula e muito provavelmente melhorando a densificação. As cerâmicas dopadas com nióbio apresentaram maior superfície específica quando comparadas às cerâmicas estequiométrica ou com excesso de bismuto; implicando uma possível melhora na densificação das amostras sinterizadas. A partir daqui também foi otimizada a condição de prensagem à verde das amostras em 200 MPa para favorecer um possível aumento dos valores finais da densidade relativa, após sinterização dos compactos; como ilustrado na figura 17.

Tabela 8 - Valores de área específica de superfície e tamanho de partícula das cerâmicas dopadas com nióbio, moídas durante 4h.

Composição	área (m²/g)	desvio (± m²/g)	tamanho de partícula (µm)
BIT01	2,78	0,02	0,27
BIT02	3,23	0,01	0,23
BIT04	1,95	0,03	0,38

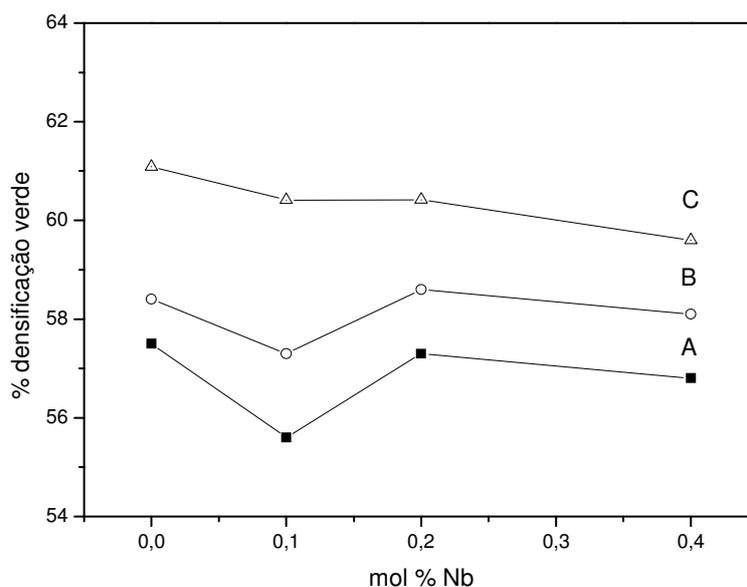


Figura 17 - Comportamento da densidade à verde para diferentes valores de prensagem uniaxial, em função do dopante: A (110 MPa), B (160 MPa), C (200 MPa).

4.2.3 Caracterização das cerâmicas por espectroscopia no infravermelho

Também foram realizadas medidas de espectroscopia na região do infravermelho dos pós de titanato de bismuto dopado com nióbio, em um intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} . Tais resultados podem ser vistos nas figura 18 e um resumo dos picos de maior intensidade, respectivo número de onda e atribuição estão descritos na tabela 8. Essas medidas indicaram também a presença do estiramento de ligações O-H da água de hidrogênio intermolecular em 3450 e 1630. As ligações metal-oxigênio características, também aparecem nos espectros de todas composições com número de onda por volta de 550 cm^{-1} referente às ligações Ti-O e por volta de 750/825 cm^{-1} das ligações Bi-O. Para a composição BIT01 nota-se também uma pequena banda referente ao CO_2 absorvido. As cerâmicas dopadas com nióbio, puras e com excesso de bismuto apresentaram praticamente o mesmo comportamento de absorção na região do infravermelho além de boa cristalinidade.

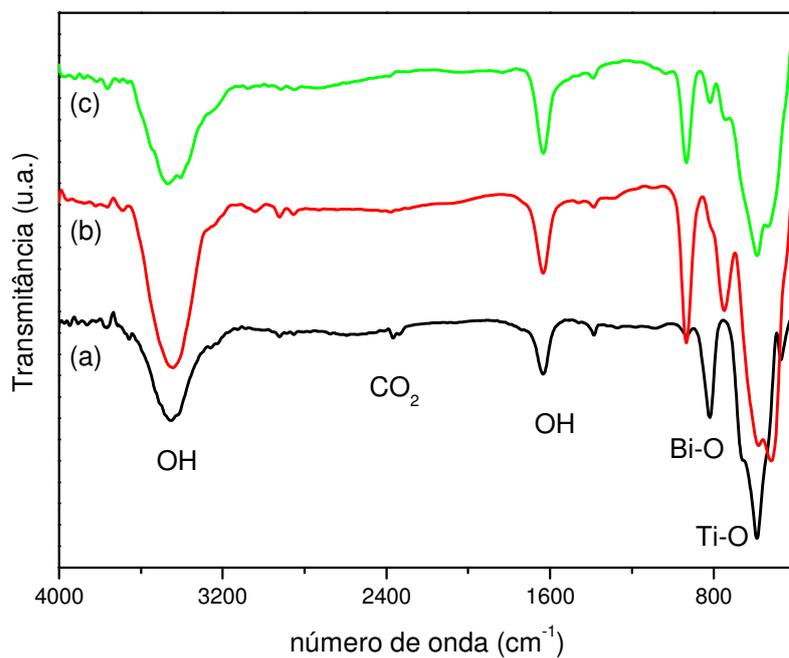


Figura 18 - Gráfico de espectroscopia na região do infravermelho para os pós calcinados a 700 °C-4h: (a) BIT01, (b) BIT02, (c) BIT04.

Tabela 9 - Valores de número de onda e respectivas atribuições para medidas de IV.

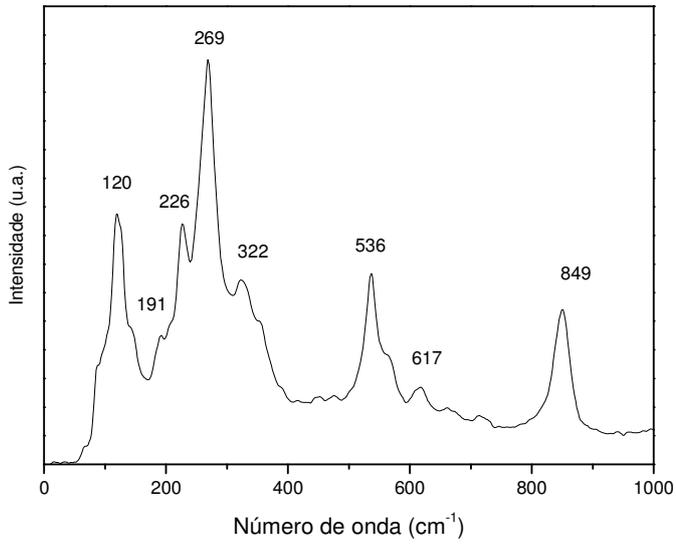
sistema	estiramento (cm⁻¹)	deformação (cm⁻¹)	deform. axial assimétrica (cm⁻¹)
<i>(atribuição)</i>	<i>O-H</i>	<i>Metal-O</i>	<i>C-O</i>
BIT01	3458 / 1631	590 / 825	931
BIT02	3454 / 1631	550 / 752	933
BIT04	3470 / 1630	590 / 756	935

4.2.4 Caracterização das cerâmicas por espectroscopia Raman

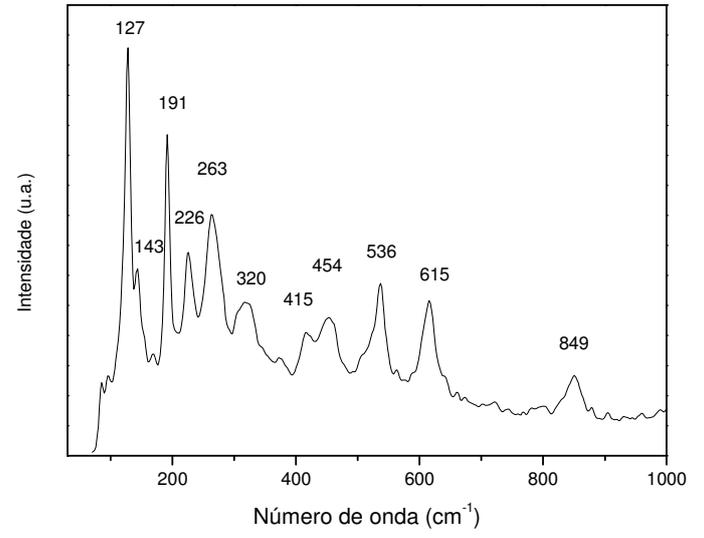
As medidas de espectroscopia Raman dos pós de BIT calcinados a 700 °C-4h e dopados com nióbio foram realizadas na temperatura ambiente, os resultados estão indicados na figura 19. Os valores obtidos do número de onda para os principais picos e valores da literatura, também estão representados na tabela 9.

Para todos casos verificam-se as bandas relativas ao $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ como apresentado na tabela 9. Os dois diferentes modos vibracionais das ligações Ti-O e Bi-O novamente são respectivos aos maiores e menores comprimentos de onda dos espectros de Raman^{33, 132}, porém as bandas neste primeiro caso podem ser também atribuídas às ligações Nb-O no octaedro devido a substituição do Ti pelo Nb. A adição do dopante no titanato de bismuto modificou as bandas do espectro Raman para BIT02 e BIT04 comparando-as com BIT01.

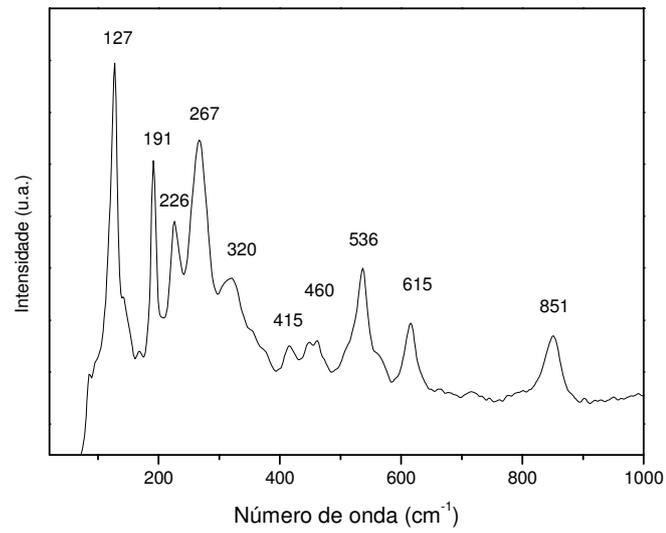
É relatado na literatura que o tamanho de grão afeta diretamente os modos vibracionais Raman^{133, 134}. Com a diminuição do tamanho de grão os efeitos quânticos do espectro Raman refletem na mudança de posição do modo vibracional contra a ordem do cristal. Verifica-se para as composições com nióbio que os picos em 260, 540 e 850 cm^{-1} são mantidos, de modo similar ao relatado na literatura quando da substituição no sítio A do $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ¹³². O papel do nióbio como dopante é substituir parte do titânio no octaedro TiO_6 , fato explicado pela observação do decréscimo na banda 226 cm^{-1} no BIT dopado quando comparado ao BIT estequiométrico. É também provável que, as vibrações da rede sejam afetadas por causa do pequeno raio iônico e maior valência do nióbio comparado com o titânio (+5 e +4 respectivamente), similar ao vanádio como dopante⁵⁶. Os modos que aparecem acima de 200 cm^{-1} derivam do octaedro $(\text{Nb,Ti})\text{O}_6$, enquanto a banda a 545 cm^{-1} pode ser atribuída excursões opostas dos átomos de oxigênio do octaedro; a banda em 850 cm^{-1} representa o estiramento assimétrico do octaedro $(\text{Nb,Ti})\text{O}_6$ ¹³⁵. Os modos vibracionais Raman das cerâmicas dopadas ou com excesso de bismuto são semelhantes ao apresentado na literatura para o método químico de síntese¹³⁴, indicando bom ordenamento a curta distância.



(a)



(b)



(c)

Figura 19 - Espectroscopia Raman dos pós de BIT: (a) BIT01, (b) BIT02, (c) BIT04.

Tabela 9: Valores das vibrações e seus respectivos números de onda para Raman do material e obtidos da literatura, na temperatura ambiente.

Sistema	n° de onda (cm ⁻¹)	BIT-V ⁵⁶ (cm ⁻¹)	BIT ³³ (cm ⁻¹)
BIT01	120, 191, 226, 269, 322, 536, 617, 849	133, 150, 229, 267,	44
			61
			117
BIT02	127, 143, 191, 226, 263, 320, 415, 454, 536, 615, 849	325, 537, 561, 853	226
			269
BIT04	127, 191, 226, 267, 320, 415, 460, 536, 615, 851		323
			536
			846

4.2.5 Caracterização das cerâmicas por medidas de espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível

Medidas de espectroscopia de absorção UV-vis foram realizadas nos pós-obtidos por calcinação a 700 °C-4h para determinar a concentração de defeitos e a relação com o “band gap” do material em função do dopante Nb⁵⁺, representadas na figura 20.

O gráfico de absorbância em função do gap de energia e tais valores são representados na figura 21 e tabela 10, respectivamente. As amostras dopadas com nióbio apresentaram um ligeiro desvio no valor do band gap nas composições BIT01 e BIT02, enquanto a composição BIT04 indicou variação significativa para 2,58 eV. Tal comportamento é evidente em função da quantidade de defeitos provocados na estrutura cristalina do composto, indicando também que a adição de dopante na matriz provoca essa desordem, ocasionando redução das vacâncias de oxigênio como verificado anteriormente com excesso de bismuto para a composição BIT30%. Aqui do mesmo modo, a densidade do material pode influenciar nos valores do gap de energia. Os valores de band gap calculados encontram-se próximos aos valores da literatura para o Bi₄Ti₃O₁₂: 3,08 eV¹⁶, 3,04 eV¹³¹, 3,15 eV¹³⁶ e 3,17 eV¹⁷.

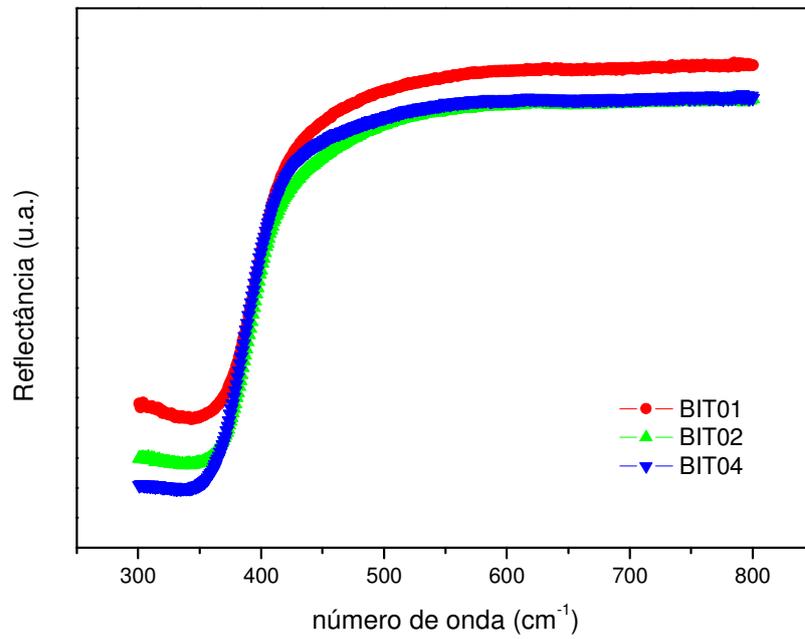


Figura 20 - Espectro de absorção UV-vis para composições de BIT dopado com Nb.

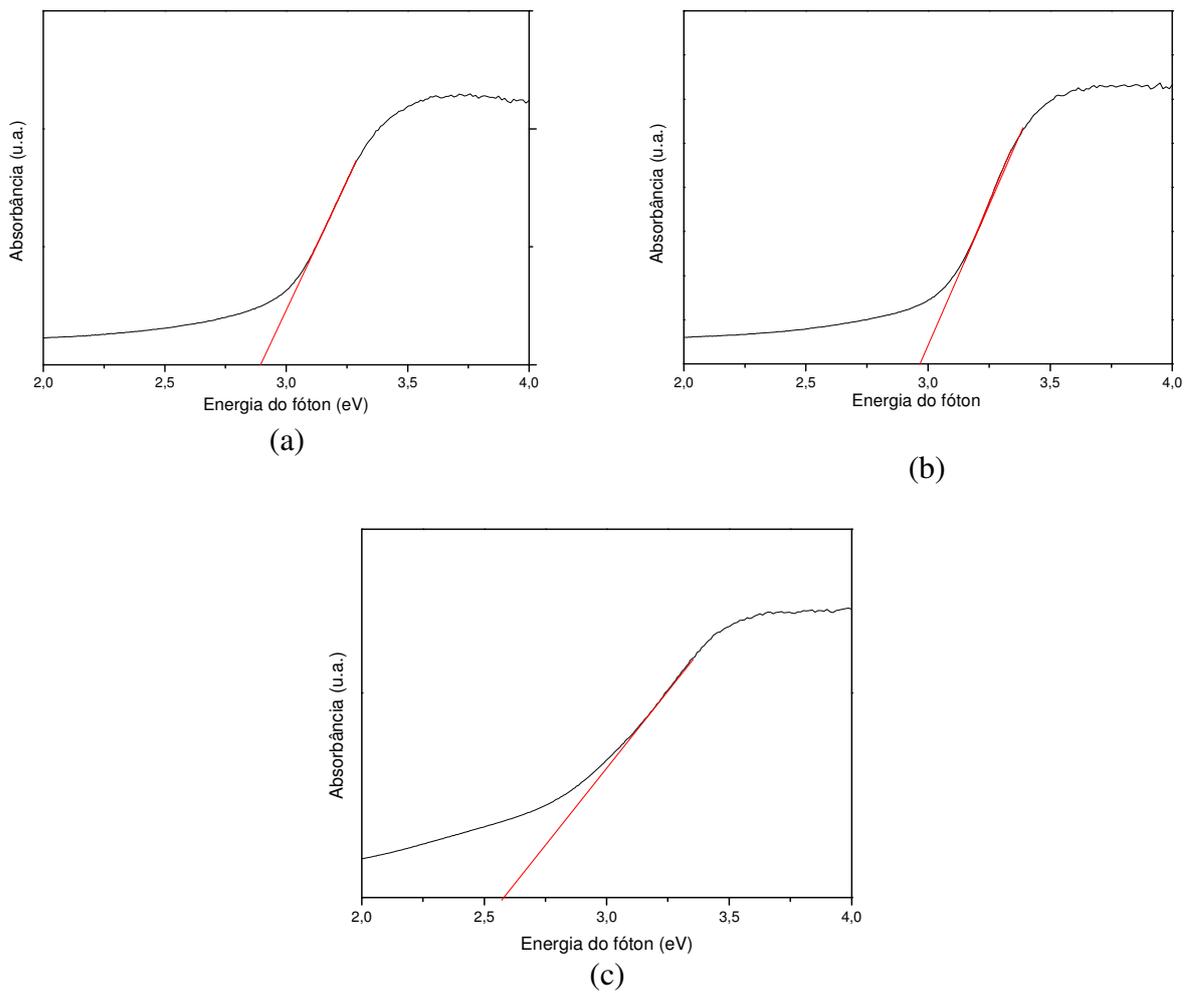


Figura 21 - Gráficos de absorbância em função da energia para: (a) BIT01, (b) BIT02, (c) BIT04.

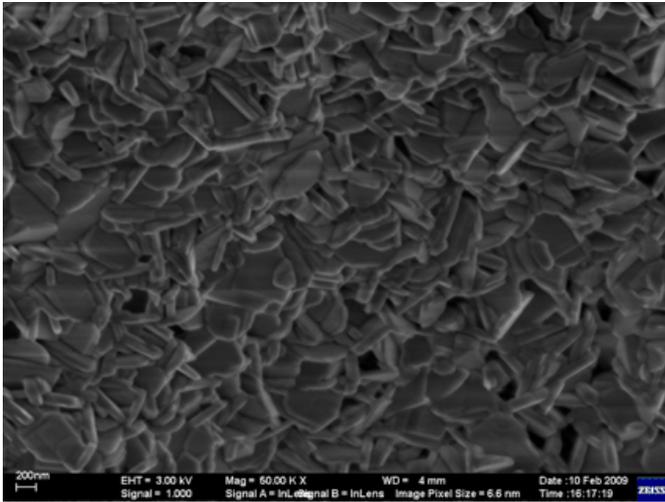
Tabela 10 - Composição e valores de gap de energia para o titanato de bismuto dopado com nióbio.

Composição	Band Gap (eV)
BIT01	2,89
BIT02	2,95
BIT04	2,58

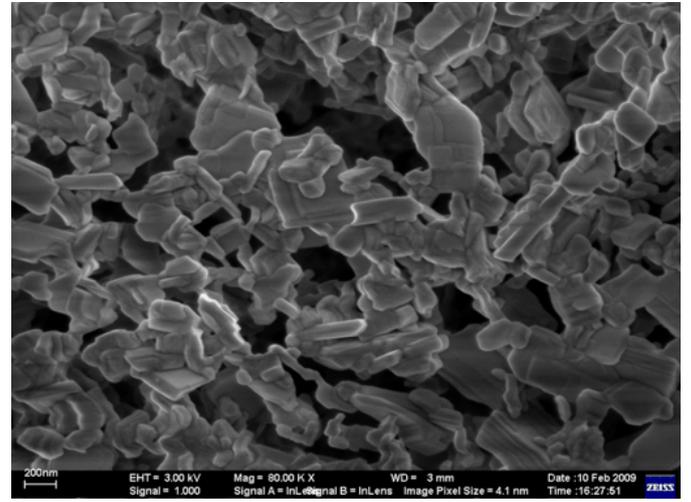
4.2.6 Caracterização por microscopia eletrônica de varredura (FEG)

Os pós cerâmicos de BIT calcinados a 700 °C-4h e moídos por 4h, nas composições dopadas com nióbio foram analisados por microscopia eletrônica de varredura de alta resolução para investigação da morfologia e tamanho das partículas pela adição do nióbio. Na Figura 22 estão representadas as micrografias das composições avaliadas: BIT10%, BIT01, BIT02 e BIT04, com diferentes aumentos.

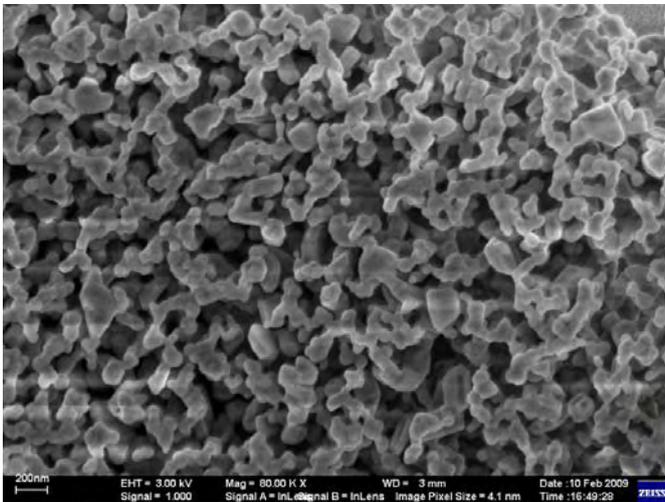
A morfologia dos pós é bastante semelhante para todas composições, com estrutura na forma de placas ou bastonetes característicos dos materiais Aurivillius. As partículas observadas são nanométricas da ordem de 200 a 400 nm para o BIT10%, resultando em redução significativa do tamanho de partícula com adição do nióbio para 100-200 nm na composição BIT04. A morfologia e o tamanho de partícula nanométrico investigados nessas composições são típicos do $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ sintetizado pelo método químico. As partículas nanométricas obtidas pela síntese do titanato de bismuto via Pechini favorece desse modo uma diminuição da temperatura e do tempo de sinterização em função de maior reatividade dessas partículas.



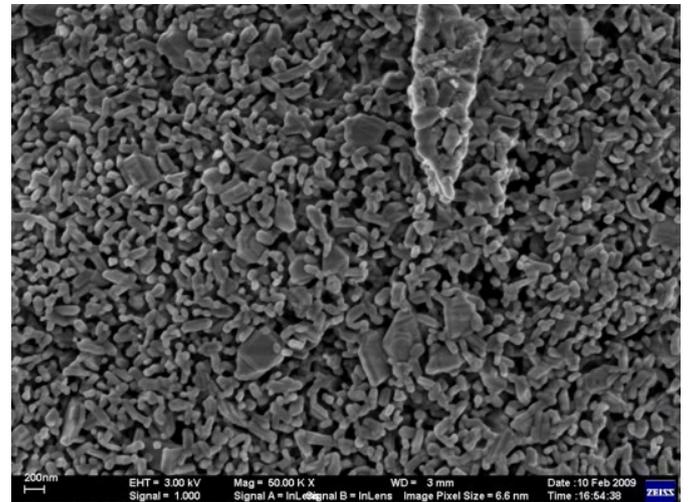
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 22 - Micrografias dos pós de titanato de bismuto calcinados a 700 °C-4h: (a) BIT10%, (b) BIT01, (c) BIT02 e (d) BIT04.

4.3 COMPACTOS CERÂMICOS SINTERIZADOS

4.3.1 Caracterização das cerâmicas por densidade relativa e difração de raios X

As amostras cerâmicas dopadas com nióbio foram sinterizadas em forno convencional a 800 °C-1h e forno microondas (mw) a 800 °C-15 minutos. Os resultados obtidos para densidade relativa (método Arquimedes) estão ilustrados na figura 23. Para todas amostras o máximo valor de perda de massa foi de 1%, enquanto a densificação resultou em valores bastante similares para ambos processos de sinterização. Para se investigar o efeito da rápida taxa de aquecimento no processo de sinterização, propôs-se também a sinterização em forno microondas para avaliar o efeito deste na densidade e cristalinidade. Normalmente, a temperatura de sinterização do BIT obtido via método químico é diminuída consideravelmente devido à homogeneidade e reatividade das partículas.

Os valores de densidade determinados pelo método de Arquimedes foram razoáveis, baseados na densidade teórica do titanato de bismuto puro de 8,04 g/cm³ ^{117, 137, 138}. Após otimização dos parâmetros de sinterização, os valores de densidade observados no gráfico da figura 23 foram entre 88-93% para o processo via microondas e 89-91% para forno convencional. No BIT obtido também por método químico, por exemplo, dos hidróxidos precursores ¹³⁹ e sol-gel ²⁸, a densidade relativa encontrada foi entre 85 a 88% no primeiro caso e 95% para o segundo, respectivamente. A explicação para a densidade não tão alta nesses processos deve-se a menor quantidade de energia despendida, ou seja, menor temperatura de sinterização que é favorecida devido ao tamanho reduzido das partículas (< 1µm). Dos compostos com camada de bismuto, o Bi₄Ti₃O₁₂ destaca-se como um dos mais densos, visto a grande dificuldade do empacotamento desse material em camadas de bismuto

e muito provavelmente devido à alta reatividade dos pós de partida proporcionada pelo método dos precursores poliméricos.

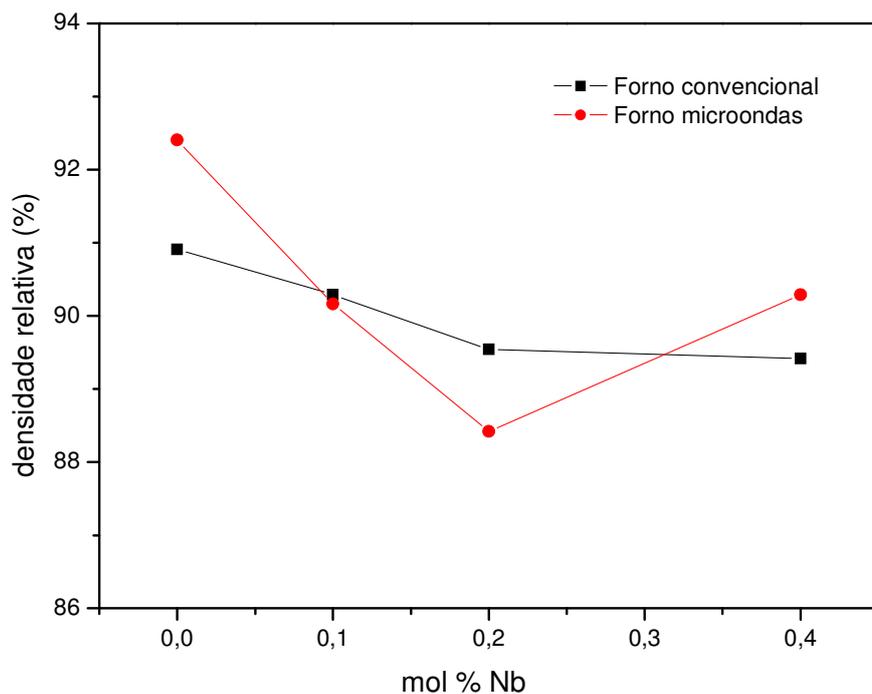


Figura 23 - Densidade relativa dos compactos sinterizados em forno convencional e microondas.

As figuras 24 e 25 representam os gráficos de difração de raios X das cerâmicas sinterizadas em forno convencional e microondas a 800 °C por 1h e 15 minutos respectivamente. Os resultados indicaram a presença da fase principal do titanato de bismuto com bom ordenamento a longa distância, caracterizados principalmente pelos picos identificados nos difratogramas de raios X. Observa-se a formação da fase principal de titanato de bismuto de estrutura ortorrômbica, para os compactos densos sinterizados em forno convencional ou microondas. Nota-se também que após sinterização das amostras, principalmente no caso da sinterização por microondas que a fase cúbica $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$

caracterizada pelo pico de difração (115) corresponde ao padrão JCPDS 42-186, diminuem durante o processo de sinterização devido fornecimento de energia térmica.

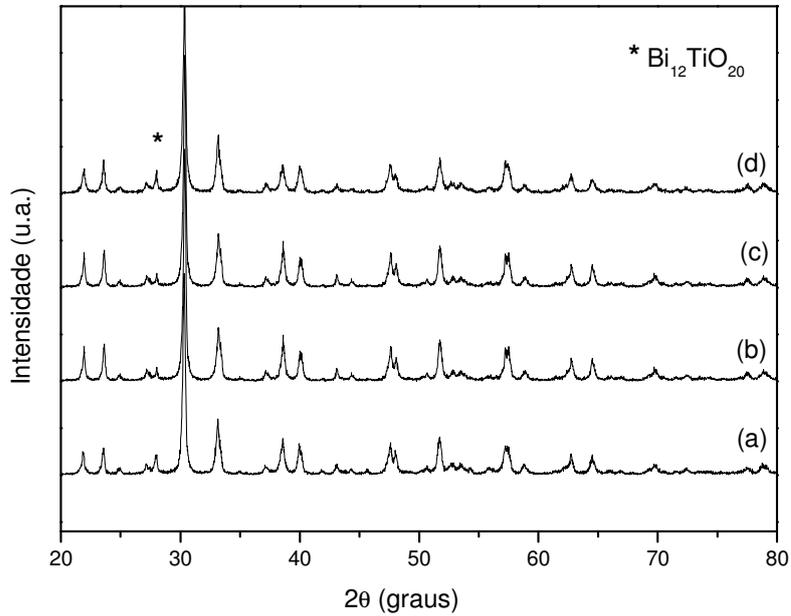


Figura 24 - Difratomogramas de raios X para amostras sinterizadas 800 °C-1h em forno convencional: (a) BIT10%, (b) BIT01, (c) BIT02 e (d) BIT04.

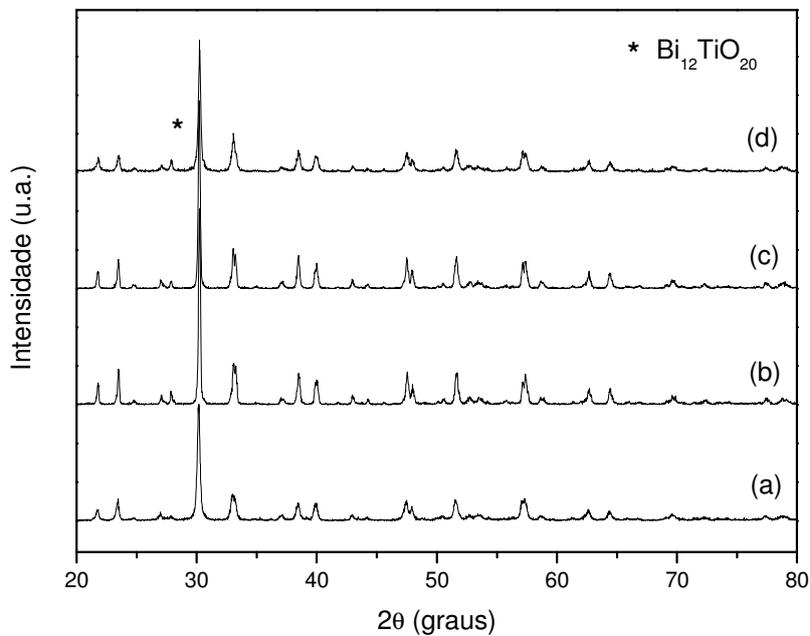


Figura 25 - Difratomogramas de raios X amostras sinterizadas 800 °C-15 min em microondas: (a) BIT10%, (b) BIT01, (c) BIT02 e (d) BIT04.

Foram realizadas nas amostras sinterizadas em forno convencional a 800 °C-1h nas composições do BIT refinamento pelo método de Rietveld ^{122, 140}, indicados nas figuras 26-29 a seguir, utilizando-se o software para cálculo desenvolvido por Coelho ¹⁴¹. Os resultados obtidos para os parâmetros da célula unitária, composição das fases e parâmetros de refino estão indicados nas tabela 11 abaixo. Tais medidas são muito importantes para determinar quais fases e composição das mesmas estão presentes no material. Verifica-se a presença da fase cúbica $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ em todas composições, como relatado também por Tang ⁵⁶ num trabalho com vanádio como dopante do titanato de bismuto. Aqui, portanto, as composições com nióbio como dopante também indicaram o aparecimento dessa fase cúbica e apesar de a composição BIT10% apresentar 0,62% de $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ que implica em um valor muito baixo, estatisticamente pode ocorrer. As composições aqui designadas pelo cálculo de Rietveld são coerentes com os gráficos de difratometria de raios X apresentados anteriormente.

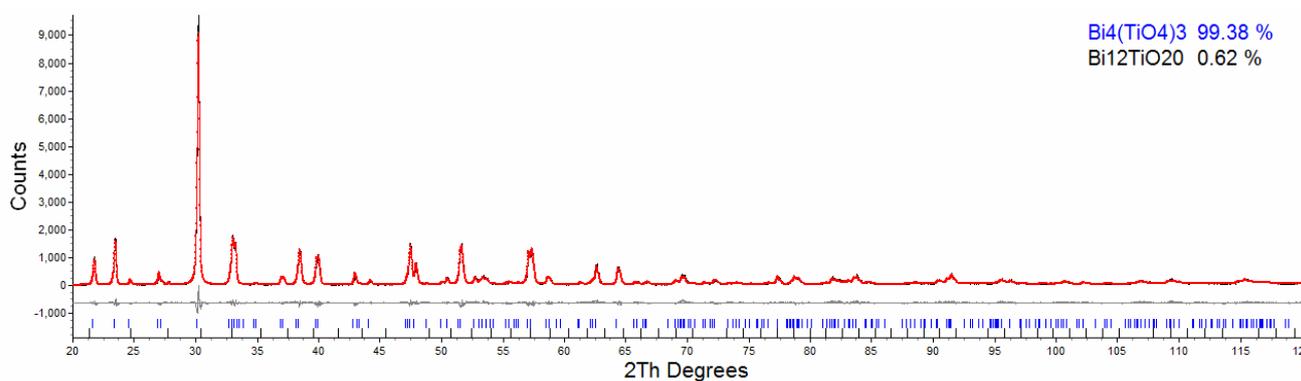


Figura 26: Refinamento de Rietveld para amostra de BIT10% sinterizada à 800 °C-1h.

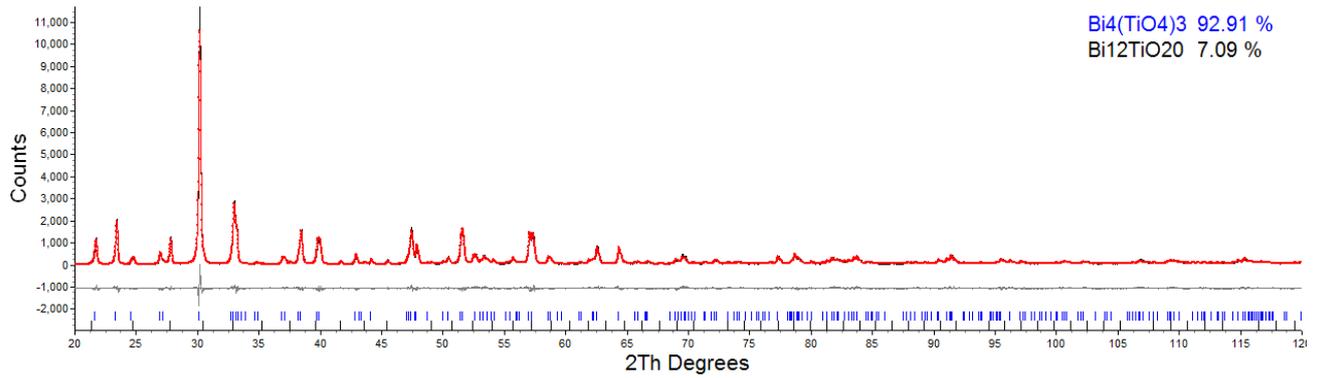


Figura 27: Refinamento de Rietveld para amostra de BIT01 sinterizada à 800 °C-1h.

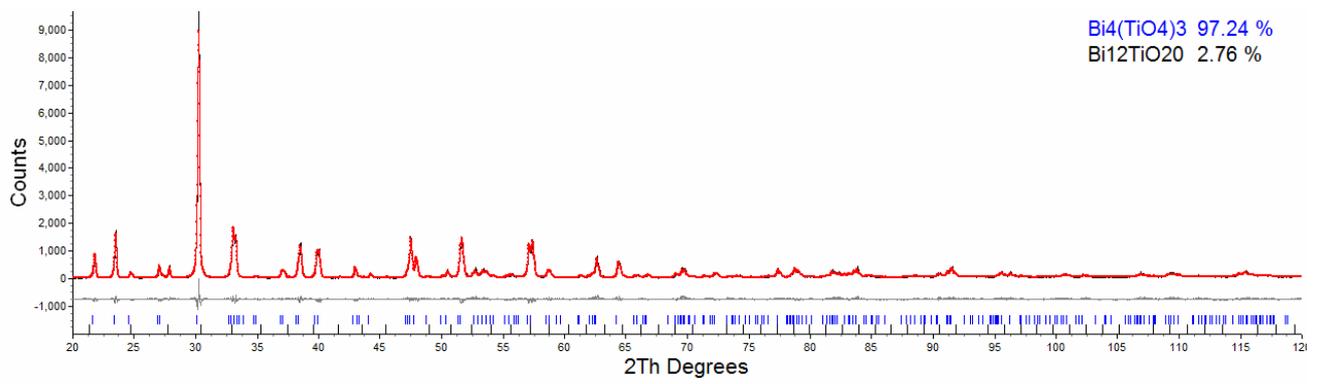


Figura 28: Refinamento de Rietveld para amostra de BIT02 sinterizada à 800 °C-1h.

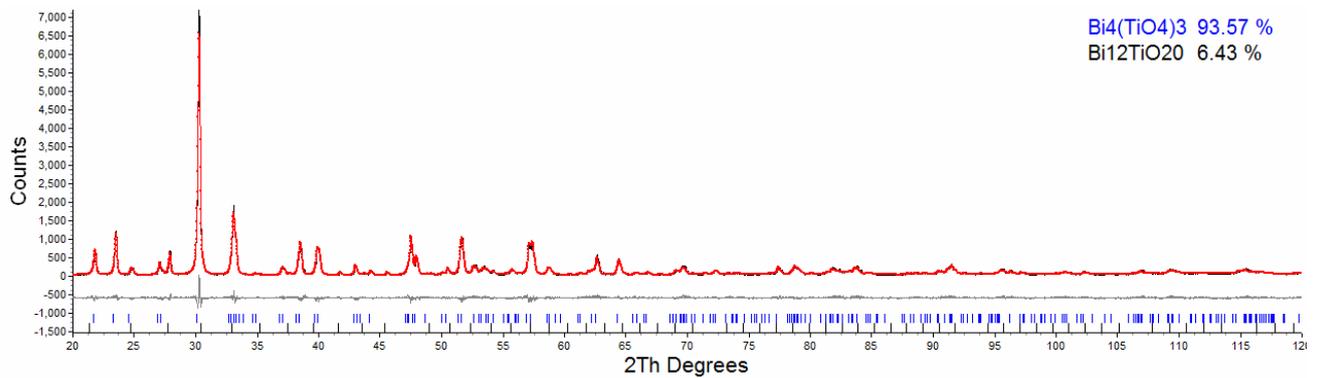


Figura 29: Refinamento de Rietveld para amostra de BIT04 sinterizada à 800 °C-1h.

Tabela 11 - Parâmetros referentes aos valores de Refinamento de Rietveld e composição.

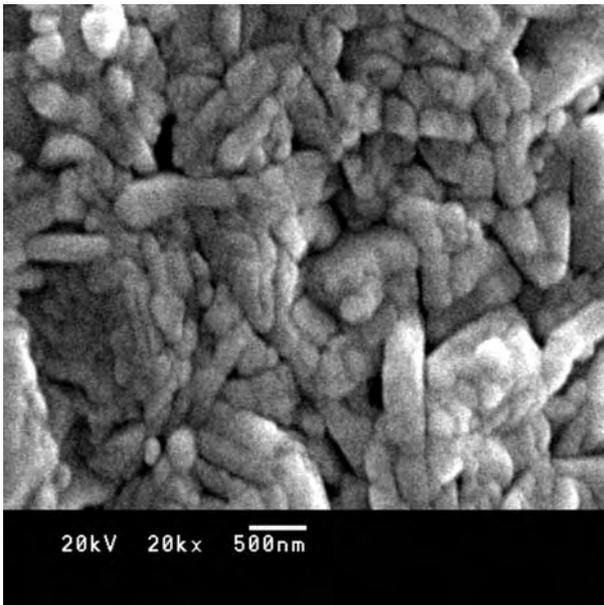
BIT10%	BIT01	BIT 02	BIT 04
Rwp =12,37%	Rwp =11.85%	Rwp =13.26%	Rwp =12,40%
Gof = 1,57	Gof = 1,65	Gof = 1,68	Gof = 1,46
Rbragg = 3,87%	Rbragg = 3,06%	Rbragg = 4,86%	Rbragg = 3,86%
a = 5.4065(3)	a = 5.4093(1)	a = 5.4065(3)	a = 5.4074(5)
b = 5.4401(3)	b = 5.4454(1)	b = 5.4416(3)	b = 5.4530(4)
c = 32.874(1)	c = 32.8385(7)	c = 32.879(1)	c = 32.818(2)
Bi ₁₂ TiO ₂₀			
a = 10.172(1)	a = 10.1725(2)	a =10.1731(5)	a =10.1770(4)
Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂ - 99,38%	Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂ - 92,01%	Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂ - 97,24%	Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂ - 93,57%
Bi ₁₂ TiO ₂₀ - 0,62%	Bi ₁₂ TiO ₂₀ - 7,09%	Bi ₁₂ TiO ₂₀ - 2,76%	Bi ₁₂ TiO ₂₀ - 6,43%

4.3.2 Caracterização das cerâmicas por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

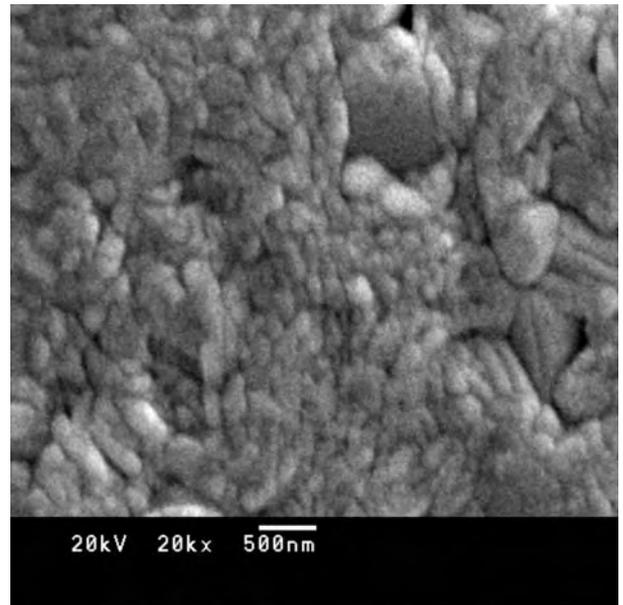
Após sinterização dos compactos cerâmicos em forno convencional a 800 °C-1h e microondas 800 °C-15min investigou-se a microestrutura das amostras para determinação da forma e compactação dos grãos, além do efeito das microondas na sinterização.

As micrografias estão representadas nas figuras 30 e 31. Verifica-se que todas amostras apresentaram grãos alongados na forma de placas com distribuição mais homogênea e empacotada para o BIT10%, estrutura essa típica dos compostos em camadas de bismuto do tipo Aurivillius. Em todas composições é possível observar a presença de alguns poros na superfície das amostras. A adição do nióbio na estrutura do material reduz significativamente o tamanho de grão para os dois processos de sinterização. A maior porosidade para amostras sinterizadas em microondas se comparadas àquelas por forno convencional pode ser explicada devido maior taxa de aquecimento que facilita a volatilização do bismuto e suprime a formação de grãos maiores durante o processo de sinterização. Formas alongadas dos grãos

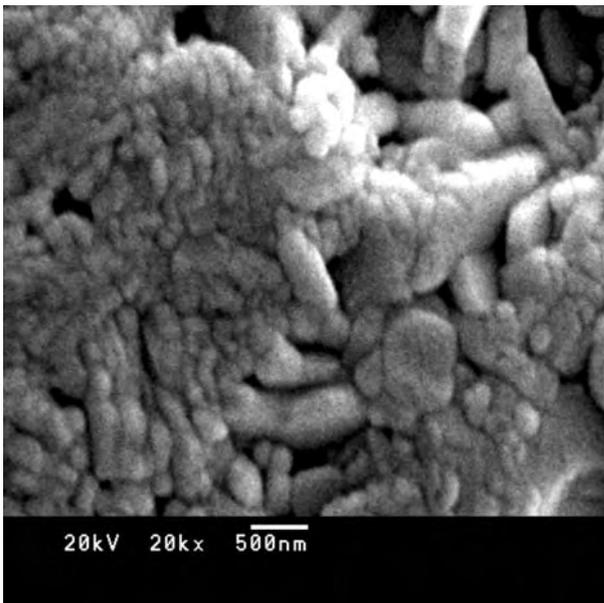
com tamanho aproximado de 600 nm foram obtidos para o BIT10%, sendo que com adição de nióbio estes reduziram drasticamente para 400 e 200 nm aproximadamente. Já nas amostras sinterizadas em microondas o acréscimo do nióbio diminui o tamanho do grão de 1 μ m no BIT10% até 500 nm no BIT04; o tamanho estimado dos grãos foi considerado ao longo do comprimento das placas. Os resultados de densidade relativa discutidos previamente para todas composições são concordantes com os resultados aqui observados pelas micrografias, os quais podem estar relacionados à dificuldade de compactação das placas no $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$.



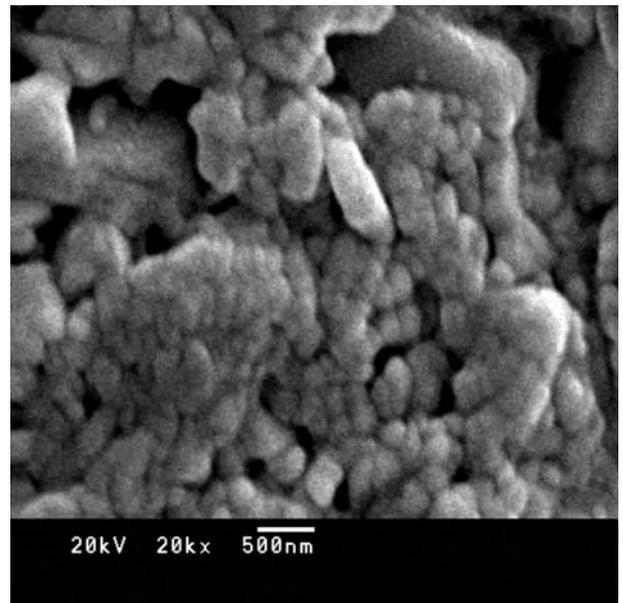
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 30 - Micrografias das amostras sinterizadas em forno convencional 800 °C-1h: (a) BIT10%, (b) BIT01, (c) BIT02 e (d) BIT04.

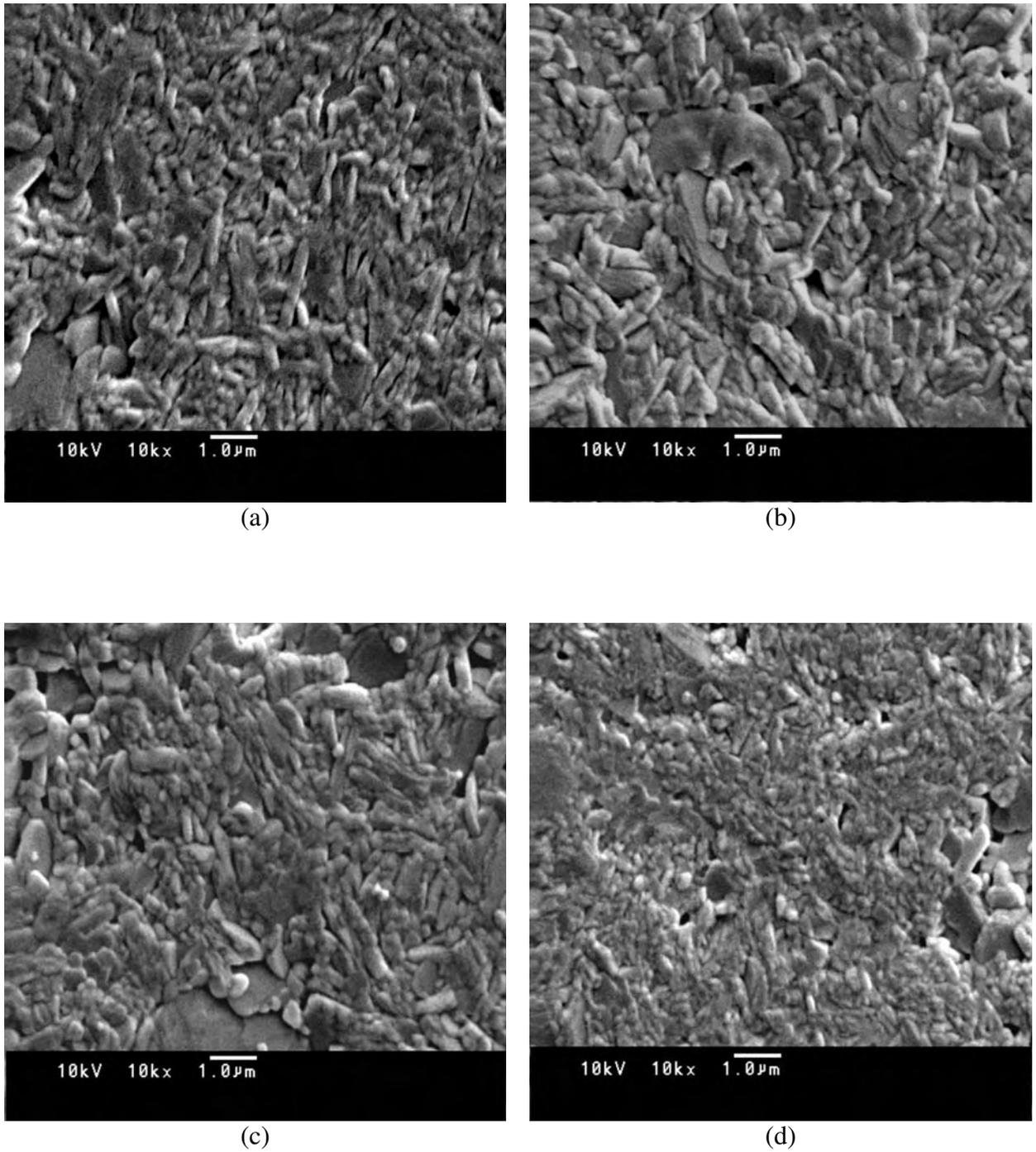


Figura 31: Micrografias das cerâmicas de BIT obtidas por Pechini e sinterizadas a 800 °C-15min: (a) BIT10% mw, (b) BIT01 mw, (c) BIT02 mw e (d) BIT04 mw.

4.3.3 Caracterização das cerâmicas por medidas de condutividade elétrica

O comportamento elétrico não linear da densidade de corrente em função do campo elétrico aplicado das amostras de BIT com excesso de Bi sinterizadas em forno convencional a 800 °C-1h está representado na figura 32. Nas composições em estudo verifica-se a redução da condutividade elétrica com acréscimo do Bi para valores de campo elétrico acima de 1000V/cm, enquanto abaixo desse valor o comportamento da condutividade é semelhante em todas composições. A diferença de densidade relativa das amostras pode também influenciar no comportamento da condutividade elétrica. Sabe-se que o BIT é uma cerâmica de condutividade eletrônica tipo p ⁶⁰ e nesse material os defeitos são gerados pelo Bi⁺³, confirmando a existência dos buracos nos materiais “BLSF”, conforme a equação de defeito ¹⁴²:



O excesso de bismuto na matriz cerâmica promove o decréscimo das vacâncias de oxigênio e diminui também o número de portadores de carga, conseqüentemente diminui a condutividade elétrica. A relação entre a condutividade das cerâmicas e os portadores de carga é dada pela equação 8:

$$\sigma = n q \mu \quad \text{equação 8}$$

Sendo: σ - a condutividade, n - número de portadores, q - a carga e μ - a mobilidade

Portanto, o excesso de bismuto tem papel fundamental na melhora das propriedades elétricas como também na densidade relativa, discutida anteriormente. O excesso de bismuto e conseqüente decréscimo das vacâncias de oxigênio implicam em redução da condutividade, como relatado na literatura por Wu ¹⁴³.

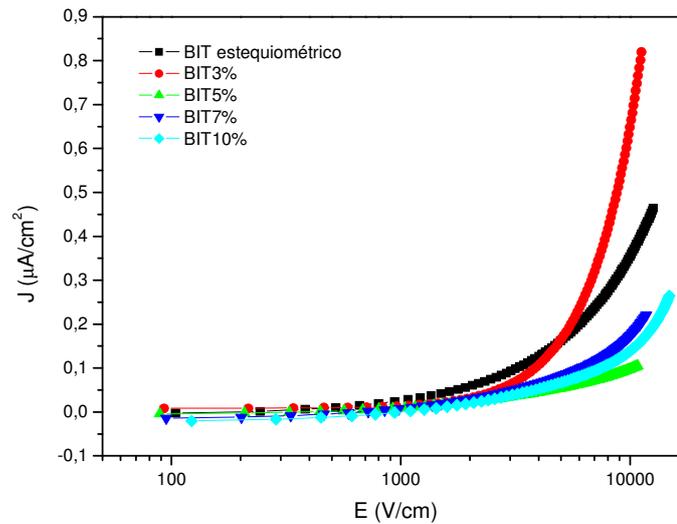


Figura 32 - Medidas J-E das cerâmicas com excesso de bismuto sinterizadas em forno convencional 800 °C-1h.

O comportamento elétrico não linear (curva J-E) das amostras de BIT dopadas com nióbio, sinterizadas em forno convencional a 800 °C-1h e microondas a 800 °C-15min está representado na figura 33. A equação 1 discutida anteriormente indica que defeitos do tipo buracos eletrônicos ($h\cdot$) existem nos compostos com camada de bismuto. Quando o material é dopado com íons doadores (valência do íon dopante é maior que a valência do íon da rede) como nesse caso o nióbio, ocorre a seguinte equação de defeitos:



Para o Nb^{+5} substituindo o Ti^{+4} ocorre o fornecimento de $1e^-$ na rede, conseqüentemente um centro positivo no sítio de titânio e um elétron são criados sob restrição da neutralidade de carga. Os elétrons fornecidos pelo dopante neutralizam o efeito dos buracos (cargas positivas) e conseqüentemente a concentração dos portadores torna-se menor, diminuindo a condutividade da cerâmica ¹⁴².

Além desse comportamento, os íons doadores em materiais tipo p favorecem o decréscimo de vacâncias de oxigênio, como representado na equação de defeito:



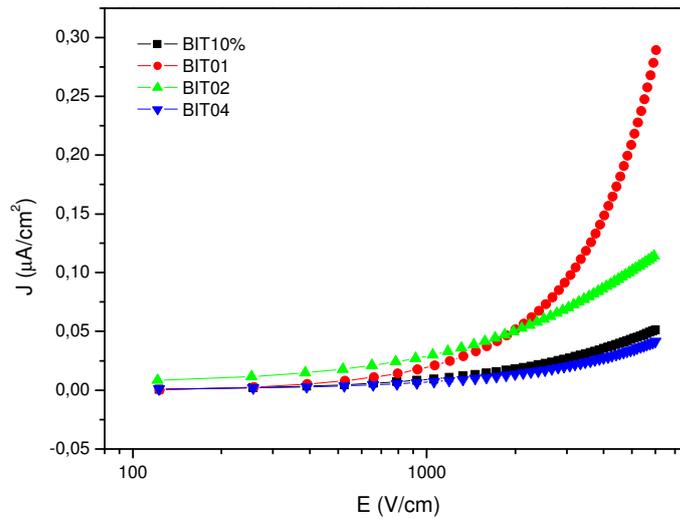
A adição do Nb no sitio B do titanato de bismuto não promove qualquer mudança na rede cristalina e então fica evidente que a densidade de portadores de carga (n) decresce com adição de nióbio e, além disso, a dopagem compensa as vacâncias de oxigênio, como representado nas equações de defeito a seguir:



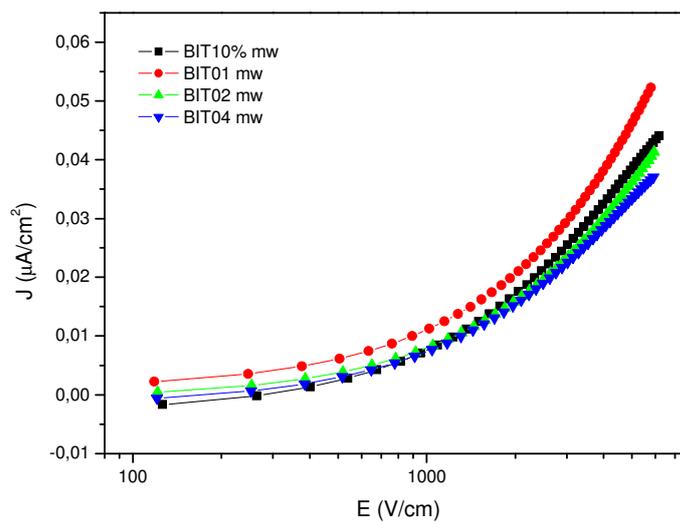
$V_{O}^{\bullet\bullet}$ representa vacâncias de oxigênio e h^{\bullet} são buracos de cargas positivas, ou seja, há um aprisionamento dos buracos no BIT-Nb.

Observa-se que todas composições apresentam baixa condutividade elétrica, mesmo em valores altos de campo elétrico aplicado. Como já observado na literatura, a adição do nióbio e conseqüentemente a substituição do titânio no octaedro BO_6 da estrutura perovskita por esse metal na rede cristalina ocasionam decréscimo na condutividade^{61, 144}. O dopante Nb também diminui a concentração de vacâncias de oxigênio segundo relatado na literatura¹⁴⁵.

Para as amostras representadas na figura 33a, o comportamento da condutividade é semelhante até o campo elétrico de 1000 V/cm, acima desse valor há um decréscimo da condutividade pela presença do nióbio dopante enquanto as amostras da figura 33b apresentam valores similares independente do campo elétrico aplicado. Nota-se também uma redução nos valores da condutividade elétrica para amostras sinterizadas em forno microondas se comparadas as sinterizadas em forno convencional, possivelmente devido a maior perda de bismuto causada pela maior taxa de aquecimento. A perda de bismuto, provocaria menor formação de portadores de carga segundo a equação 1.



(a)



(b)

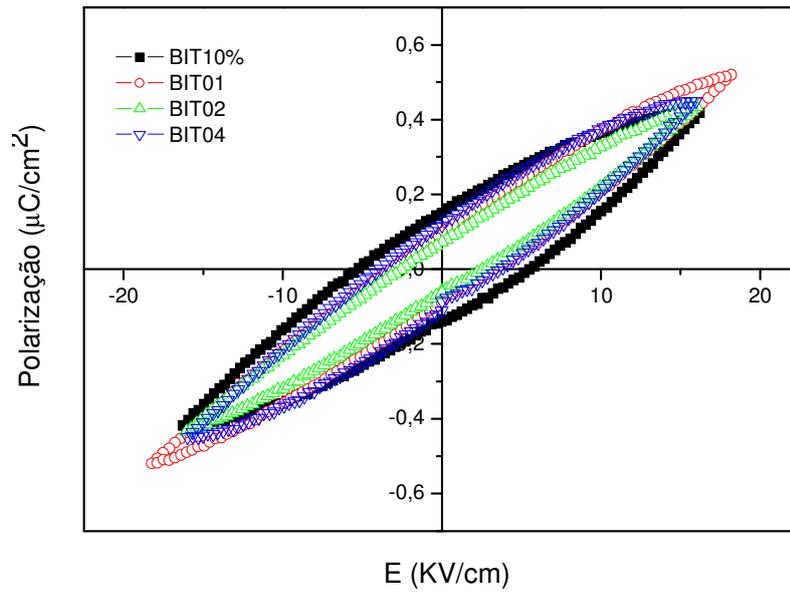
Figura 33 - Medidas J-E das amostras dopadas com nióbio sinterizadas em: (a) forno convencional 800 °C-1h e (b) microondas 800 °C-15min.

4.3.4 Caracterização das cerâmicas por medidas de histerese ferroelétrica

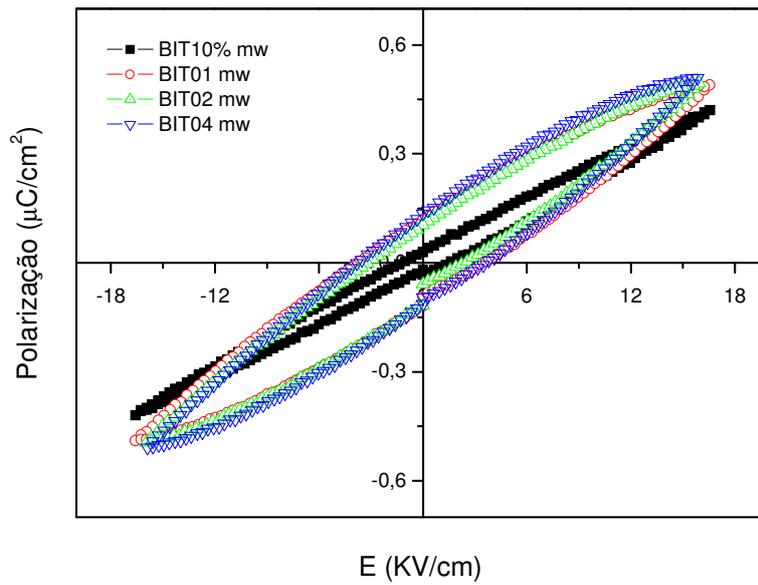
Na figura 34 estão representadas as curvas de histerese ferroelétrica (comportamento das curvas P-E), obtidas na temperatura ambiente para as cerâmicas sinterizadas em forno convencional e microondas a 800 °C-1h e 800 °C-15min, respectivamente. Na tabela 12 estão os valores de polarização remanescente e campo coercitivo das amostras em estudo.

As amostras não apresentaram “loops” de saturação. A adição do íon nióbio (Nb^{+5}) nas cerâmicas diminui eficientemente a concentração de V_O^\cdot , impedindo o aprisionamento dos domínios ferroelétricos. O titanato de bismuto é difícil de ser polarizado, pois sua estrutura em camadas e a baixa simetria do cristal $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ inibem orientação apropriada dos eixos de polarização nessas cerâmicas. O decréscimo da densidade de carga espacial (vacâncias de oxigênio) leva a aumento da polarização remanescente, portanto as cargas espaciais são preponderantes na resposta ferroelétrica observada com polarização remanescente. Portanto, o decréscimo do tamanho de grão e a mudança da estrutura dos domínios podem ser o fator preponderante para o elevado campo coercitivo ⁶¹. As curvas não são simétricas possivelmente devido ao alto campo elétrico interno das amostras. O campo elétrico interno pode ser atribuído à distribuição assimétrica das vacâncias de oxigênio carregadas ¹⁴⁶. Os defeitos dipolares alinhados e a distribuição assimétrica das vacâncias de oxigênio carregadas nas cerâmicas foram provavelmente os causadores do campo elétrico interno no BIT.

Para as amostras sinterizadas em forno de microondas, a adição de nióbio proporcionou uma ligeira melhora nas propriedades ferroelétricas desse material; tal fenômeno pode ser explicado pela diminuição da condutividade pelo preenchimento das cargas positivas (buracos) após fornecimento de cargas negativas (é) pelo dopante. Muitas investigações experimentais prévias e cálculos teóricos tem indicado que defeitos tais como vacâncias de oxigênio atuam como cargas espaciais e exercem grande influencia nas propriedades dos materiais ferroelétricos ¹⁴⁷. Vacâncias de oxigênio com mobilidade suficientes podem se juntar na estrutura estendida na vizinhança das paredes de domínio, impedindo então a nucleação de novos domínios e causando “domain pinning” o que ocasiona decréscimo da polarização ¹⁴⁸. As curvas de histerese aqui representadas são semelhantes às características das histereses relatadas por Zhang ¹⁴⁹.



(a)



(b)

Figura 34 - Curvas de histerese ferroelétrica das amostras sinterizadas em (a) forno convencional 800 °C-1h; (b) microondas a 800 °C-15min.

Tabela 12 - Valores de P_r e E_c das amostras sinterizadas em forno convencional e microondas.

Composição	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_c (kV/cm)
BIT10%	0,15	5,50
BIT01	0,10	3,62
BIT02	0,07	2,56
BIT04	0,12	3,82
BIT10% mw	0,03	1,64
BIT01 mw	0,12	3,31
BIT02 mw	0,10	2,54
BIT04 mw	0,14	3,48

4.3.5 Caracterização das cerâmicas por medidas de constante e perda dielétrica

As figuras 35 e 36 indicam o comportamento da permissividade relativa em função da temperatura a 1 MHz para amostras do titanato de bismuto dopado com nióbio e sinterizadas em forno convencional e forno microondas.

Determinou-se a temperatura de Curie para o titanato de bismuto na frequência de 1 MHz para todas composições; nessa temperatura ocorre mudança da fase ferroelétrica a paraelétrica com alteração abrupta no valor da permissividade dielétrica. A temperatura de transição de fase do material puro é $675\text{ }^\circ\text{C}$ ²², enquanto as amostras avaliadas nesse trabalho não indicaram os valores de temperatura de Curie no intervalo de temperatura estudado, quando da adição do nióbio no sítio do titânio. A adição de dopante na matriz reduz a perda dielétrica devido à substituição dos sítios de titânio pelos átomos de nióbio dificultando o movimento das cargas.

O comportamento da permissividade e perda dielétrica não foi afetado pelo tipo de tratamento térmico e pela adição de nióbio. A baixa perda dielétrica medida na temperatura

ambiente assim como os valores de constante dielétrica indicam maior capacidade de armazenamento de dados visando aplicações em dispositivos que se baseiam em memórias FeRAMs.

Na tabela 13 estão os valores de permissividade relativa (ϵ_r) e perda dielétrica ($\tan \delta$) na temperatura ambiente, medidas a 1 MHz. Os valores obtidos para constante e perda dielétrica ficaram aproximadamente entre 170 e 0,02, valores estes muito bons e condizentes com os valores encontrados na literatura^{56, 61}.

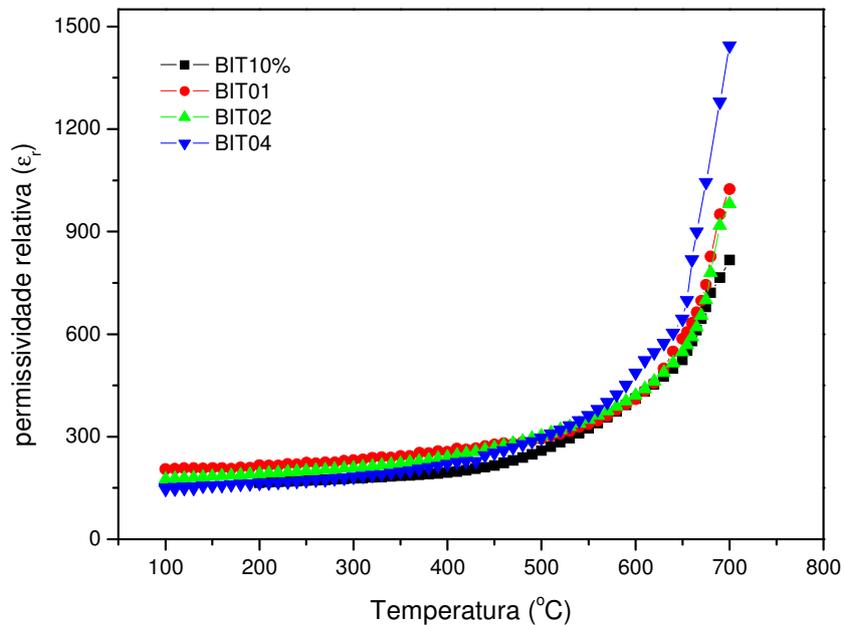


Figura 35 - Medidas de constante dielétrica em função da temperatura das amostras sinterizadas em forno convencional 800 °C-1h: (a) BIT10%, (b) BIT01, (c) BIT02, (d) BIT04.

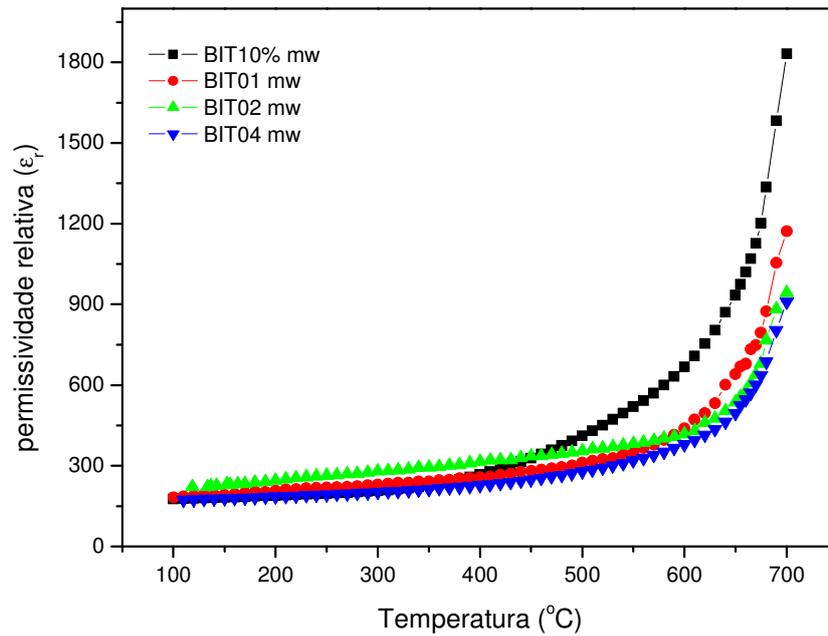


Figura 36 - Medidas de constante dielétrica em função da temperatura das amostras sinterizadas em forno microondas 800 $^{\circ}\text{C}$ -15min: (a) BIT10%, (b) BIT01, (c) BIT02, (d) BIT04.

Tabela 13 - Valores aproximados de temperatura de Curie, constante e perda dielétrica na temperatura ambiente a 1 MHz.

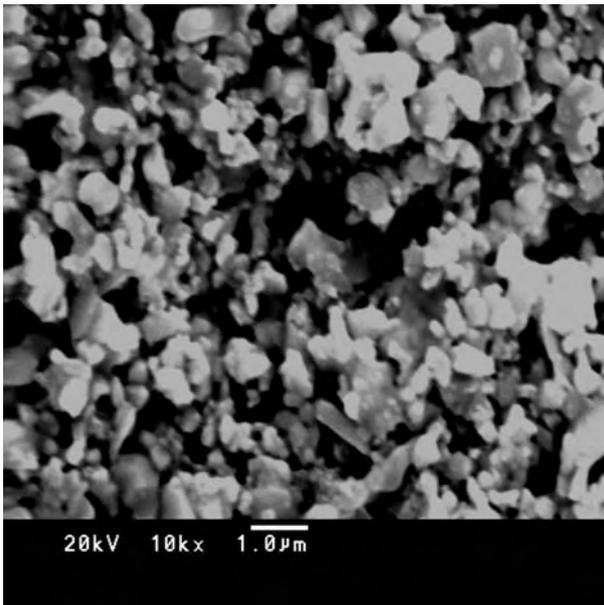
Composição	ϵ_r	$\tan \delta$
BIT10%	175	0,018
BIT01	173	0,025
BIT02	177	0,027
BIT04	156	0,027
BIT10% mw	185	0,021
BIT01 mw	183	0,024
BIT02 mw	166	0,027
BIT04 mw	169	0,028

4.4 PREPARO DAS CERÂMICAS TEXTURIZADAS POR COLAGEM DE FOLHAS

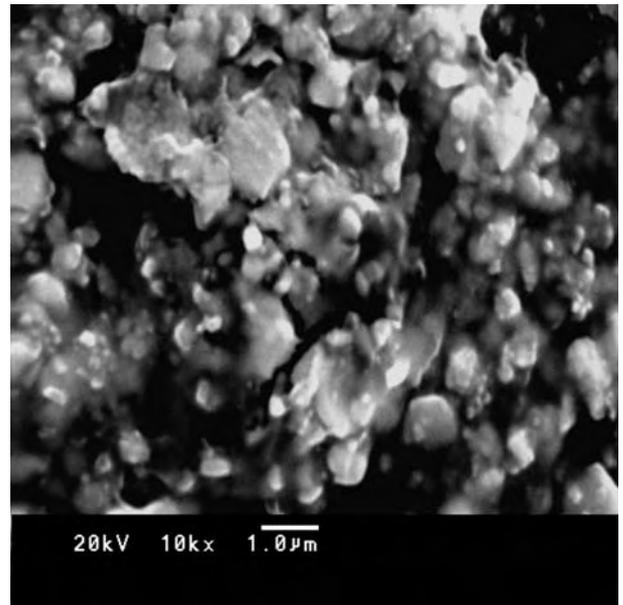
4.4.1 Caracterização dos filmes espessos à verde por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Os filmes espessos de titanato de bismuto preparados por colagem de folhas foram obtidos a partir dos pós cerâmicos sintetizados pelo método dos precursores poliméricos. As micrografias dos filmes espessos à verde nas composições: BIT10%, BIT01, BIT02 e BIT04 estão representados na figura 37. Estes foram recortados, empacotados um sobre o outro em aproximadamente 20 camadas, prensados, calcinados e sinterizados sem a presença das partículas templates.

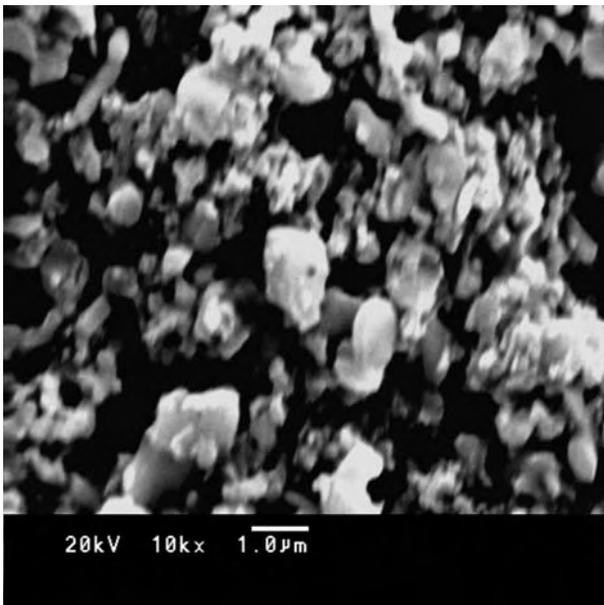
Esses filmes espessos foram investigados por microscopia eletrônica de varredura, quanto à morfologia e tamanho de grão para investigar o papel do dopante nas diferentes etapas do processo de obtenção desses compactos sinterizados, comparando com as cerâmicas policristalinas. As micrografias dos filmes à verde apresentaram alteração na morfologia quando da adição do nióbio como dopante: grãos arredondados e aumento do tamanho destes, (figura 37 a-d). Apesar da semelhança entre a morfologia dos pós cerâmicos obtidos por Pechini e os filmes espessos avaliados, nota-se um aumento do tamanho da partícula para o segundo caso e a estrutura na forma de placas verificada no primeiro não se encontra aqui bem definida, resultado esse observado provavelmente devido à presença dos componentes orgânicos da barbotina.



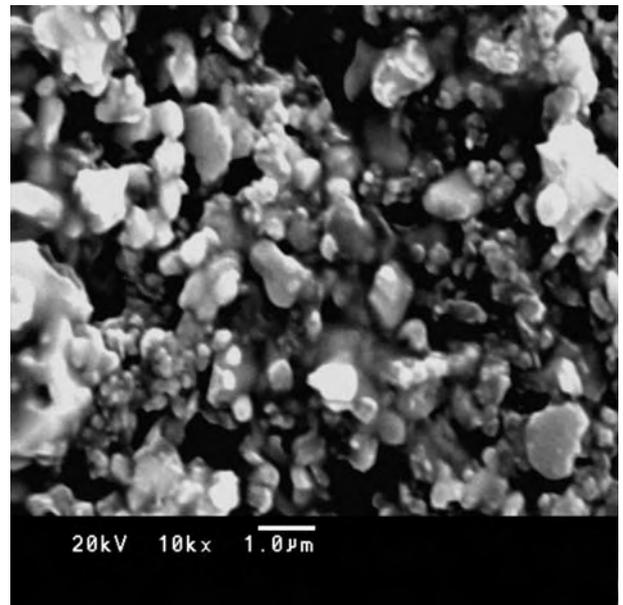
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 37 - Micrografias dos filmes espessos à verde obtidos por colagem de folhas: (a) BIT10%, (b) BIT01, (c) BIT02, (d) BIT04.

4.4.2 Síntese, caracterização física e morfológica das partículas templates

As partículas templates sintetizadas pelo método dos sais fundidos tiveram como material de partida o titanato de bismuto amorfo com 10% excesso Bi, obtido por mistura de óxidos através de moagem durante 4h e calcinação a 700 °C-4h. O pó resultante da síntese foi lavado diversas vezes com água deionizada à quente para eliminação dos sais, e originou as partículas templates de coloração cinza. Estas partículas foram caracterizadas quanto à fase por difratometria de raios X e morfologia por microscopia eletrônica de varredura (FEG). O padrão de difração de raios X do BIT template com os picos indexados segundo os índices (h k l) da fase $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ está representado na figura 38, enquanto as micrografias estão ilustradas na figura 39.

Nota-se a presença de uma fase característica do $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ altamente orientada na direção do eixo c, demonstrada pela intensidade dos picos (006), (008), (0010) (0012), (0016) e (0018). Estas partículas templates apresentam estrutura ortorrômbica e parâmetros de rede: $a = 5,393$; $b = 5,483$; $c = 32,723 \text{ \AA}$ na cela unitária, segundo padrão JCPDS 50-300. Verifica-se a presença pico referente ao BIT policristalino caracterizada pelo pico (117) em pequena intensidade. O resultado obtido para o BIT template altamente orientado na direção do eixo c está em concordância com aqueles relatados na literatura por Kan ⁹¹.

Nessas micrografias, são visíveis as partículas anisotrópicas com morfologia na forma de placas retangulares e orientação preferencial na direção [0 0 1] de planos muito bem definidos. O tamanho dessas partículas variou desde 30 até 50 μm aproximadamente, resultados próximos ao relatado na literatura para partículas templates de titanato de bismuto e com a mesma morfologia ¹¹⁷. Durante o processo de sinterização esses templates grandes anisotrópicos crescem às custas dos grãos finos da matriz, formando então a alta orientação dos grãos resultantes nas cerâmicas.

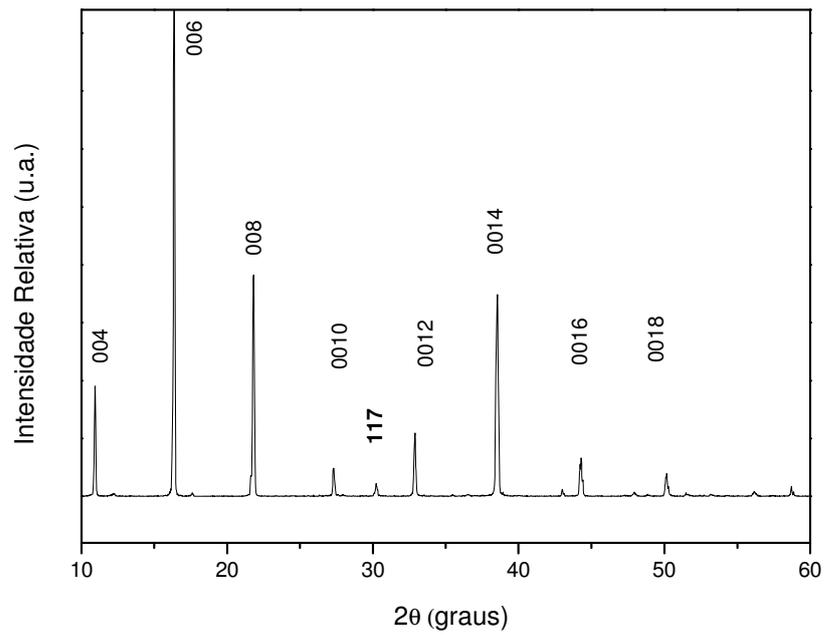
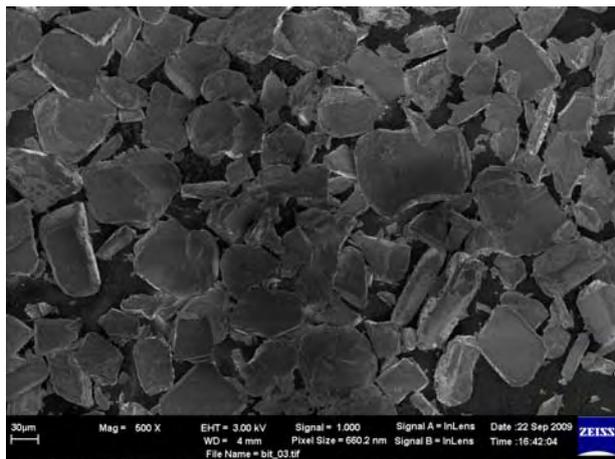
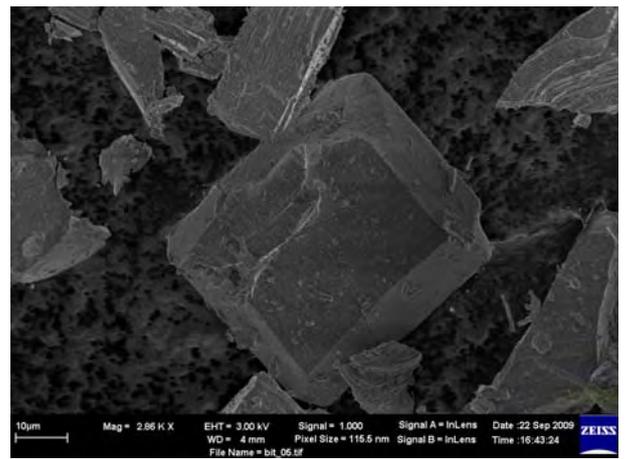


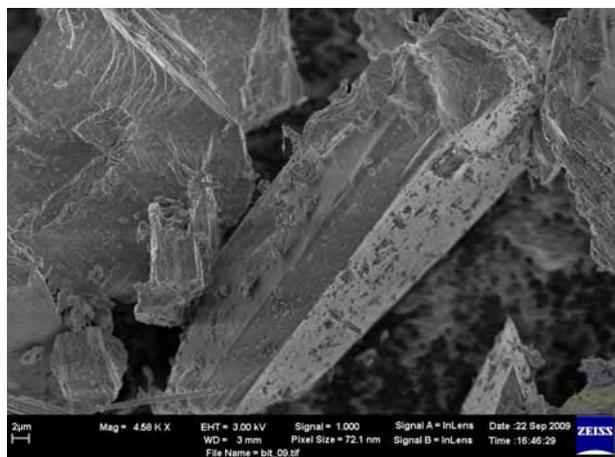
Figura 38 - Difratoograma de raios X dos templates do BIT preparada pelo método dos sais fundidos.



(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 39 - Micrografias das partículas templates de BIT obtidos pela síntese dos sais fundidos.

4.4.3 Caracterização física e microestrutural das cerâmicas texturizadas

Após sinterização dos filmes espessos prensados a temperatura ambiente e a quente com 5% de partículas templates, esses resultaram nas cerâmicas texturizadas. Foram realizadas medidas de difratometria de raios X para investigação das fases presentes e ordenamento a longa distância além de se avaliar o efeito dessas partículas na texturização de ambos. As Figuras 40 e 41 representam os gráficos de difração de raios X para as cerâmicas texturizadas. Os índices (h k l) correspondentes aos picos principais estão indexados na figura 41, consultados através das fichas cristalográficas de: template $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ JCPDS 50-300 e $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ policristalino JCPDS 73-2181 e $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ JCPDS 42-186.

O grau de texturização, determinado pelo fator de Lotgering (f), para as amostras texturizadas com e sem nióbio está representado na figura 42. O processo de prensagem a quente dos filmes espessos durante o empacotamento favoreceu a texturização do titanato de bismuto, como verificado na figura 42; muito embora os filmes espessos prensados na temperatura ambiente também apresentaram texturização. É possível verificar que a texturização é maior nas composições com nióbio, pois quanto maior a concentração de nióbio, maior o grau de texturização devido maior intensidade no pico de difração (0014). Os valores encontrados ficaram entre 0,55-0,65 para amostras prensadas na temperatura ambiente e entre 0,7 e 0,8 para amostras prensadas a quente. Esses resultados demonstram que o nióbio favorece a texturização e provam a eficiência da técnica de colagem de folhas para essa finalidade.

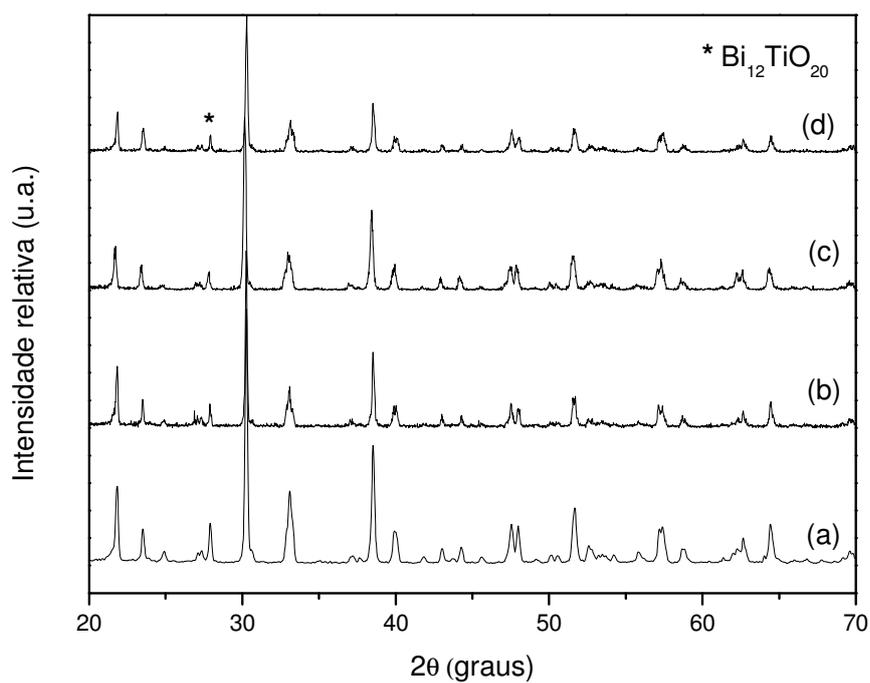


Figura 40 - Difratoograma de raios X para cerâmicas texturizadas, obtidas por prensagem na temperatura ambiente dos filmes espessos, sinterizadas a 800 °C-1h : (a) BIT10%, (b) BIT01, (c) BIT02, (d) BIT04.

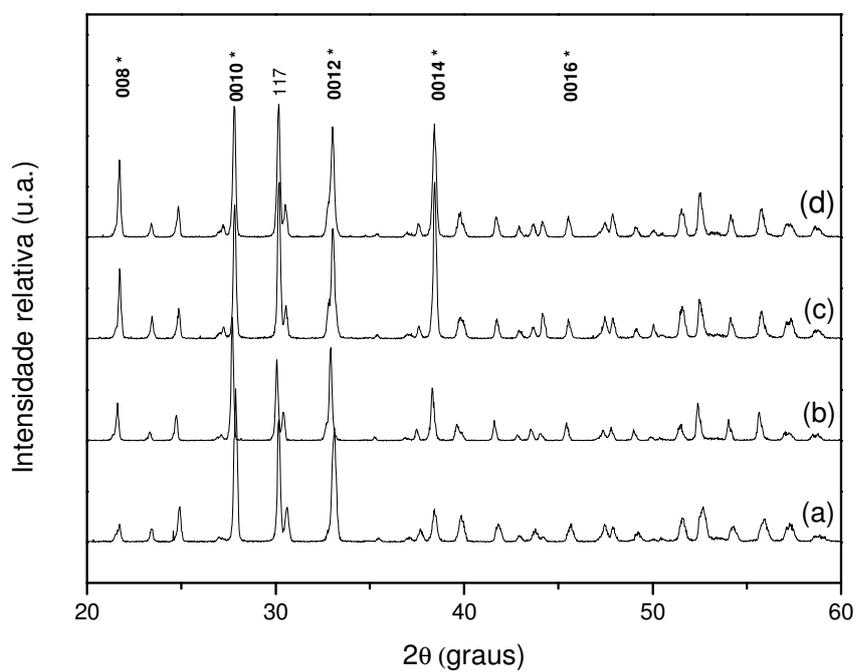


Figura 41 - Difratoograma de raios X para cerâmicas texturizadas, obtidas por prensagem a quente dos filmes espessos, sinterizadas a 800 °C-1h : (a) BIT10%, (b) BIT01, (c) BIT02, (d) BIT04.

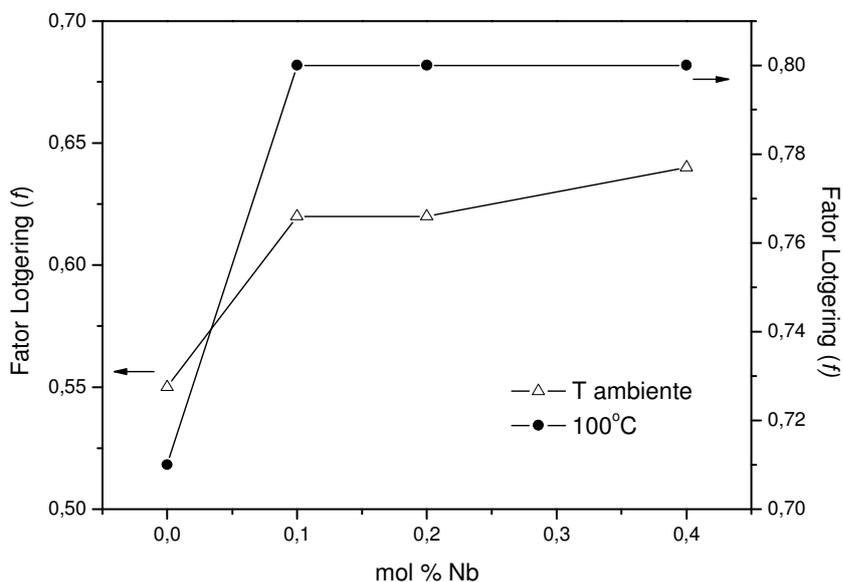
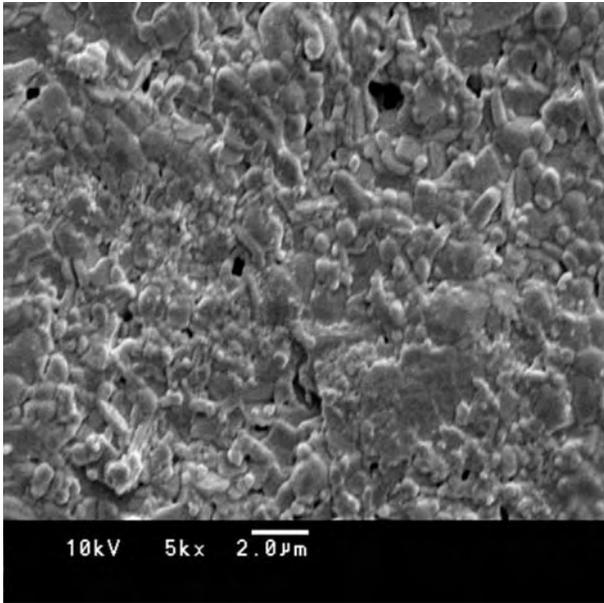


Figura 42 - Porcentagem de texturização em função da concentração de nióbio para amostras texturizadas, prensadas a temperatura ambiente e a quente.

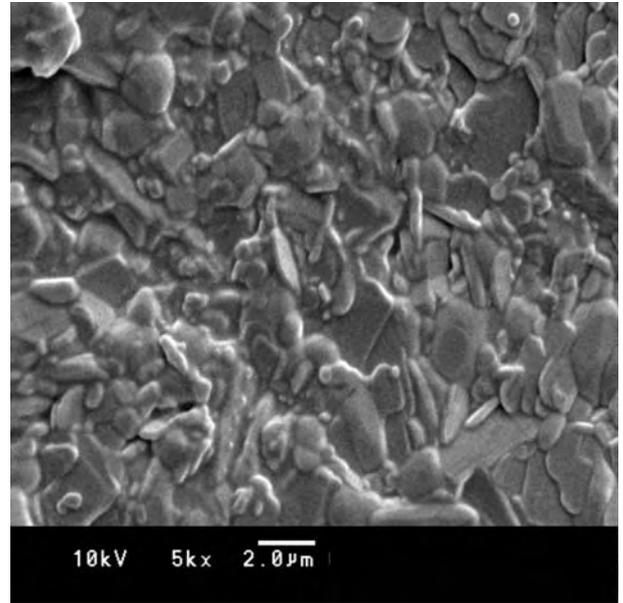
Um estudo de microscopia eletrônica de varredura foi realizado visando avaliar a microestrutura na superfície das cerâmicas texturizadas com 5% de partículas templates. As micrografias estão representadas na figura 43. As amostras texturizadas também foram investigadas na perpendicular após polimento e ataque térmico, para avaliar a orientação dos grãos, conforme figura 44.

Verifica-se para todas composições bom empacotamento e distribuição homogênea dos grãos na forma de placas e presença de grãos arredondados na superfície da amostra, indicando boa densificação. O efeito do nióbio resultou em pequeno acréscimo no tamanho dos grãos variando desde $< 1 \mu\text{m}$ para o BIT10% até acima de $2 \mu\text{m}$ para a composição BIT04. Cerâmicas texturizadas de materiais do tipo camada de bismuto obtidas a partir de pós cerâmicos via métodos químicos apresentam baixa temperatura de sinterização, em concordância com outro trabalho relatado na literatura por Liu ¹⁵⁰. A adição de 5% partículas

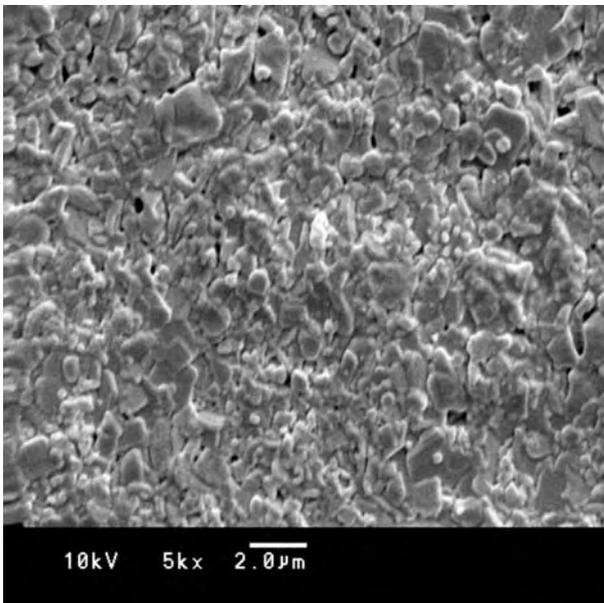
templates do titanato de bismuto indicou um máximo de sinterização para os compactos e os templates adicionados na matriz cerâmica do titanato de bismuto têm papel fundamental na formação e compactação da microestrutura e conseqüentemente no aumento da densidade final dos compactos sinterizados, sendo predominante inclusive no papel do nióbio como dopante na matriz cerâmica. Os resultados aqui ilustrados de microscopia eletrônica de varredura são coerentes com os valores de densidade relativa apresentados na figura 45, alcançando até 97% da densidade teórica. Para as micrografias da figura 43 é possível observar grãos de forma arredondada e acréscimo no tamanho de grão para as composições contendo nióbio, variando desde 200 nm no BIT10% até aproximadamente 400 nm para o BIT04. Nas composições contendo nióbio existe um acréscimo do grau de texturização, tal resultado pode ser visto nos gráficos de difratometria de raios X das figuras 40 e 41 e também na figura 42, indicando o grau de texturização das cerâmicas.



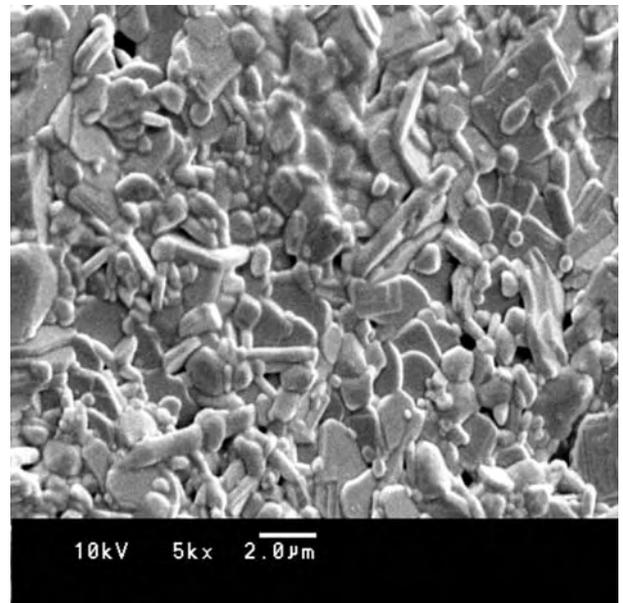
(a)



(b)

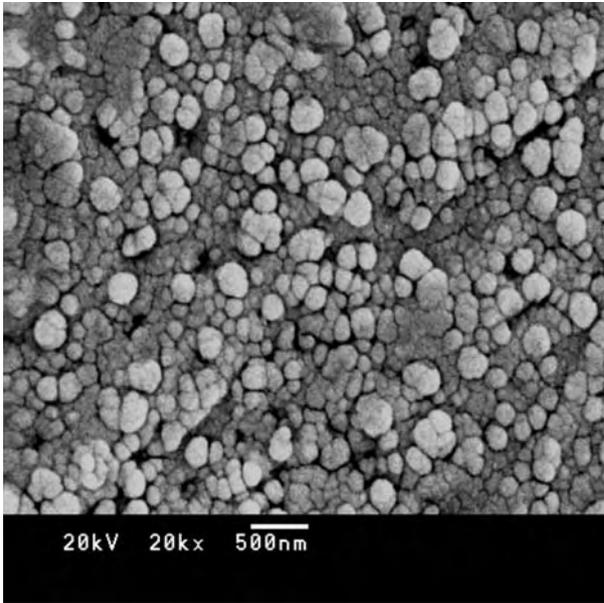


(c)



(d)

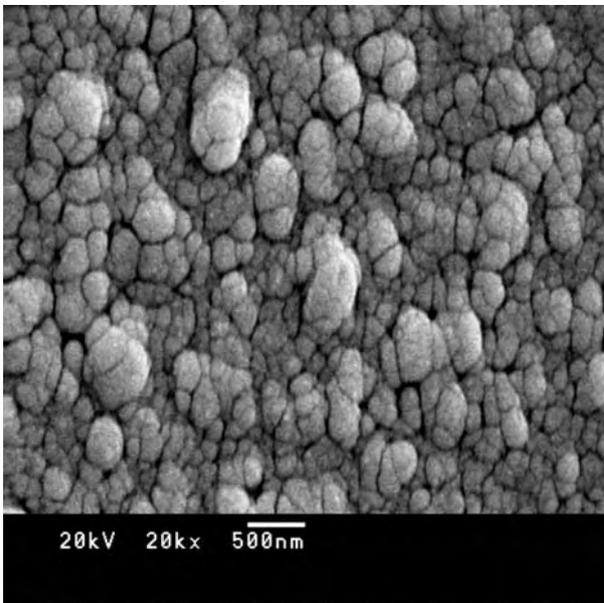
Figura 43 - Micrografias das cerâmicas texturizadas, na face: (a) BIT10%, (b) BIT01, (c) BIT02, (d) BIT04.



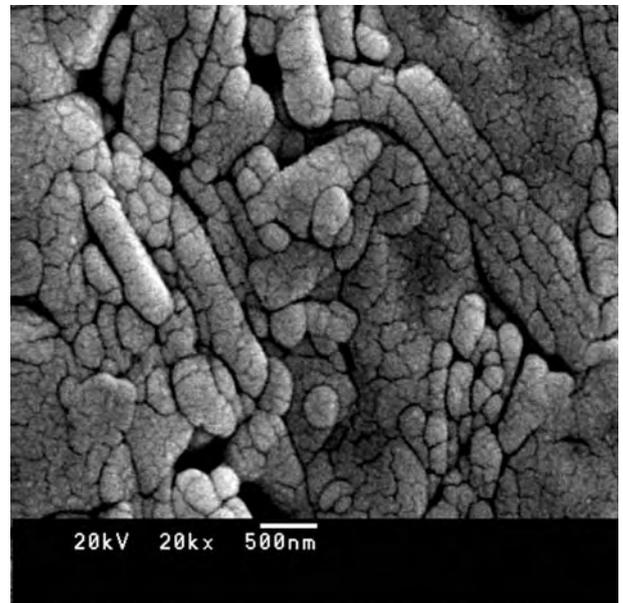
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 44 - Micrografias das cerâmicas texturizadas, na perpendicular após polimento: (a) BIT10%, (b) BIT01, (c) BIT02, (d) BIT04.

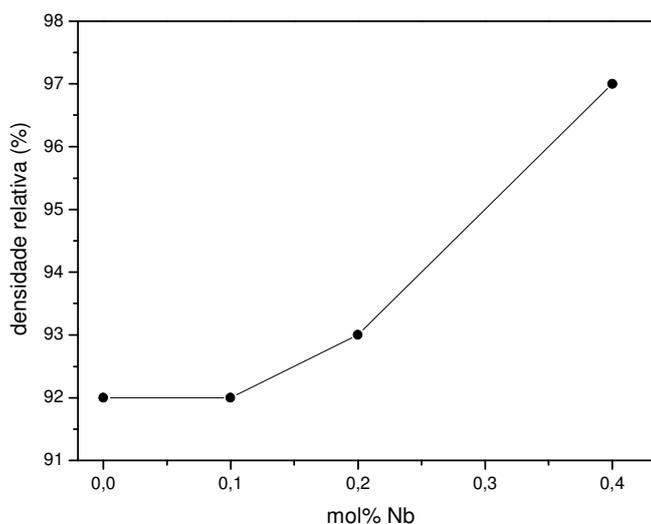
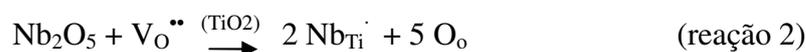


Figura 45: Densidade relativa em função da concentração de nióbio para as cerâmicas texturizadas.

4.4.4 Caracterização elétrica, ferroelétrica e dielétrica das cerâmicas texturizadas

A cerâmica texturizada com 5% de partículas templates, sinterizada a 800 °C-1h foi avaliada quanto ao seu comportamento elétrico por medidas de densidade de corrente versus o campo elétrico; no caso da texturização a propriedade foi avaliada paralelo (//) e perpendicular (⊥) ao plano e os resultados estão ilustrados nas figuras 46-47. A substituição do sitio B do titânio pelo íon Nb^{+5} resultou no decréscimo da condutividade do material como já discutido anteriormente.

Como relatado anteriormente, a adição do Nb no sitio B do titanato de bismuto não promove qualquer mudança na rede cristalina e então fica evidente que a densidade de portadores de carga (n) decresce com adição de nióbio e, além disso, a dopagem compensa as vacâncias de oxigênio, como representado nas equações de defeito:



V_o^{**} representa vacâncias de oxigênio e h^+ são buracos de cargas positivas, ou seja, há um aprisionamento dos buracos no BIT-Nb.

O comportamento da condutividade nas cerâmicas texturizadas indica que para a composição BIT01, ocorre maior condutividade que na composição BIT10% a qual apresenta apenas os 10% de excesso de Bi, como em todas composições. Esse comportamento é detalhado também na literatura por Takahashi⁶² e Martin¹⁵¹. Nos materiais do tipo BLSF, ou seja, em camadas de bismuto sabe-se também que a resistividade na direção paralela ao plano a-b é menor que aquela no eixo c^{152, 153}, como verificado na figura 46.

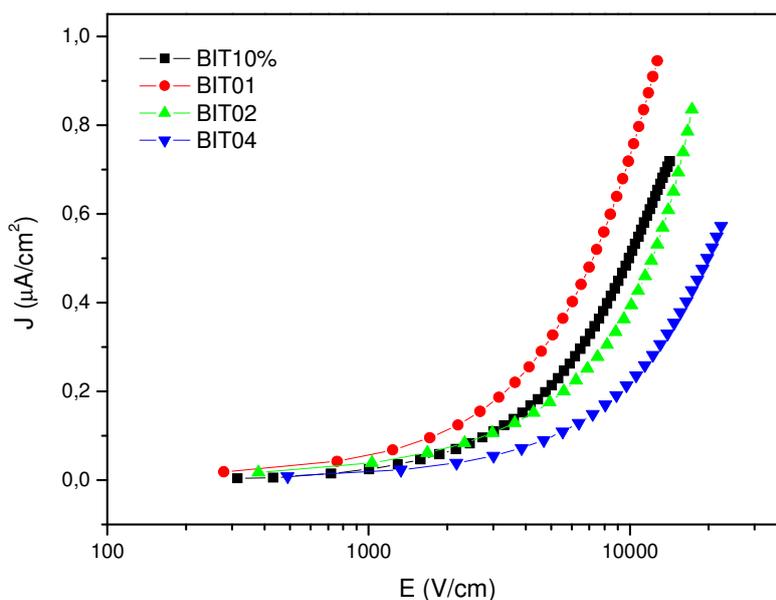


Figura 46 - Medidas J-E para amostras texturizadas sinterizadas a 800 °C -1h em atmosfera ambiente, medidas paralelo (//) ao plano do tape casting.

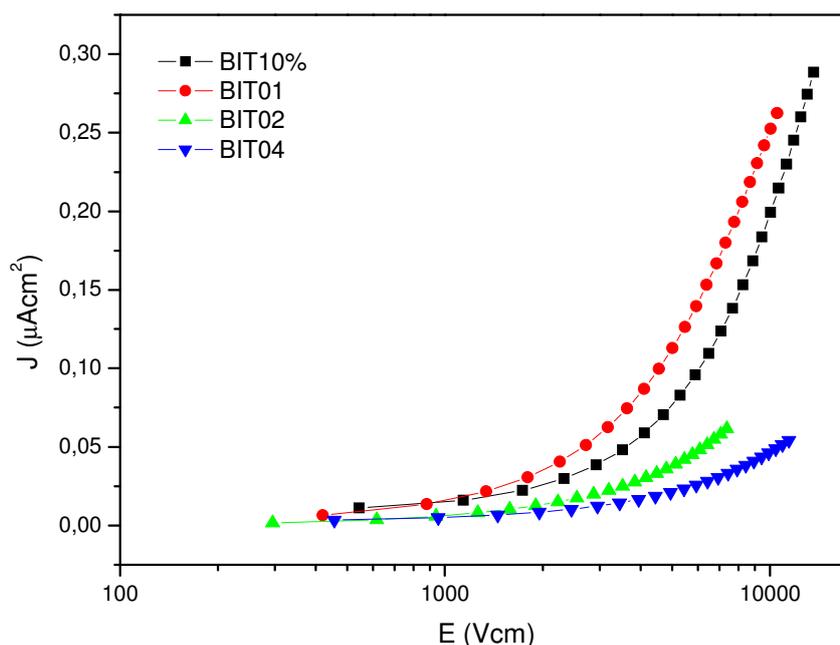


Figura 47 - Medidas J-E para amostras texturizadas sinterizadas a 800 °C -1h em atmosfera ambiente, medidas perpendicular (\perp) ao plano do tape casting.

As curvas de histerese ferroelétrica na temperatura ambiente das cerâmicas texturizadas, medidas nas direções paralela ($//$) e perpendicular (\perp) ao plano de deposição do tape casting estão representadas nas figuras 48 e 49. Os valores encontrados de polarização remanescente e campo coercitivo também estão ilustrados na tabela 14.

O comportamento das curvas de histerese ferroelétrica das amostras cerâmicas texturizadas é diferente daquele das cerâmicas policristalinas. O tamanho de grão também tem papel importante nas curvas de histerese, de tal modo que a diminuição do tamanho de grão acarreta mudança da estrutura dos domínios podendo ser o fator preponderante para o elevado campo coercitivo e baixa saturação, devido provavelmente o método de síntese escolhido ter resultado em cerâmicas com grãos menores, quando se compara aos métodos convencionais de mistura de óxidos e métodos físicos. A falta de simetria das curvas de histerese é devida possivelmente ao elevado campo elétrico interno dos compactos sinterizados, como já detalhado anteriormente.

As amostras texturizadas apresentaram melhores valores de polarização remanescente que para as cerâmicas policristalinas principalmente nas amostras medidas em paralelo alcançando por volta de $3,4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, comparado à $0,15 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ das cerâmicas policristalinas; indicando a eficiência da texturização nessa propriedade do BIT. Esses valores são semelhantes em materiais do tipo camada de bismuto texturizados na direção do eixo c, na direção perpendicular ao plano do tape casting^{117, 154}. Como relatado na literatura por Seong-Hyeon¹¹⁷, as histereses apresentam melhor comportamento nas medidas realizadas na direção paralela quando comparada a direção perpendicular.

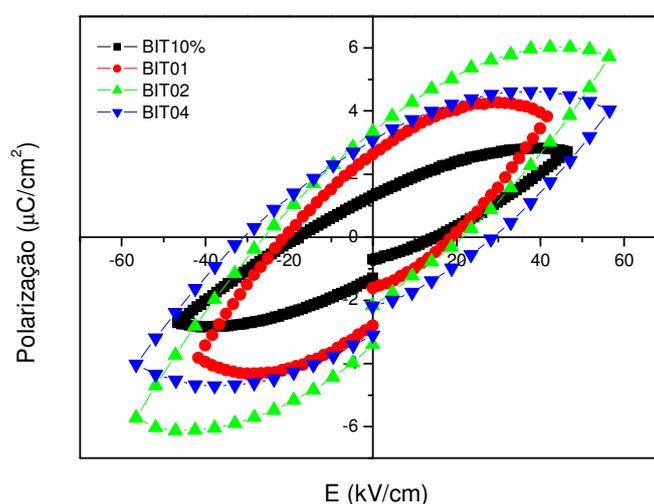


Figura 48 - Curvas de histerese ferroelétrica das cerâmicas texturizadas na direção paralela (//).

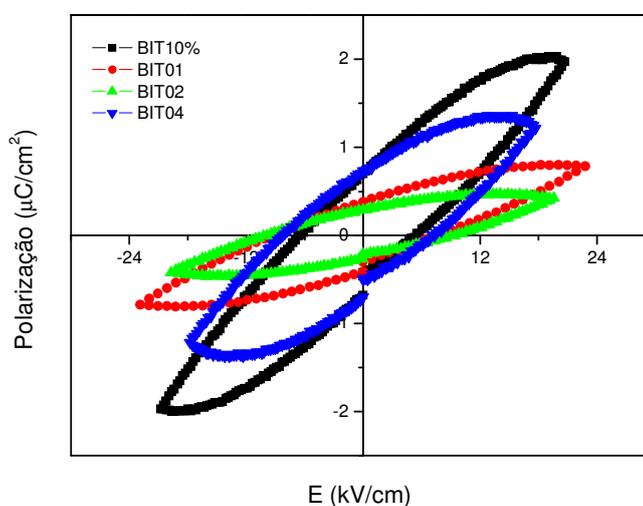


Figura 49 - Curvas de histerese ferroelétrica das cerâmicas texturizadas na direção perpendicular (⊥).

Tabela 14 - Valores de P_r e E_c das amostras texturizadas medidas em perpendicular e paralelo.

Composição	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_c (kV/cm)
BIT10% (\perp)	0,7	5,5
BIT01 (\perp)	0,4	7,3
BIT02 (\perp)	0,3	9,4
BIT04 (\perp)	0,7	7,1
BIT ($//$)	1,3	14,8
BIT01 ($//$)	2,7	18,3
BIT02 ($//$)	3,4	21,1
BIT04 ($//$)	3,1	28,2

Um estudo da permissividade relativa e perda dielétrica em função da temperatura na direção paralela ($//$) e perpendicular (\perp) foi realizado para as cerâmicas texturizadas obtidas por colagem de folhas, na frequência de 1 MHz. Os gráficos das figuras 50 a 53 representam esse comportamento. Para todas amostras texturizadas e em ambas direções verifica-se um aumento da constante dielétrica com acréscimo da temperatura. O aumento da quantidade de nióbio proporciona aumento da constante dielétrica e como já visto anteriormente, um valor de densidade relativa de 97% para a composição BIT04, a qual pode também estar influenciando nos valores finais de permissividade relativa.

Na tabela 15 estão ilustrados os valores de permissividade relativa e perda dielétrica para amostras medidas em paralelo e perpendicular ao plano do tape casting, medidas na temperatura ambiente e a 500 °C. Os valores de permissividade em função da temperatura são menores principalmente para a composição BIT04 na direção perpendicular para as cerâmicas texturizadas, como visto nas figuras 50 e 52, em contrapartida os valores de perda dielétrica são maiores também na direção paralela devido à elevada anisotropia das amostras em estudo. Na temperatura ambiente, os resultados indicaram valores aproximados de constante e perda dielétricas nas duas direções, concordantes com aqueles relatados por Kan ⁹¹. A discrepância

entre as propriedades avaliadas nas cerâmicas com e sem orientação está estritamente relacionada à diferença de orientação ocasionada pela texturização que proporciona diferentes propriedades às cerâmicas orientadas aleatoriamente e com orientação preferencial na direção do eixo c ^{88, 155}. Nesse sentido, as cerâmicas estruturais texturizadas se destacam como promissoras no intuito de melhorar suas propriedades para aplicações em dispositivos eletrônicos em geral.

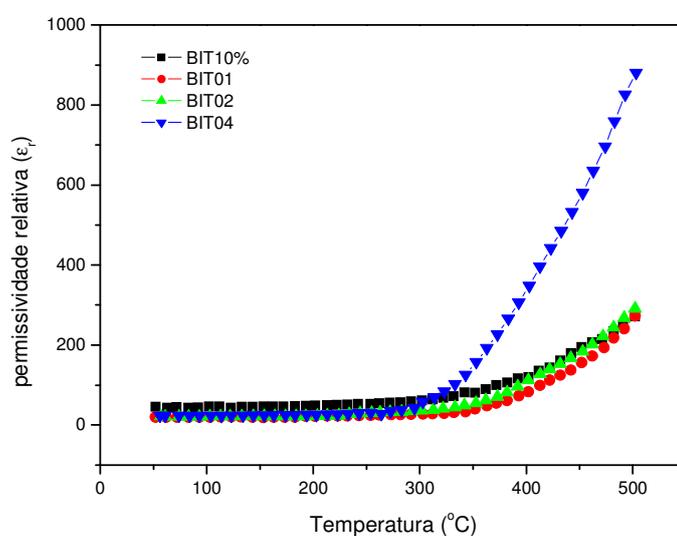


Figura 50: Permissividade relativa (ϵ_R) em função da temperatura para as cerâmicas texturizadas (//).

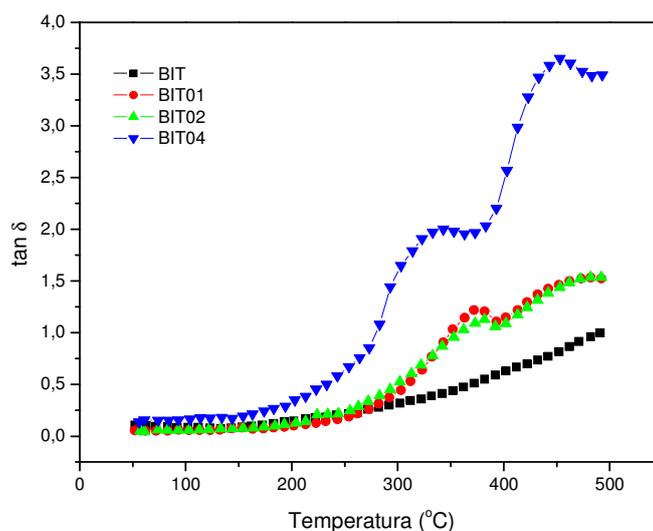


Figura 51 - Perda dielétrica ($\tan \delta$) em função da temperatura para as cerâmicas texturizadas (//).

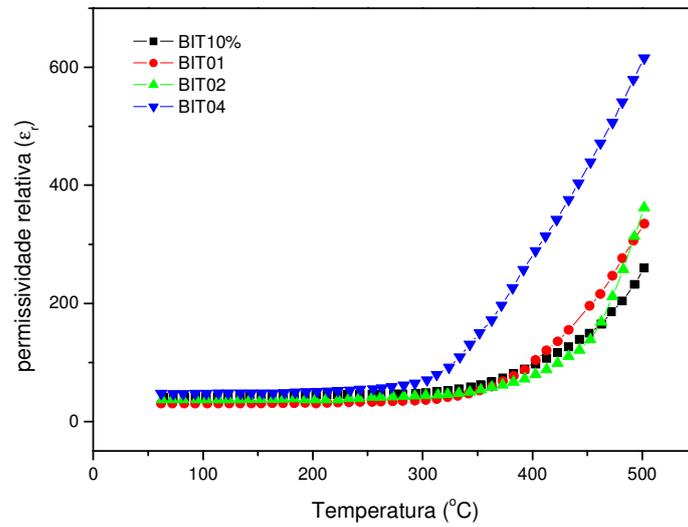


Figura 52 - Permissividade relativa (ϵ_R) em função da temperatura para as cerâmicas texturizadas (\perp).

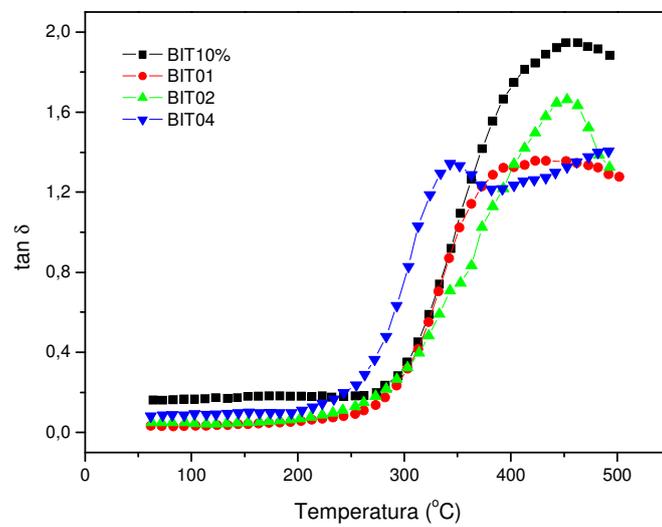


Figura 53 - Perda dielétrica ($\tan \delta$) em função da temperatura para as cerâmicas texturizadas (\perp).

Tabela 15 - Valores de permissividade relativa e perda dielétrica das cerâmicas texturizadas a 1 MHz.

Composição	ϵ_r (500 °C)	$\tan \delta$ (500 °C)	ϵ_r (T_{amb})	$\tan \delta$ (T_{amb})
BIT10% (//)	270	1	60	0,102
BIT01 (//)	272	1,5	45	0,055
BIT02 (//)	290	1,5	46	0,054
BIT04 (//)	880	3,5	43	0,137
BIT10% (⊥)	260	1,9	41	0,192
BIT01 (⊥)	330	1,3	30	0,032
BIT02 (⊥)	360	1,3	36	0,048
BIT04 (⊥)	615	1,4	47	0,081

V. CONCLUSÃO

- O método dos precursores poliméricos possibilitou a obtenção de pós e cerâmicas de BIT estequiométrico, com excesso de bismuto e dopado com nióbio, de estrutura ortorrômbica predominante $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ em baixas temperaturas de calcinação e sinterização, resultando em valor máximo de perda de massa igual a 1%;
- A sinterização em forno convencional ou em microondas dos compactos sinterizados conduziu a densidades relativas entre 88 e 93%. As medidas de condutividade elétrica indicaram que o nióbio reduz a condutividade e diminui o tamanho de grão enquanto as curvas de histerese apresentaram baixos valores de polarização remanescente e altos valores de campo coercitivo devido ao efeito das cargas espaciais;
- Sementes do $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ foram sintetizadas com elevada orientação na direção do eixo-c pelo método dos sais fundidos, e partículas de aproximadamente 30 μm na forma de placas retangulares. Cerâmicas funcionais texturizadas foram obtidas por colagem de folhas e 5% de partículas templates, com acréscimo no tamanho de grão, densidade relativa máxima igual a 97% e alto grau de texturização ($f = 0,8$), resultante da dopagem do BIT com nióbio;
- O comportamento da condutividade elétrica e da histerese ferroelétrica foi distinto nas direções paralela e perpendicular ao eixo de deposição do tape casting devido à alta anisotropia, apresentando maior condutividade elétrica e polarização remanescente para as composições dopadas com nióbio, na direção paralela. Verificou-se também otimização nas propriedades das cerâmicas texturizadas em relação às policristalinas devido o acréscimo nos valores de polarização remanescente e densidade relativa. Desse modo, o processo de texturização das cerâmicas implicou na melhora das propriedades do BIT.

VI. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar medidas de caracterização ferroelástica e mecânica das cerâmicas texturizadas obtidas a partir dos pós sintetizados via método dos precursores poliméricos, comparando-as com resultados da literatura e avaliando-se as vantagens do método;

- Viabilizar um estudo sistematizado das características reológicas das barbotinas em função dos componentes constituintes, variando-se principalmente o solvente para avaliar a melhor composição na obtenção das cerâmicas texturizadas;

- Investigar por medidas de microscopia de força atômica (MFA) as amostras texturizadas do titanato de bismuto puro e dopado com nióbio visando identificar o comportamento da piezoelectricidade e correlacionar com as propriedades das cerâmicas policristalinas;

- Variar a temperatura e pressão durante o processo de prensagem a quente dos filmes espessos empacotados, de tal modo que se determine o grau de orientação dos filmes texturizados em função das temperaturas em estudo, visando otimizar uma máxima texturização;

- Avaliar o efeito da atmosfera de sinterização (oxigênio ou nitrogênio) para as cerâmicas texturizadas, buscando variar as propriedades ferroelétricas e dielétricas do material além de correlacioná-las através de medidas de espectroscopia de impedância.

REFERÊNCIAS

- 1 AUCIELLO, O.; RAMESH, R. Electroceramic thin films part I: processing. **Materials Research Bulletin**, v. 21, n. 6, p. 31, June 1996.
- 2 CUMMINS, S. E.; CROSS, L. E. Electrical and optical properties of ferroelectric $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ single crystals. **Journal of Applied Physics**, v. 39, n. 5, p. 2268-2274, Apr. 1968.
- 3 SCOTT, J. F.; ARAUJO, C. A. P. D. Ferroelectric Memories. **Science**, v. 246, n. 4936, p. 1400-1405, Dec. 1989.
- 4 SUZUKI, M. Review on future ferroelectric nonvolatile memory: FeRAM - from the point of view of epitaxial oxide thin films. **The Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 103, n. 11, p. 1088-1099, Aug. 1995.
- 5 SUZUKI, M. et al. Preparation of layered ferroelectric $\text{Bi}_2\text{SrTa}_2\text{O}_9$ single-crystal platelets. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 35, n. 2, p. L564-L567, 1996.
- 6 TAYLOR, D. J. et al. Electrical properties of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ thin films and their temperature dependence for ferroelectric nonvolatile memory applications. **Applied Physics Letters**, v. 68, n. 16, p. 2300-2302, Apr. 1996.
- 7 PINTILIE, L. et al. $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ferroelectric thin film ultraviolet detectors. **Applied Physics Letters**, v. 73, n. 3, p. 342-344, July 1998.
- 8 HAERTLING, G. H. PLZT electrooptic materials and applications - a review. **Ferroelectrics**, v. 75, n. 1, p. 25 - 55, Jan. 1987.
- 9 BLUNT, R. F.; LOVE, W. F. The dielectric properties of barium titanate at low temperatures. **Physical Review**, v. 76, n. 8, p. 1202-1204, Oct. 1949.
- 10 ROBERTS, S. Dielectric and piezoelectric properties of barium titanate. **Physical Review**, v. 71, n. 12, p. 890-895, June 1947.
- 11 UCHINO, K. et al. Dependence of the crystal structure on particle size in barium titanate. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 72, n. 8, p. 1555-1558, Aug. 1989.
- 12 LAND, C. E.; THACHER, P. D. Ferroelectric ceramic electrooptic materials and devices. **Proceedings of the IEEE**, v. 57, n. 5, p. 751-768, May 1969.
- 13 AKIRA, O. Some electrical and optical properties of ferroelectric lead-zirconate--lead-titanate thin films. **Journal of Applied Physics**, v. 48, n. 7, p. 2905-2909, July 1977.
- 14 HAERTLING, G. H.; LAND, C. E. Hot-Pressed $(\text{Pb},\text{La})(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ ferroelectric ceramics for electrooptic applications. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 54, n. 1, p. 1-11, Jan. 1971.

- 15 NASSAU, K. et al. Ferroelectric lithium niobate. 1. Growth, domain structure, dislocations and etching **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 27, n. 6-7, p. 983-988, June-July 1966.
- 16 YAO, W. F. et al. Photocatalytic property of perovskite bismuth titanate. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 52, n. 2, p. 109-116, Sept. 2004.
- 17 KANNAN, C. V. et al. Effect of trivalent ions (La^{3+} , Nd^{3+}) on the properties of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ single crystals. **Journal of Crystal Growth**, v. 292, n. 2, p. 485-489, July 2006.
- 18 AURIVILLIUS, B. Mixed bismuth oxides with layer lattices; II, structure of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. **Arkiv fur Kemi**, v. 58, n. 1, p. 499-512, Apr. 1949.
- 19 DORRIAN, J. F. et al. Crystal structure of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. **Ferroelectrics**, v. 3, n. 1, p. 17-27, Nov. 1971.
- 20 RAE, A. D. et al. Structure refinement of commensurately modulated bismuth titanate, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. **Acta Crystallographica Section B**, v. 46, n. 4, p. 474-487, Aug. 1990.
- 21 SUBBARAO, E. C. A family of ferroelectric bismuth compounds. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 23, n. 6, p. 665-676, June 1962.
- 22 SUBBARAO, E. C. Ferroelectricity in $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ and its solid solutions. **Physical Review**, v. 122, n. 3, p. 804-807, May 1961.
- 23 IRIE, I. IRE Standards on piezoelectric crystals: determination of the elastic, piezoelectric, and dielectric constants - the electromechanical coupling factor. **Proceedings**, v. 46, n. 4, p. 764-78, Jan. 1958.
- 24 MOURE, A.; PARDO, L. Ferroelectricity in Aurivillius-type structure ceramics with $n = 2$ and $(\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9)_{0.35}(\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9)_{0.65}$ composition. **Journal of Electroceramics**, v. 15, n. 3, p. 243-250, Dec. 2005.
- 25 IRIE, H. et al. Structure dependence of ferroelectric properties of bismuth layer-structured ferroelectric single crystals. **Journal of Applied Physics**, v. 90, n. 8, p. 4089-4094, Oct. 2001.
- 26 SANSON, A.; WHATMORE, R. W. Properties of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}-(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$ piezoelectric ceramics. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 41, n. 11B, p. 7127-7130, Sept. 2002.
- 27 SANSON, A.; WHATMORE, R. W. Influence of MgO on the structural and electrical properties of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. **Integrated Ferroelectrics**, v. 62, n. 1, p. 193-197 Apr. 2004.
- 28 STOJANOVIC, B. D. et al. Mechanically activating formation of layered structured bismuth titanate. **Materials Chemistry and Physics**, v. 96, n. 2-3, p. 471-476, Apr. 2006.
- 29 CHU, R. Q. et al. Effect of niobium doping on the properties and ferroelectric domain structures of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ceramics. **Physica Status Solidi (a)**, v. 201, n. 8, p. R45-R48, May 2004.

- 30 HAN, K.; KO, T. Synthesis and phase formation of ferroelectric $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ nanopowder by mechanical alloying. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 473, n. 1-2, p. 490-495, Apr. 2009.
- 31 CASTRO, A. et al. Synthesis and sintering improvement of Aurivillius type structure ferroelectric ceramics by mechanochemical activation. **Journal of Materials Chemistry**, v. 9, n. 6, p. 1313-1317, Apr. 1999.
- 32 JOVALEKIC, C. et al. X-ray photoelectron spectroscopy study of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ferroelectric ceramics. **Applied Physics Letters**, v. 72, n. 9, p. 1051-1053, Mar. 1998.
- 33 DURÁN, P. et al. Processing and dielectric properties of the mixed-layer bismuth titanate niobate $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ by the metal-organic precursor synthesis method. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, n. 1, p. 1-8, Jan. 2001.
- 34 VILLEGAS, M. et al. Low-temperature sintering and electrical properties of chemically W-doped $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 19, n. 6-7, p. 1183-1186, June 1999.
- 35 LIMA, R. C. et al. Photoluminescent property of mechanically milled BaWO_4 powder. **Journal of Luminescence**, v. 126, n. 2, p. 741-746, Oct. 2007.
- 36 BOYLE, T. J. et al. Formation of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$. 1. Synthesis and characterization of a novel sol-gel solution for production of ferroelectric $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ thin films. **Journal of Materials Research**, v. 11, n. 9, p. 2274-2281, Sept. 1996.
- 37 KATO, K. et al. Sol-gel route to ferroelectric layer-structured perovskite $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ and $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ thin films. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 81, n. 7, p. 1869-1875, July 1998.
- 38 KOJI, A. et al. Impact of face-to-face annealing in preparation of sol-gel-derived $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ thin films. **Applied Physics Letters**, v. 76, n. 18, p. 2609-2611, May 2000.
- 39 KIM, J. et al. Ferroelectric properties of sol-gel prepared La- and Nd-substituted, and Nb-co-substituted bismuth titanate using polymeric additives. **Thin Solid Films**, v. 503, n. 1-2, p. 60-63, May 2006.
- 40 MERCADELLI, E. et al. Sol-gel combustion synthesis of BNBT powders. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 46, n. 1, p. 39-45, Apr. 2008.
- 41 PAVLOVIC, N.; SRDIC, V. V. Synthesis and structural characterization of Ce-doped bismuth titanate. **Materials Research Bulletin**, v. 44, n. 4, p. 860-864, Apr. 2009.
- 42 JOVALEKIC, C.; STEVIC, S. A study of ferroelectric properties of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ceramics prepared from chemically derived powders. **Ferroelectrics**, v. 132, n. 1, p. 185-196, July 1992.

- 43 YEON, D. J. et al. Preferred orientation and ferroelectric properties of $\text{SrBi}_{2-x}\text{Ta}_2\text{O}_9$ thin films prepared by MOD process. **Journal of the Korean Physical Society**, v. 32, p. S1445-S1447, Feb 1998.
- 44 TANAKA, M. et al. The crystallization path of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ from Sr-Bi-Ta-O MOD precursors. **Materials Research Bulletin**, v. 33, n. 5, p. 789-794, May 1998.
- 45 SAKAMOTO, W. et al. Fabrication and characterization of intergrown $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ -based thin films using a metal-organic precursor solution. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, n. 13-15, p. 3765-3768, 2007.
- 46 SPRAGUE ELECTRIC CO (Massachusetts). M. P. Pechini. **Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor**. US 3330697, 26 Aug. 1963, 11 July 1967.
- 47 MURUGAN, A. V. et al. Preparation of nanocrystalline ferroelectric $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ by Pechini method. **Materials Letters**, v. 60, n. 8, p. 1023-1025 Apr. 2006.
- 48 MACIEL, A. P. et al. Dióxido de estanho nanoestruturado: síntese e crescimento de nanocristais e nanofitas. **Química Nova**, v. 26, n. 6, p. 855-862, nov./dez. 2003.
- 49 LEE, J. K. et al. Effect of excess Bi_2O_3 on the ferroelectric properties of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ceramics. **Journal of Applied Physics**, v. 88, n. 5, p. 2825-2829, Sept. 2000.
- 50 WEI, W. et al. Effect of Nd modification on electrical properties of mixed-layer Aurivillius phase $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ - $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$. **Journal of Applied Physics**, v. 102, n. 2, p. 024102(1-9), July 2007.
- 51 SIMÕES, A. Z. et al. Niobium doped $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ceramics obtained by the polymeric precursor method. **Materials Letters**, v. 61, n. 2, p. 588-591, Jan. 2007.
- 52 WEI, Y. F. et al. The crystal structures and dielectric properties of Bi_2O_3 doped $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ceramics. **Materials Letters**, v. 61, n. 23-24, p. 4643-4646, Sept. 2007.
- 53 QI, Y. J. et al. Microstructural, ferroelectric, and dielectric properties of $\text{Bi}_{3.15}\text{Nd}_{0.85}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ceramics. **Journal of Applied Physics**, v. 98, n. 9, p. 094101(1-5), Nov. 2005.
- 54 RUAN, K. B. et al. Improved photoluminescence and electrical properties of Eu- and Gd-codoped bismuth titanate ferroelectric thin films. **Journal of Applied Physics**, v. 103, n. 8, p., Apr. 2008.
- 55 WU, D. et al. Structural phase transition due to La substitution in $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. **Phase Transitions**, v. 82, n. 2, p. 146-155, Feb. 2009.
- 56 QING-YUAN, T. et al. Effect of vanadium doping on fabrication and property of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ceramics. **Scripta Materialia**, v. 54, n. 12, p. 2075-2080, June 2006.
- 57 XUSHENG, W.; HIROSHI, I. Polarization enhancement and coercive field reduction in W- and Mo-doped $\text{Bi}_{3.35}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films. **Applied Physics Letters**, v. 82, n. 15, p. 2479-2481, Apr. 2003.

- 58 CHAUDHURI, A. R. et al. Enhanced ferroelectric properties of vanadium doped bismuth titanate (BTV) thin films grown by pulsed laser ablation technique **Solid State Communications**, v. 133, n. 9, p. 611-614, Mar. 2005.
- 59 YAO, Y. Y. et al. Doping effect on the dielectric property in bismuth titanate. **Journal of Applied Physics**, v. 95, n. 6, p. 3126-3130, Mar. 2004.
- 60 SHULMAN, H. S. et al. Microstructure, electrical conductivity, and piezoelectric properties of bismuth titanate. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 79, n. 12, p. 3124-3128, Dec. 1996.
- 61 ZHANG, L. et al. Microstructure and electrical properties of niobium doped $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ layer-structured piezoelectric ceramics. **Materials Science and Engineering B**, v. 116, n. 1, p. 99-103, Jan. 2005.
- 62 TAKAHASHI, M. et al. Estimation of ionic and hole conductivity in bismuth titanate polycrystals at high temperatures. **Solid State Ionics**, v. 172, n. 1-4, p. 325-329, Aug. 2004.
- 63 VILLEGAS, M. et al. Effect of ZnO on the microstructure and electrical properties of $\text{WO}_3\text{-Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 29, n. 4, p. 737-742, Mar. 2009.
- 64 FUKUSHIMA, H. et al. Microwave heating of ceramics and its application to joining. **Journal of Materials Research**, v. 5, n. 2, p. 397-405, Feb. 1990.
- 65 MENEZES, R. R. et al. Sinterização de cerâmicas em microondas. Parte II: sinterização de varistores ZnO-CuO, ferrita e porcelanas. **Cerâmica**, v. 53, n. 326, p. 108-115, abr./jun. 2007.
- 66 MENEZES, R. R. et al. Sinterização de cerâmicas em microondas. Parte I: aspectos fundamentais. **Cerâmica**, v. 53, n. 325, p. 1-10, jan./mar. 2007.
- 67 BRANDON, J. R. et al. **Microwave sintering of oxide ceramics**. Microwave processing of materials III. Pittsburgh: Materials Research Society Proceedings, 1992. p. 237-243.
- 68 PATTERSON, M. C. L. et al. **Mechanical and physical properties of microwave sintered Si_3N_4** . Microwave processing of materials III. San Francisco: Materials Research Society, 1992. p. 301-309 .
- 69 CHENG, J. et al. **Densification kinetics of alumina during microwave sintering**. Microwave processing of materials III. San Francisco: Materials Research Society, 1992. p. 323-328.
- 70 CHEN, P-Y. et al. Comparative study between conventional and microwave sintered lead-free BNKT ceramics. **Ferroelectrics**, v. 381, n. 1, p. 196-200, Jan. 2009.
- 71 ZHOU, D. et al. Sintering behavior, phase evolution, and microwave dielectric properties of $\text{Bi}(\text{Sb}_{1-x}\text{Ta}_x)\text{O}_4$ ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 91, n. 7, p. 2228-2231, July 2008.

- 72 LAUF, R. J. et al. 2-18 GHz broadband microwave heating systems. **Microwave Journal**, v. 36, n. 11, p. 24-27, May 1993.
- 73 JANNEY, M. A.; KIMREY, H. D. **Diffusion-controlled processes in microwave-fired oxide ceramics**. Microwave processing of materials II. Pittsburgh: Materials Research Society, 1991. 215-227 p.
- 74 PATIL, D. S.; MUTSUDDY, B. C. Microwave sintering of yttria-containing tetragonal zirconia polycrystal (Y-TZP) ceramics. **Bulletin of Materials Science**, v. 17, p. 1441-1446, Dec. 1994.
- 75 SUTTON, W. H. Microwave processing of ceramic materials. **Ceramic Bulletin**, v. 68, n. 2, p. 376-384, 1989.
- 76 SHOJI, K.; UEHARA, Y. Grain orientation of SbSI ceramics. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 30, n. 1, p. 2315-2317, 1991.
- 77 HIRAO, K. et al. Processing strategy for producing highly anisotropic silicon nitride. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 78, n. 6, p. 1687-1690, June 1995.
- 78 TAKENAKA, T.; SAKATA, K. Grain orientation and electrical properties of hot-forged $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ceramics. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 19, n. 1, p. 31-39, 1980.
- 79 YAN, H. et al. Effect of texture on dielectric properties and thermal depoling of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ferroelectric ceramics. **Journal of Applied Physics**, v. 100, n. 7, p. 076103(1-3), Oct. 2006.
- 80 KIMURA, T. et al. Mechanism of grain orientation during hot-pressing of bismuth titanate. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 72, n. 1, p. 85-89, Jan. 1989.
- 81 TAKENAKA, T.; SAKATA, K. Grain orientation effects on electrical properties of bismuth layer-structured ferroelectric $\text{Pb}_{(1-x)}(\text{NaCe})_{x/2}\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ solid solution. **Journal of Applied Physics**, v. 55, n. 4, p. 1092-1099, Feb. 1984
- 82 GEFFROY, P.-M. et al. Preparation by tape casting and hot pressing of copper carbon composites films. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, n. 1, p. 291-299, Jan. 2007.
- 83 SAKATA, K. et al. Hot-forged ferroelectric ceramics of some bismuth compounds with layer structure. **Ferroelectrics**, v. 22, n. 1, p. 825 - 826, Nov. 1978.
- 84 PATWARDHAN, J. S.; RAHAMAN, M. N. Compositional effects on densification and microstructural evolution of bismuth titanate. **Journal of Materials Science**, v. 39, n. 1, p. 133-139, Jan. 2004.
- 85 CHEN, W. et al. Effect of suction force and starting powders on microstructure of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ceramics prepared by magnetic alignment via slip casting. **Scripta Materialia**, v. 54, n. 12, p. 2063-2068, June 2006.
- 86 HORN, J. A. et al. Templated grain growth of textured bismuth titanate. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 82, n. 4, p. 921-926, Apr. 1999.

- 87 SACKS, M. D. et al. Fabrication of textured silicon carbide via seeded anisotropic grain growth. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 79, n. 6, p. 1611-1616, June 1996.
- 88 XIANG, P. H. et al. Preparation of c-axis-oriented $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thick films by templated grain growth. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, n. 2-3, p. 663-667, 2007.
- 89 AMORÍN, H. et al. Templated grain growth of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ceramics: mechanism of texture development. **Materials Research Bulletin**, v. 43, n. 6, p. 1412-1419, June 2008.
- 90 JACOB, L. J. et al. Domain switching anisotropy in textured bismuth titanate ceramics. **Journal of Applied Physics**, v. 98, n. 10, p. 104102(1-8), Nov. 2005.
- 91 KAN, Y. et al. Fabrication of textured bismuth titanate by templated grain growth using aqueous tape casting. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 23, n. 12, p. 2163-2169, Nov. 2003.
- 92 WATANABE, H. et al. Particle orientation during tape casting in the fabrication of grain-oriented bismuth titanate. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 72, n. 2, p. 289-293, Feb. 1989.
- 93 CHENG, Y. B. et al. Development of textured bismuth titanate piezoelectric ceramics. **Advanced Ceramics and Composites**, v. 247, n., p. 371-376, Feb. 2003.
- 94 XU, H. et al. Hydrothermal synthesis of bismuth titanate powders. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 86, n. 10, p. 1815-1817, Oct. 2003.
- 95 HUANG, Q-W. et al. Molten salt synthesis of acicular $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ seed crystals. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 88, n. 2, p. 447-449, Febr. 2005.
- 96 XU, J. et al. Comparison of formation behavior of $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ in air and molten NaCl salt. **Journal of Materials Science**, v. 39, n. 10, p. 3445-3447, May 2004.
- 97 KIMURA, T. et al. Preparation of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ powders in the presence of molten salt containing LiCl. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 66, n. 8, p. 597-600, Aug. 1983.
- 98 MOTOHASHI, T.; KIMURA, T. Development of texture in $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ prepared by reactive-templated grain growth process. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, n. 13-15, p. 3633-3636, Mar. 2007.
- 99 BAO, Q-X. et al. Preparation of textured $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ ceramics by templated grain growth. **Ceramics International**, v. 32, n. 7, p. 745-749 Nov. 2006.
- 100 AURIVILLIUS, B.; FANG, P. H. Ferroelectricity in the compound $\text{Ba}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$. **Physical Review**, v. 126, n. 3, p. 893-896, June 1962.
- 101 MISTLER, R. E.; TWINAME, E. R. **Tape casting: theory and Practice**. Westerville: The American Ceramic Society, 2000.

- 102 HOTZA, D. Artigo revisão: colagem de folhas cerâmicas. **Cerâmica**, v. 43, n. 283-284, p. 159-166, set./out./nov./dez. 1997.
- 103 YING, C. L. et al. A study of ceramic addition in end termination of multilayer ceramics capacitors with cofiring process. **Materials Chemistry and Physics**, v. 100, n. 2-3, p. 355-360, Dec. 2006.
- 104 BECKER, R. E.; CANNON, W. R. Source of water and its effect on tape casting barium titanate. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 73, n. 5, p. 1312-1317, May 1990.
- 105 HOWATT, G. N. et al. Fabrication of thin ceramic sheets for capacitors. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 30, n. 8, p. 237-242, Aug. 1947.
- 106 HOWATT, G. N. Glenn N. **Howatt. Method of producing high dielectric, high insulation ceramic plates.** US 2582993, 29 Oct. 1948, 22 Jan. 1952
- 107 WILLIAMS, J. C. **Ceramic fabrication processes.** New York: Academic Press, 1976. p. 173-198.
- 108 MISTLER, R. E. et al. **Ceramic processing before firing.** In: ONODA, G. Y.; HENCH, L. L. (Ed.). New York: Wiley, 1978. p. 411-448.
- 109 HOTZA, D.; GREIL, P. Review: aqueous tape casting of ceramic powders. **Materials Science and Engineering A**, v. 202, n. 1-2, p. 206-217, Nov. 1995.
- 110 CARLSTRÖM, E.; KRISTOFFERSSON, A. **Water-based tape casting with latex binders.** In: ANNUAL CONFERENCE ON COMPOSITES, ADVANCED CERAMICS, MATERIALS, AND STRUCTURES, 26th., 2002, Cocoa Beach. **Proceedings...** Cocoa Beach, 2002. p. 3-14.
- 111 PRABHAKARAN, K. K. et al. Aqueous tape casting of PMN-PT powder prepared by the partial oxalate route. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 209, n. 8, p. 4217-4221, Apr. 2009.
- 112 ROOSEN, A. **Ceramic powder science II.** Westerville: American Ceramic Society, 1988. v. 1, p. 675-692.
- 113 LOTGERING, F. K. Topotactical reactions with ferrimagnetic oxides having hexagonal crystal structures-I. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, v. 9, n. 2, p. 113-123, Feb. 1959.
- 114 SAKUMA, Y.; KIMURA, T. Mechanisms of texture development in bismuth layer-structured ferroelectrics prepared by templated grain growth. **Journal of Electroceramics**, v. 13, n. 1-3, p. 537-541, July 2004.
- 115 KIM, S. et al. Dielectric properties of ferroelectric (Ba_{0.6}Sr_{0.4})TiO₃ thick films prepared by tape-casting. **Journal of Electroceramics**, v. 17, n. 2-4, p. 451-454, Dec. 2006.

- 116 KIMURA, T. et al. Texture development in piezoelectric ceramics by templated grain growth using heterotemplates. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 25, n. 12, p. 2227-2230, July 2005.
- 117 HONG, S-H. et al. Dielectric and electromechanical properties of textured niobium-doped bismuth titanate ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 83, n. 1, p. 113-118, Jan. 2000.
- 118 CHEN, W. et al. Preparation of a-b plane oriented Nb-doped $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ceramics by magnetic alignment via gelcasting. **Materials Research Bulletin**, v. 41 n. 11, p. 2094-2101, Nov. 2006.
- 119 BRUNAUER, S. et al. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of American Chemistry Society**, v. 60, n. 2, p. 309-319, Feb. 1938.
- 120 GREGG, S. J.; SING, K. S. W. **Adsorption surface area and porosity**. 2nd. London: Academic Press, Inc, 1982
- 121 PAPELIS, C. et al. Measuring the specific surface area of natural and manmade glasses: effects of formation process, morphology, and particle size. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 215, n. 1-3, p. 221-239, Mar. 2003.
- 122 RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**, v. 2, n. 2, p. 65-71, June 1969.
- 123 KUBELKA, P.; MUNK, F. Ein beitrage zur optik des farbanstriche. **Zeitschrift für Technische Physik**, v. 12, n. 1, p. 593-601.
- 124 WOOD, D. L.; TAUC, J. Weak absorption tails in amorphous semiconductors. **Physical Review B**, v. 5, n. 8, p. 3144-3151, Mar. 1972.
- 125 VILLEGAS, M. et al. Low-temperature sintering of submicronic randomly oriented $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ materials. **Ceramics International**, v. 22, n. 1, p. 15-22, Jan. 1996.
- 126 SILVERSTEIN, R. M. et al. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 5. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1994.
- 127 XIE, L. et al. A novel method for the preparation of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ nanoparticles in w/o microemulsion. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 280, n. 1-3, p. 232-236, June 2006.
- 128 IDINK, H. et al. Raman study of low temperature phase transitions in bismuth titanate $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. **Journal of Applied Physics**, v. 76, n. 3, p. 1819-1823, Aug. 1994.
- 129 OSADA, M. et al. Observation of ferroelectric domains in bismuth-layer-structured ferroelectrics using Raman spectroscopy. **Materials Science and Engineering B**, v. 120, n. 1-3, p. 95-99, July 2005.

- 130 YAU, C. Y. et al. Raman study of Bi site-occupancy effect on orientation and polarization in $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films. **Applied Physics Letters**, v. 85, n. 20, p. 4714-4716, Nov. 2004
- 131 OLIVEIRA, R. C. et al. Synthesis and photoluminescence behavior of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ powders obtained by the complex polymerization method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 478, n. 1-2, p. 661-670, June 2009.
- 132 CHEN, Y-C. et al. Crystallinity and electrical properties of neodymium-substituted bismuth titanate thin films. **Thin Solid Films**, v. 513, n. 1-2, p. 331-337, Aug. 2006.
- 133 LAZAREVIC, Z. et al. Spectroscopy study of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ obtained from mechanically activated Bi_2O_3 - TiO_2 mixtures. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 453, n. 1-2, p. 499-502, Apr. 2008.
- 134 DU, Y. L. et al. Grain size effects in $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ nanocrystals investigated by Raman spectroscopy. **Solid State Communications**, v. 132, n. 3-4, p. 175-179, Oct. 2004.
- 135 ZHOU, Z-Y. et al. Lanthanum distribution and dielectric properties of $\text{Bi}_{3-x}\text{La}_x\text{TiNbO}_9$ bismuth layer-structured ceramics. **Scripta Materialia**, v. 55, n. 9, p. 791-794, Nov. 2006.
- 136 BESLAND, M. P. et al. Comparison of lanthanum substituted bismuth titanate (BLT) thin films deposited by sputtering and pulsed laser deposition. **Thin Solid Films**, v. 495, n. 1-2, p. 86-91, Jan. 2006.
- 137 VILLAFUERTE-CASTREJÓN, M. E. et al. Luminescence and structural study of $\text{Bi}_{4-x}\text{Eu}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ solid solution. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, n. 2-3, p. 545-549, July 2006.
- 138 JOVALEKIC, C. et al. Polarization behavior of ferroelectric $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ceramics. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**, v. 2, n. 3, p. 409 - 412, June 1995.
- 139 RAO, A. V. P. et al. Bismuth titanate from nanocomposite and sol-gel processes. **Materials Letters**, v. 28, n. 4-6, p. 469-473, Oct. 1996.
- 140 RIETVELD, H. M. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. **Acta Crystallographica**, v. 22, n. 1, p. 151-152, Jan. 1967.
- 141 COELHO, A. A. A charge-flipping algorithm incorporating the tangent formula for solving difficult structures. **Acta Crystallographica**, v. 63, n. 5, p. 400-406, Sept. 2007.
- 142 ZHIYONG, Z. et al. Doping effects on the electrical conductivity of bismuth layered $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ -based ceramics. **Journal of Applied Physics**, v. 100, n. 4, p. 044112, Aug. 2006.
- 143 WU, Y. Y. et al. Effect of excess Bi_2O_3 on the ferroelectric and dielectric properties of $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films by RF sputtering method. **Materials Science and Engineering B-Advanced Functional Solid-State Materials**, v. 149, n. 1, p. 34-40, Mar. 2008.

- 144 S.HONG et al. Dielectric and electromechanical properties of textured niobium-doped bismuth titanate ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 113, n. 1, p. 113-118, Jan. 2000.
- 145 BAO, Z. H. et al. Study on ferroelectric and dielectric properties of niobium doped $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ceramics and thin films prepared by PLD method. **Materials Letters**, v. 56, n. 5, p. 615-872, Nov. 2002.
- 146 JIANG, A. Q. et al. Investigations of morphotropic phase transformations in the solid solution of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ and $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ accompanied by defect dipole orientation and oxygen vacancy migration. **Journal of Applied Physics**, v. 85, n. 3, p. 1739-1745, Feb. 1999.
- 147 FRIESSNEGG, T. et al. Vacancy formation in $(\text{Pb},\text{La})(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ capacitors with oxygen deficiency and the effect on voltage offset. **Applied Physics Letters**, v. 77, n. 1, p. 127-129, July 2000.
- 148 WANG, W. et al. Properties of tungsten-doped $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ - $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ intergrowth ferroelectrics. **Materials Research Bulletin**, v. 42, n. 2, p. 274-280, Feb. 2007.
- 149 ZHANG, Z. et al. Preparation and electrical properties of bismuth layer-structured ceramic $\text{Bi}_3\text{NbTiO}_9$ solid solution. **Materials Research Bulletin**, v. 38, n. 2, p. 241-248, Jan. 2003.
- 150 LIU, J. et al. SPS processing of bismuth-layer structured ferroelectric ceramics yielding highly textured microstructures. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 26, n. 15, p. 3233-3239, Oct. 2006.
- 151 DURAN-MARTIN, P. et al. Study and control of the conductivity of Nb-doped $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ for high temperature piezoelectric applications. **Boletín De La Sociedad Española De Cerámica Y Vidrio**, v. 38, n. 6, p. 582-586, June 1999.
- 152 VILLEGAS, M. et al. Factors affecting the electrical conductivity of donor-doped $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ piezoelectric ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 82, n. 9, p. 2411-2416, Sept. 1999.
- 153 SHOJI, K.; UEHARA, Y. Dielectric breakdown strength of grain-oriented $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ceramics. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 31, n. 10, p. 3265-3268, Oct. 1992.
- 154 HAO, H. et al. Processing and property of textured lead-free $\text{SrTi}_4\text{Bi}_4\text{O}_{15}$ piezoelectric ceramics. **Journal of Electroceramics**, v. 21, n. 1, p. 255-257, Dec. 2008.
- 155 SHEN, Y. et al. Anisotropic thermal conductivity of the Aurivillius phase, bismuth titanate ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$): A natural nanostructured superlattice. **Applied Physics Letters**, v. 93, n. 10, p. 102907(1-3), Sept. 2008.