



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA - UNESP

“Júlio de Mesquita Filho”

Faculdade de Engenharia - Campus de Ilha Solteira

Departamento de Física e Química

Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

IDALCI CRUVINEL DOS REIS

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS DE SISTEMAS
FERROELÉTRICOS COM ESTRUTURAS TIPO AURIVILLIUS**

Ilha Solteira - SP

2015

IDALCI CRUVINEL DOS REIS

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS DE SISTEMAS
FERROELÉTRICOS COM ESTRUTURAS TIPO AURIVILLIUS**

Tese apresentada como requisito à obtenção do título de Doutor à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, área de concentração Física da Matéria Condensada, sob a orientação do Prof. Dr. José de los Santos Guerra

Ilha Solteira - SP

2015

FICHA CATALOGRÁFICA

Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

R375e Reis, Idalci Cruvinel dos.
Estudo das propriedades físicas de sistemas ferroelétricos com estruturas tipo aurivillius / Idalci Cruvinel dos Reis. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2015
138 f. : il.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Física da Matéria Condensada, 2015

Orientador: José de los Santos Guerra
Inclui bibliografia

1. Aurivillius. 2. Cerâmicas ferroelétricas. 3. Transição de fases.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ILHA SOLTEIRA



CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO: Estudo das propriedades físicas de sistemas ferroelétricos com estruturas tipo aurivillius

AUTOR: IDALCI CRUVINEL DOS REIS

ORIENTADOR: Prof. Dr. JOSÉ DE LOS SANTOS GUERRA

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em Ciência dos Materiais ,
Área: FÍSICA DA MATERIA CONDENSADA, pela Comissão Examinadora:

Prof. Dr. JOSÉ DE LOS SANTOS GUERRA

Prof. Dr. EUDES BORGES DE ARAUJO

Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Profa. Dra. AIMÉ PELÁIZ BARRANCO

Faculdade de Física / Universidad de Havana

Prof. Dr. NOELIO OLIVEIRA DANTAS

Departamento de Física / Universidade Federal de Uberlândia

Prof. Dr. ALEXANDRE MARLETTA

Instituto de Física / Universidade Federal de Uberlândia

Data da realização: 18 de dezembro de 2015.

Á minha esposa Iolanda

e nosso filho Henrique

Agradecimentos

Agradeço a Deus, pelas oportunidades a mim proporcionadas e proteção ao longo dessa caminhada.

Ao Professor Doutor José de los Santos Guerra, pelo apoio ao longo deste trabalho, não medindo esforços em contribuir para o desenvolvimento do trabalho, incluindo assistências aos finais de semana, feriados e outros, sempre passando conhecimento regido de muita segurança nos objetivos traçados. E à sua esposa Carolina e filhos, pelo acolhimento em sua residência e grande amizade.

Agradeço aos meus pais Maria Aparecida dos Reis Cruvinel e Duaci Rodrigues, meus irmãos Íris Cruvinel dos Reis, Marcel Cruvinel dos Reis e Elcivane Aparecida dos Reis por acreditar em meus objetivos e pelo apoio em todos os momentos.

Aos professores do departamento de física e química, Dr. Vitor Ciro Solano Reynoso, Dra. Darcy Hiroe Fujji Kanda, Dr. João Carlos Silos Moraes, Dr. Cláudio Luiz Carvalho, Dr. José Antônio Malmonge, Dr. Keizo Yukimito, Dr. Eudes Borges de Araújo, Dr. Walter Katsumi Sakamoto, Dr. Edinilton Moraes Cavalcante, Dr. Haroldo Naoyuki Nagashima, Dr. Hermes Adolfo de Aquino e ao Professor Dr. João Manuel Marques Cordeiro, que como coordenador do programa sempre me atendeu pronta e atenciosamente.

À Universidade Estadual Paulista - UNESP e ao Departamento de Física e Química, assim como todos os professores e funcionários que contribuíram para o enriquecimento durante o mestrado e doutorado nesta Instituição; aos servidores Tiago, Solange, Onilda, Graciele e João Josué Barbosa, pelo atendimento quando se fez necessário.

Aos colegas de laboratório, Atair, Marco Aurélio e Roney, por suas contribuições no trabalho e bons momentos de convivência.

À Universidade Federal de Uberlândia – UFU, ao Departamento de Física, aos professores e servidores pelo acolhimento.

Ao Professor, Eudes Borges de Araújo, do Departamento de Física e Química da UNESP Ilha Solteira, pela realização das medidas de Raman.

Ao Professor, Carlos Paiva, do Departamento de Química da UNESP de Araraquara, pela grande ajuda e conhecimentos passados nos refinamentos estruturais das medidas de DRX.

Ao Instituto Federal Goiano - Campus Rio Verde, pelo apoio e licença concedida para o curso.

Às agências de fomento CAPES e FAPEG pelo apoio financeiro.

Aos meus familiares e amigos que sempre torceram por mim.

RESUMO

Neste trabalho, as características estruturais, microestruturais, ferroelétricas e dielétricas de materiais ferroelétricos com estruturas laminares de bismuto (BLSFs), conhecidos como Aurivillius, foram investigadas. Os sistemas objetos de estudo foram compostos bicamadas ($\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$, $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$, $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$) e tricamadas ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$), onde foi considerada a dopagem do sítio *A* da estrutura com lantânio (La^{3+}). As propriedades físicas, portanto, foram investigadas considerando a influência do La^{3+} para várias concentrações. As cerâmicas foram preparadas pelo método de reação de estado sólido com sinterização em temperaturas acima de 1000 °C, para todos os casos. Para o estudo das propriedades estruturais e microestruturais, foram utilizadas as técnicas de difração de raios-x, Espectroscopia Raman, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectrometria de Dispersão de Energia (EDS). As propriedades ferroelétricas e dielétricas foram investigadas a partir da dependência da polarização com o campo elétrico e resposta dielétrica com temperatura, respectivamente. Fases puras foram verificadas para todos os sistemas e analisadas com refinamento pelo método de Reitveld. Os resultados apresentaram indícios de alterações nas estruturas das cerâmicas, o que pode ser associado à influência do lantânio na estrutura. Essas alterações foram confirmadas nas medidas de MEV, onde foi possível observar um aumento significativo dos tamanhos médios dos grãos com aumento do dopante para os sistemas bicamadas e uma redução para o sistema tri-camadas. As medidas de Raman identificaram os modos ativos característicos dos sistemas Aurivillius para todos os sistemas estudados, com influência do conteúdo de lantânio na estrutura. As propriedades ferroelétricas foram confirmadas para todos os casos com uma pequena contribuição da condutividade, que pode ser a causa da obtenção de ciclos de histerese aquém da saturação para alguns casos. Em particular, o sistema $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ revelou ciclos bem característicos e definidos, enquanto o sistema $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ mostrou o comportamento esperado para os ferroelétricos relaxores. Picos bem definidos foram observados na resposta dielétrica para todos os casos, observando uma forte influência do conteúdo de dopante nos parâmetros dielétricos. As características da transição de fases revelam comportamentos associados tanto a um ferroelétrico normal quanto ao comportamento típico de relaxores. Este efeito foi discutido detalhadamente para cada caso. É importante destacar que, para todos os casos, baixos valores de perdas dielétricas foram obtidos, muito abaixo dos reportados na literatura para sistemas Aurivillius. Diante destes resultados, os sistemas aqui estudados são fortes candidatos para aplicações tecnológicas.

Palavras Chaves: Aurivillius, Cerâmicas Ferroelétricas, Transição de fases

ABSTRACT

In this work the structural, microstructural, ferroelectric and dielectric characteristics of ferroelectric materials with bismuth layer structures (BLSFs), known as Aurivillius, were investigated. The studied materials were based on bi-layers ($\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$, $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$, $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$) and tri-layer ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) systems, where the lanthanum (La^{3+}) doping in the A-site of the structure has been considered. The physical properties were, therefore, investigated considering the influence of La^{3+} at various concentrations. The ceramics were prepared by the solid state reaction method for temperatures above 1000 °C for all the cases. For the investigation of the structural and microstructural properties the x-ray diffraction technique, as well as Raman spectroscopy, Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy Dispersive Spectrometry (EDS) were used. The ferroelectric and dielectric properties were investigated from the electric field dependence of the polarization and dielectric response with temperature, respectively. Pure phases were found for all the systems and analyzed with structural refinement by the Reitveld's method. The results showed changes in the structure of the ceramics, which can be associated with the influence of the lanthanum content in the structure. These changes were confirmed in the SEM measurements, where a significant increase in average grain size with the increase of the doping content for bi-layer systems, as well as a reduction in average grain size for the tri-layer system, has been observed. The Raman measurements showed the characteristic bands of the Aurivillius systems, with influence of the lanthanum content in the structure, for all the cases. The ferroelectric properties were confirmed in all cases, with a small contribution of the conductivity, which can be the cause for the observation of unsaturated loops in some cases. Particularly, the $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ system showed very well defined hysteresis loops and the $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ system showed the expected behavior for relaxor ferroelectrics. On the other hand, well defined peaks were observed in the dielectric response for all cases, showing a strong influence of the dopant content in the dielectric parameters. The phase transition characteristics revealed behaviors associated with both normal and relaxor ferroelectrics. This effect has been discussed in details for all the cases. Very low values of the dielectric losses were found, when compared to those reported in the literature for typical Aurivillius systems. This result makes the materials studied here promissory systems for practical applications.

Keywords: Aurivillius, Ferroelectric Ceramics, Phase Transition

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Configuração dos domínios ferroelétricos: (a) sem a presença de um campo elétrico aplicado, (b) com campo aplicado e (c) após o campo elétrico ser removido.....	23
Figura 2: Representação dos materiais ferroelétricos como subconjunto dos materiais dielétricos.....	24
Figura 3: Ciclo de histerese (comportamento da polarização em função do campo elétrico) para um material ferroelétrico.....	25
Figura 4: Curvas de polarização em função do campo elétrico para materiais paraelétricos (a), ferroelétricos (b) e antiferroelétricos (c).....	26
Figura 5: Espectro com frequência da permissividade dielétrica complexa, onde ϵ' e ϵ'' representam a permissividade dielétrica real e imaginária, respectivamente. Os diferentes processos de polarização são identificados na figura: relaxação dipolar, ressonâncias iônicas e eletrônicas.....	27
Figura 6: Estrutura perovskita com fórmula geral ABO_3 e simetria cúbica.....	29
Figura 7: Modelos de estruturas laminares de bismuto com fórmula geral $A_{m-1}Bi_2B_mO_{3m+3}$ e valores de m variando de 1 a 5.....	33
Figura 8: Energia livre em função da polarização para um material ferroelétrico na fase paraelétrica (a) e na fase ferroelétrica (b)	35
Figura 9: Permissividade dielétrica real e imaginária em função da temperatura e da frequência de um ferroelétrico normal.....	37
Figura 10: Permissividade dielétrica real e imaginária em função da temperatura e da frequência de um sistema relaxor.....	38
Figura 11: Polarização em função da temperatura para ferroelétricos relaxores (a) e ferroelétricos normais (b).....	40
Figura 12: Ciclo de histerese ferroelétrica para um material ferroelétrico relaxor (a) histerese de um material ferroelétrico normal (b).....	41
Figura 13: Representação esquemática de um moinho de bolas.....	44
Figura 14: Etapas do processo de síntese por reação de estado sólido.....	45
Figura 15: Representação esquemática do processo experimental para obtenção das amostras cerâmicas.....	47
Figura 16: Ilustração da lei espalhamento de Bragg.....	51

Figura 17: Padrões de difração de raios-x das cerâmicas de SBN pura e dopadas com La^{3+} (SLBN).....	60
Figura 18: Ampliação da região angular de 24.5° a 29.5° dos difratogramas das cerâmicas de SBN pura e dopadas com La^{3+} (SLBN).....	61
Figura 19: Arranjo estrutural sistema SBN puro, obtido do refinamento.....	62
Figura 20: Refinamento de DRX pelo método de Reitveld para o sistema (a) SBN puro, (b) SLBN0.05, (c) SLBN0.10, (d) SLBN0.15, (e) SLBN0.20, (f) SLBN0.25 e (g) SLBN0.30.....	63
Figura 21: Medidas de espectroscopia Raman para as amostras de SBN pura e dopadas com La^{3+} (SLBN).....	65
Figura 22: Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura do sistema SBN puro e dopado com La^{3+} (SLBN).....	67
Figura 23: Espectrometria de energia dispersiva para o sistema SBN puro e dopado com La^{3+} (SLBN).....	68
Figura 24: Ciclos de histerese para o sistema SBN puro.....	70
Figura 25: Ciclos de histerese para as amostras de SLBN.....	71
Figura 26: Evolução da polarização remanescente em função da concentração de lantânio (x) para as amostras estudadas.....	72
Figura 27: Dependência com a temperatura da permissividade dielétrica real (ϵ') e imaginária (ϵ''), para a frequência de 100 kHz das composições analisadas.....	74
Figura 28: Dependência da temperatura de máxima permissividade dielétrica (T_m) em função da concentração de lantânio para 100 kHz.....	75
Figura 29: Componente real da permissividade dielétrica (ϵ') em função da temperatura das composições estudadas para cinco frequências selecionadas.....	77
Figura 30: Padrões de difração de raios-x das cerâmicas de SBT pura e dopadas com La^{3+} (SLBT).....	78
Figura 31: Refinamento de DRX pelo método de Reitveld para o sistema (a) SBT puro, (b) SLBT0.05, (c) SLBT0.10, (d) SLBT0.15, (e) SLBT0.20, (f) SLBT0.25 e (g) SLBT0.30.....	80
Figura 32: Variação dos parâmetros de redes em função da concentração de La^{3+} , para o sistema SBT puro e dopado com La^{3+} obtidos do refinamento.....	81
Figura 33: Medidas de espectroscopia Raman para as amostras de SBT pura e dopadas com La^{3+} (SLBT).....	82

Figura 34: Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura do sistema SBT puro e dopado com La^{3+} (SLBT).....	83
Figura 35: Espectrometria de energia dispersiva para o sistema SBT puro e dopado com La^{3+} (SLBT).....	85
Figura 36: Ciclos de histerese para o sistema SBT puro.....	87
Figura 37: Ciclos de histerese para as amostras de SLBT.....	88
Figura 38: Evolução da polarização remanescente em função da concentração de lantânio (x) para as amostras estudadas.....	89
Figura 39: Dependência com a temperatura da permissividade dielétrica real (ϵ') e imaginária (ϵ''), para a frequência de 1MHz das composições analisadas.....	90
Figura 40: Componente real da permissividade dielétrica (ϵ') em função da temperatura das composições estudadas para cinco frequências selecionadas.....	92
Figura 41: Padrões de difração de raios-x das cerâmicas de BiT pura e dopadas com La^{3+} (BLT).....	94
Figura 42: Ampliação da região angular de 40° a 60° dos difratogramas das cerâmicas de BiT pura e dopadas com La^{3+} (BLT).....	95
Figura 43: Refinamento de DRX pelo método de Reitveld para o sistema (a) BiT puro, (b) BLT0.75, (c) BLT0.80, (d) BLT0.85, (e) BLT0.90, (f) BLT0.95 e (g) BLT1.0.....	96
Figura 44: Arranjos estruturais dos sistemas BiT puro (a), BLT0.80 (b) e BLT1.00 (c) obtidos do refinamento.....	98
Figura 45: Medidas de espectroscopia Raman para as amostras de BiT pura e dopadas com La^{3+} (BLT).....	99
Figura 46: Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura do sistema BiT puro e dopado com La^{3+} (BLT).....	101
Figura 47: Espectrometria de energia dispersiva para sistema BiT puro e dopado com La^{3+} (BLT).....	102
Figura 48: Ciclos de histerese para o sistema BiT puro.....	104
Figura 49: Ciclos de histerese para as amostras de BLT.....	105
Figura 50: Dependência com a temperatura da permissividade dielétrica real (ϵ') e imaginária (ϵ''), para a frequência de 1 MHz das composições analisadas.....	106
Figura 51: Dependência da temperatura de máxima permissividade dielétrica (T_m) em função da concentração de lantânio para 1 MHz.....	107

Figura 52: Componente real da permissividade dielétrica (ϵ') em função da temperatura das composições estudadas para cinco frequências selecionadas.....	108
Figura 53: Padrões de difração de raios-x das cerâmicas de BBN pura e dopadas com La^{3+} (BLBN).....	110
Figura 54: Ampliação da região angular de 34° a 60° dos difratogramas das cerâmicas de BBN pura e dopadas com La^{3+} (BLBN).....	111
Figura 55: Medidas de espectroscopia Raman para as amostras de BBN pura e dopadas com La^{3+} (BLBN).....	112
Figura 56: Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura do sistema BBN puro e dopado com La^{3+} (BLBN).....	113
Figura 57: Espectrometria de energia dispersiva para sistema BBN puro e dopado com La^{3+} (BLBN).....	114
Figura 58: Ciclos de histerese para o sistema BBN puro.....	116
Figura 59: Ciclos de histerese para as amostras de BLBN.....	117
Figura 60: Dependência com a temperatura da permissividade dielétrica real (ϵ') e imaginária (ϵ''), para a frequência de 100 kHz das composições analisadas.....	118
Figura 61: Componente real da permissividade dielétrica (ϵ') em função da temperatura das composições estudadas para cinco frequências selecionadas.....	120

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Regentes precursores utilizados na preparação das amostras.....	46
Tabela 2: Denominações das composições das cerâmicas de SLBN.....	48
Tabela 3: Denominações das composições das cerâmicas de SLBT.....	48
Tabela 4: Denominações das composições das cerâmicas de BLBN.....	49
Tabela 5: Denominações das composições das cerâmicas de BLT.....	49
Tabela 6: Valores dos raios dos íons constituintes dos sistemas estudados e valor do fator de tolerância, obtido pela equação (2.4)	58
Tabela 7: Resultados obtidos dos refinamentos estruturais das medidas de DRX para as amostras de SLBN.....	64
Tabela 8: Parâmetros obtidos das medidas de EDS para as cerâmicas SLBN.....	69
Tabela 9: Valores das densidades teórica, experimental e relativa das amostras de SLBN.....	69
Tabela 10: Valores das permissividades dielétrica real (ϵ') e imaginária (ϵ'') obtidos à temperatura ambiente, temperatura de máxima permissividade dielétrica (T_m) e perdas dielétricas ($\tan\delta$) para as amostras de SLBN	74
Tabela 11: Resultados obtidos dos refinamentos estruturais das medidas de DRX para as amostras de SLBT.....	79
Tabela 12: Parâmetros obtidos das medidas de EDS para as cerâmicas SLBT.....	86
Tabela 13: Valores das densidades teórica, experimental e relativa das amostras de SLBT.....	86
Tabela 14: Valores das permissividades dielétrica real (ϵ'), imaginária (ϵ'') em temperatura ambiente (T_{amb}), temperatura de máxima permissividade dielétrica (T_m) e perdas dielétricas ($\tan\delta$) para as amostras de SLBT.....	91
Tabela 15: Resultados obtidos dos refinamentos estruturais das medidas de DRX para as amostras de BLT.....	97
Tabela 16: Parâmetros obtidos das medidas de EDS para as cerâmicas BLT.....	103
Tabela 17: Valores das densidades teórica, experimental e relativa das amostras de BLT.....	103

Tabela 18: Valores das permissividades dielétrica real (ϵ'), imaginária (ϵ'') em temperatura ambiente (T_{amb}), temperatura de máxima permissividade dielétrica (T_m) e perdas dielétricas ($\tan\delta$) para as amostras de BLT.....107

Tabela 19: Parâmetros obtidos das medidas de EDS para as cerâmicas BLBN.....115

Tabela 20: Valores das permissividades dielétrica real (ϵ'), imaginária (ϵ'') em temperatura ambiente (T_{amb}), temperatura de máxima permissividade dielétrica (T_m) e perdas dielétricas ($\tan\delta$) para as amostras de BLBN.....119

LISTA DE QUADROS

Quadro 01: Métodos usados para obtenção de materiais com estrutura tipo Aurivillius.....	43
Quadro 02: Vantagens e desvantagens no uso do método de reação de estado sólido.....	45

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
2.1 Materiais dielétricos	21
2.2 Materiais ferroelétricos	22
2.3 Materiais ferroelétricos com estrutura perovskita	28
2.4 Materiais ferroelétricos com estrutura Aurivillius	31
2.4.1 <i>Classificação</i>	31
2.4.2 <i>Características estruturais</i>	32
2.5 Transição de fases	33
2.5.1 <i>Transição de fases em materiais ferroelétricos</i>	34
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	43
3.1 Métodos de obtenção.....	43
3.1.1 <i>Método de Reação de Estado Sólido (RES)</i>	44
3.2 Síntese das amostras.....	45
3.2.1 <i>Síntese do sistema SLBN</i>	48
3.2.2 <i>Síntese do sistema SLBT</i>	48
3.2.3 <i>Síntese do sistema BLBN</i>	49
3.2.4 <i>Síntese do sistema BLT</i>	49
3.3 Técnicas de caracterização	50
3.3.1 <i>Difração de raios-x</i>	50
3.3.2 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	53
3.3.3 <i>Espectroscopia Raman</i>	54
3.3.4 <i>Cálculo de densidade</i>	55
3.3.5 <i>Caracterização ferroelétrica</i>	56
3.3.6 <i>Caracterização dielétrica</i>	56
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	58
4.1 Sistema SLBN – Bi-camadas	59
4.1.1 <i>Propriedades estruturais</i>	59
4.1.2 <i>Propriedades microestruturais</i>	66
4.1.3 <i>Propriedades ferroelétricas</i>	70
4.1.4 <i>Propriedades dielétricas</i>	73
4.2 Sistema SLBT – Bi-camadas.....	78

4.2.1 Propriedades estruturais	78
4.2.2 Propriedades microestruturais.....	82
4.2.3 Propriedades ferroelétricas	87
4.2.4 Propriedades dielétricas	89
4.3 Sistema BLT – Tri-camadas.....	93
4.3.1 Propriedades estruturais	93
4.3.2 Propriedades microestruturais.....	99
4.3.3 Propriedades ferroelétricas	104
4.3.4 Propriedades dielétricas	105
4.4 Sistema BLBN – Transição de fases e comportamento relaxor	109
4.4.1 Propriedades estruturais	109
4.4.2 Propriedades microestruturais.....	112
4.4.3 Propriedades ferroelétricas	115
4.4.4 Propriedades dielétricas	117
5 CONCLUSÕES	122
6 PERSPECTIVAS FUTURAS.....	124
REFERÊNCIAS	125

1 INTRODUÇÃO

O estudo de materiais que venham de encontro com a otimização e redução de tamanho e atendam a diferentes possibilidades de aplicações em dispositivos eletroeletrônicos vem sendo objeto de interesse dos cientistas nos últimos tempos. O grupo dos materiais dielétricos atendem a esses requisitos e ainda funcionam como matrizes para diferentes estudos com dopagens^{1, 2, 3}. Esses materiais possuem características peculiares que os tornam grandes candidatos para aplicações práticas. Destacam-se dentre elas, por exemplo, elevada permissividade dielétrica, alto grau de estabilidade dimensional e elevada resistência mecânica⁴. Dentre dos materiais dielétricos, existe um subgrupo com características muito particulares, chamados de materiais ferroelétricos que possuem como característica fundamental a habilidade de mudar o sentido da polarização na presença de campos elétricos alternados¹. Eles apresentam, ainda, dipolos permanentes proporcionando uma polarização espontânea, mesmo na ausência do campo elétrico. Os dipolos permanentes são observados em temperaturas abaixo de uma temperatura crítica, denominada temperatura de Curie (T_C), acima da qual o material perde a polarização espontânea, e assumindo a fase paraelétrica⁴.

Os materiais ferroelétricos possuem aplicações diversas, podendo ser usados em dispositivos eletroeletrônicos, tais como memórias ferroelétricas de acesso randômico (FRAMs), microfones, sonares, sensores, transdutores ultrassônicos dentre outros^{5, 2}. Nos últimos anos, a comunidade científica tem intensificado o estudo desses materiais em forma de cerâmicas e filmes, visando seu uso em dispositivos eletrônicos⁶, devido ao fácil processo de síntese quando comparados com materiais ferroelétricos em forma de monocristal. Neste sentido, os sistemas mais explorados têm sido aqueles à base de chumbo, tais como $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PZT), $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN), $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PZN), dentre outros, por apresentarem excelentes características físicas e com grande potencial para aplicações práticas^{1, 7}. No entanto, uma tendência nos estudos recentes é a busca por materiais livres do elemento chumbo, no intuito de contribuir com a preservação do meio ambiente.

De encontro com a busca por novas opções de materiais, os compostos laminares de bismuto são excelentes candidatos para aplicações na indústria eletrônica, podendo ser usados, também, para dispositivos de memórias (FRAMs), transdutores, dispositivos para altas temperaturas e outros^{2, 8}. Esses sistemas, caracterizados por possuírem blocos de perovskitas intercaladas por camadas de bismuto, podem ser representados pela fórmula química geral $A_{m-1}\text{Bi}_2\text{B}_m\text{O}_{3m+3}$. De forma mais simples, esta fórmula pode ser também

representada como $[\text{Bi}_2\text{O}_2](\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})$, onde m representa o número de blocos de perovskitas (octaedros BO_6) intercalados entre duas camadas de bismuto ($[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$)^{4, 9}. Os materiais bi-camadas $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$, $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ e $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ e tri-camadas $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, por citar alguns exemplos, exibem o comportamento ferroelétrico em uma extensa região de temperaturas que se estende até 210°C, 323°C, 431°C e 675°C, respectivamente. Acima de cada uma das temperaturas listadas, todos esses sistemas perdem as propriedades ferroelétricas.

É importante salientar que as aplicações desses sistemas cerâmicos ferroelétricos ficam restritas em função de alguns fatores, tais como baixos valores da polarização remanescente, altos valores de perdas dielétricas e excelente resistência à fadiga. Com a perspectiva de melhorar essas propriedades e, considerando a fórmula geral $\text{A}_{m-1}\text{Bi}_2\text{B}_m\text{O}_{3m+3}$, a dopagem do sítio **A** na estrutura com íons terras-raras é apresentada como uma excelente proposta para resolver essas deficiências. Alguns estudos apresentam a possibilidade de substituição do íon do sítio **B** e, ainda, a substituição dos dois íons **A** e **B** simultaneamente, sendo este último caso objeto de novas pesquisas.

Estudos mais recentes mostram que o lantânio (La^{3+}) representa ser um excelente candidato para a dopagem do sítio **A** das estruturas em camadas, provocando alterações em suas propriedades estruturais e induzindo uma redução da temperatura de Curie¹⁰. Estudos apontam que a inserção do La^{3+} nas estruturas bi-camadas e tri-camadas proporciona alteração das propriedades dielétricas e ferroelétricas desses materiais.

Contudo, a maioria dos trabalhos reportam a dopagem do íon La^{3+} no sítio **B** da estrutura, revelando uma carência de trabalhos tratando a dopagem do lantânio no sítio **A**. De fato, nos poucos trabalhos reportados com inserção do íon La^{3+} no sítio **A** da estrutura dos materiais em camadas de bismuto, as propriedades físicas não são exploradas com profundidade. Questões tais como influência do conteúdo do dopante das propriedades estruturais e microestruturais desses materiais não são abordadas. Nesse contexto, ainda existe grande dúvida da comunidade científica sobre o verdadeiro sítio cristalográfico (**A** ou **B**) em que os íons de terras raras estariam se alojando, provocando também inúmeras controversas. Alguns estudos sugerem que os íons de terras raras ocupam o sítio **A** conforme esperado, enquanto outros afirmam que esses íons também estariam ocupando as camadas de bismuto, juntamente com o íon bismuto (Bi^{3+})^{10, 11}.

Diante do exposto, devido à necessidade de melhor explorar e discutir o comportamento desses sistemas em função da dopagem com íons de terras raras, neste

trabalho, estudou-se os materiais ferroelétricos laminares bi- e tri-camadas, considerando a adição de lantânio na estrutura.

Algumas das motivações para este trabalho estão relacionadas com questões relevantes, que são detectadas a seguir:

- Quais são as características estruturais, ferroelétricas e dielétricas apresentadas pelos materiais ferroelétricos do tipo Aurivillius dopadas com terras raras?
- Como é a resposta dos materiais com estrutura do tipo Aurivillius em função de um campo elétrico aplicado?
- Quais são as condições necessárias para conseguir materiais ferroelétricos com camadas de bismuto de alta qualidade estrutural?
- Qual é a influência do tamanho dos cátions que ocupam as posições dos sítios **A** e **B** nas propriedades ferroelétricas e dielétricas dos sistemas com estrutura do tipo Aurivillius?
- Existe diferença nos valores da temperatura de Curie desses materiais em função do método escolhido para sua obtenção?
- Qual é a influência da dopagem com elementos terras raras nas propriedades físicas dos compostos laminares de bismuto?

Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho é investigar as propriedades físicas de materiais ferroelétricos laminares de bismuto. Em particular, foram investigados sistemas bi- e tri-camadas puros e modificados com lantânio, conforme as fórmulas químicas representadas a seguir: $Sr_{1-\frac{3x}{2}}La_xBi_2Nb_2O_9$ (SLBN), $Sr_{1-\frac{3x}{2}}La_xBi_2Ta_2O_9$ (SLBT), $Bi_{4-x}La_xTi_3O_{12}$ (BLT) e $Ba_{1-\frac{3x}{2}}La_xBi_2Nb_2O_9$ (BLBN).

Objetivos específicos

Dentre os objetivos específicos, podem-se destacar os seguintes:

- i*- Pesquisar a literatura científica específica que possibilite a aquisição de informações sobre as propriedades dos materiais ferroelétricos com estruturas em camadas de bismuto;

- ii-* Processar e sinterizar (calcinação, sinterização) cerâmicas ferroelétricas laminares de bismuto (Aurivillius) com estruturas bicamadas e tri-camadas, bem como caracterizar a estrutura e microestrutura desses materiais;
- iii-* Investigar o comportamento ferroelétrico e dielétrico das cerâmicas estudadas;
- iv-* Discutir os efeitos da dopagem com La^{3+} no sítio *A* dos sistemas Aurivillius estudados. Adicionalmente, serão analisados os efeitos da dopagem nas características da transição de fases, associando as alterações estruturais aos comportamentos dielétricos observados.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Materiais dielétricos

Os materiais dielétricos são aqueles que possuem elevada permissividade dielétrica (chegando a valores com até quatro ordens de grandeza), quando comparados com outros materiais (condutores e semicondutores, por exemplo), possuem alta resistência mecânica e não conduzem eletricamente diante de uma tensão aplicada. Eles exibem, ou podem ser feitos para exibirem, uma configuração de dipolos elétricos em sua estrutura¹². Os materiais dielétricos possuem aplicações que envolvem tecnologias sofisticadas, tais como, sensores, capacitores, dentre outras, sendo o isolamento elétrico uma das aplicações mais procuradas destes materiais^{13, 2, 3}.

Os dielétricos podem ser classificados de acordo com a configuração dipolar elétrica como *polares* e *não-polares*. Os dielétricos *polares* são aqueles que possuem um momento de dipolo elétrico permanente sem aplicação de um campo elétrico externo, enquanto os dielétricos *não-polares* são aqueles que não possuem momentos dipolos permanentes, mas, os adquirem por indução quando submetidos a um campo elétrico externo. O campo elétrico externo tem a tendência de provocar uma assimetria na distribuição de cargas na célula unitária, separando os centros de cargas positiva e negativa (formando o dipolo elétrico).

O conceito de materiais dielétricos pode ser melhor entendido fazendo uso do conhecimento da polarização elétrica (\vec{P}), um parâmetro macroscópico que representa o alinhamento espacial preferencial dos dipolos elétricos em uma direção específica, quando aplicado um campo elétrico. Seguindo os conceitos de física básica, a polarização pode ser definida em função do momento dipolar por unidade de volume que é um efeito microscópico e característico de cada célula unitária^{112, 14}.

O momento dipolar total (\vec{p}) é dado pela equação (2.1), onde r_n representa o vetor de posição, cujo módulo é a distância entre as cargas de sinais opostos, e q_n representa a carga elétrica.

$$\vec{p} = \sum q_n \vec{r}_n \quad (2.1)$$

Desta forma, como a polarização de um material representa todas as contribuições dos momentos dipolares, a mesma pode ser representada de acordo com a equação (2.2) da seguinte forma:

$$\vec{P} = \frac{\sum_j N_j \vec{p}_j}{V} \quad (2.2)$$

Esta relação contém as contribuições dos N_j íons do material^{13, 14}, onde o momento de dipolo (\vec{p}) está associado a cada célula unitária pela equação (2.1) e V representa o volume do material.

Um parâmetro de fundamental importância no estudo dos materiais dielétricos é a constante dielétrica, definida como a razão entre a permissividade dielétrica do material (ϵ) e a permissividade dielétrica do vácuo (ϵ_0), dada pela equação (2.3)¹⁵.

$$k = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad (2.3)$$

Do ponto de vista fundamental, a permissividade dielétrica é uma medida do quanto o material é resistente à condução de cargas, e é basicamente dada em função da capacidade que os dipolos do material têm de se alinharem diante de um campo elétrico aplicado sem o processo de condução. Nesses termos, costuma-se denominar a constante dielétrica como permissividade dielétrica relativa (ϵ_r). Neste trabalho, seguindo a nomenclatura universal relacionada ao nosso tema, usaremos o termo de permissividade dielétrica para caracterizar a constante dielétrica (ou permissividade dielétrica relativa, ϵ_r). A permissividade dielétrica é um parâmetro que descreve o comportamento de um material dielétrico em função de um campo elétrico aplicado, e representa uma medida da habilidade do dielétrico ser polarizado com o campo aplicado.

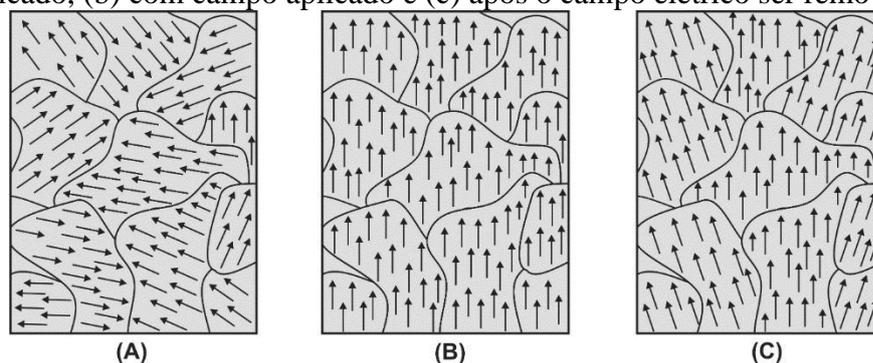
2.2 Materiais ferroelétricos

Uma estrutura cristalina em que os centros de cargas positivas e negativas não coincidem, resulta na formação de momentos de dipolos e, portanto, uma polarização

espontânea diferente de zero na ausência de campo elétrico pode surgir. Os materiais ferroelétricos fazem parte de um subgrupo dos materiais dielétricos que possuem algumas propriedades especiais, tais como a presença de uma polarização espontânea na ausência de campo elétrico externo, para temperaturas abaixo de uma temperatura crítica específica de cada material. A característica fundamental destes materiais baseia-se no fato de que a direção do vetor de polarização (\vec{P}) poder ser alterada sob ação de um campo elétrico externo (\vec{E}).

Em materiais ferroelétricos não polarizados as orientações dos domínios ferroelétricos são aleatórias, como representado na Figura 1(a). Os domínios ferroelétricos são regiões que contêm n dipolos delimitadas por contornos de grãos. Diante da aplicação de um campo elétrico externo os dipolos que compõem os domínios orientam-se na direção do campo aplicado (Figura 1(b)) e mesmo depois de retirado o campo, os domínios tendem a permanecer orientados na direção do campo aplicado (figura 1(c)).

Figura 1: Configuração dos domínios ferroelétricos: (a) sem a presença de um campo elétrico aplicado, (b) com campo aplicado e (c) após o campo elétrico ser removido.

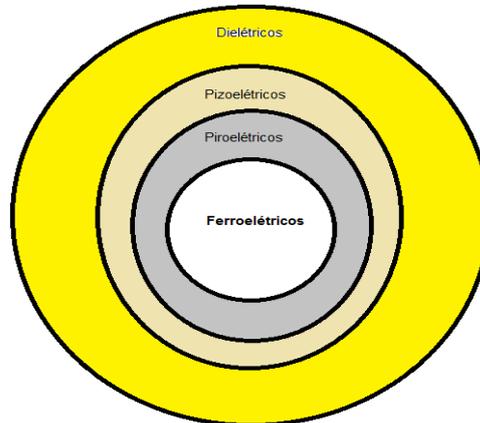


Fonte: Elaborado pelo autor

A Figura 2 representa como estão localizados os materiais ferroelétricos em relação aos dielétricos, tendo este último como grupo mais abrangente. Os materiais piezoelétricos formam o subgrupo dos materiais dielétricos, que possuem uma resposta elétrica diante de uma tensão mecânica. Estes materiais são utilizados na construção de alto-falantes, microfones, transdutores sonoros, limpadores ultrassônicos, dentre outros dispositivos. No conjunto dos piezoelétricos, encontram-se um subgrupo que, em função de uma mudança da temperatura, apresentam uma variação da polarização. Estes materiais são chamados de piroelétricos e são comumente utilizados na fabricação de sensores de incêndio, sensores de temperatura, sensores de radiação infravermelha, etc. Por fim, no conjunto dos piroelétricos, encontra-se um subgrupo cuja polarização, além de ser fortemente dependente da temperatura,

pode ser revertida, sob ação de um campo elétrico externo. Estes sistemas são conhecidos como ferroelétricos⁴.

Figura 2: Representação dos materiais ferroelétricos como subconjunto dos materiais dielétricos.

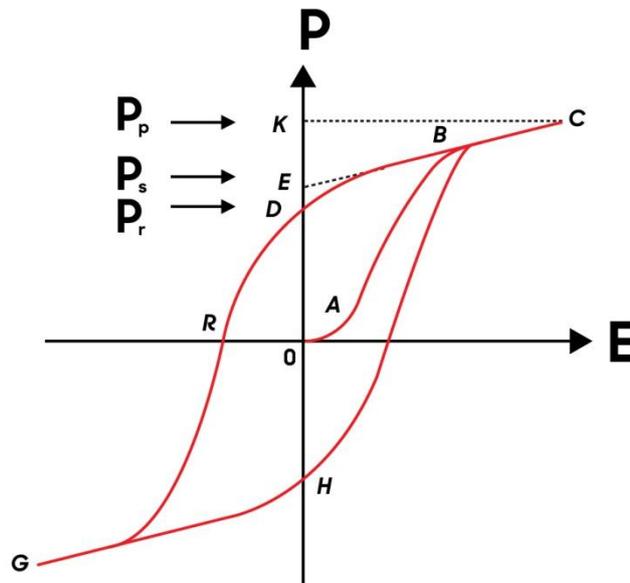


Fonte: Elaborado pelo autor

Os materiais ferroelétricos possuem uma curva característica que mostra uma dependência não linear do vetor de polarização (\vec{P}) em função do campo elétrico aplicado (\vec{E}). Esta curva é denominada de *curva de histerese*¹² e representa a dinâmica dos domínios ferroelétricos sob ação de um campo elétrico alternado. A *curva de histerese* ferroelétrica é apresentada na Figura 3. É possível observar na Figura 3, no ponto *A* representando o material virgem, ou seja, sem nenhuma influência de campo elétrico, onde todos os domínios estão aleatoriamente orientados e conseqüentemente não possuem polarização macroscópica. Aumentando o campo elétrico, observa-se o ponto *B* onde alguns dipolos começam a se alinhar na direção de (\vec{E}), até chegar ao ponto *C*, ou ponto de saturação. Neste ponto *C*, define-se a polarização de saturação (P_p), uma vez que os dipolos estão orientados na direção do campo elétrico. Extrapolando a curva até o eixo das ordenadas (ponto *E*), define-se a polarização espontânea esperada no material (P_s). Diminuindo a intensidade do campo elétrico, observa-se uma remanescência na orientação de alguns dipolos, nesta condição, define-se a polarização remanescente (P_r), ponto no qual, mesmo sem ação o campo, dipolos permanecem alinhados no sentido em que o campo elétrico foi aplicado. Quando a direção do campo elétrico (\vec{E}) é invertida e \vec{E} aumenta para valores negativos, define-se o campo coercitivo (no ponto *R*), entendido como o campo necessário para que a polarização seja nula (conhecido também como campo de anisotropia). Aumentando a intensidade do campo

elétrico, atinge-se novamente a condição de saturação (ponto *G*), onde agora os dipolos estão todos orientados na direção contrária àquela do ponto *C*. Invertendo novamente a direção do campo elétrico e aumentando a intensidade completa-se o ciclo de histerese ferroelétrica¹⁶.

Figura 3: Ciclo de histerese (comportamento da polarização em função do campo elétrico) para um material ferroelétrico.

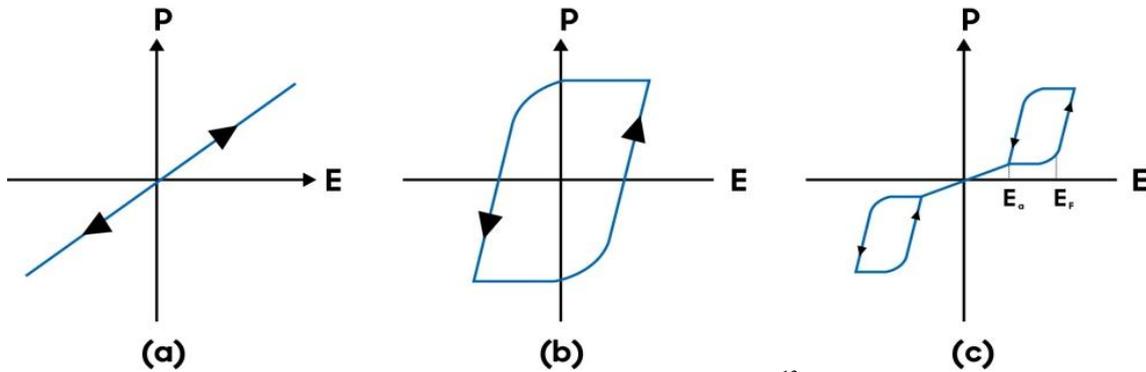


Fonte: Adaptado de Jona – 1962¹²

Nos materiais ferroelétricos, a fase ferroelétrica é delimitada pela temperatura de Curie (T_C), sendo que, acima de T_C , a polarização tende a zero e o ordenamento ferroelétrico desaparece.

A dependência da polarização em função do campo elétrico também revela as características típicas de cada fase do material ferroelétrico, de acordo ao ordenamento dipolar. Neste sentido, a Figura 4 apresenta a resposta de \vec{P} versus \vec{E} para as diferentes fases, de acordo com a configuração de domínios: (a) fase paraelétrica, onde o cristal assume a sua forma mais simétrica; (b) fase ferroelétrica, com perda da simetria estrutural e (c) fase antiferroelétrica, onde dipolos adjacentes apresentam direções opostas, anulando a polarização macroscópica.

Figura 4: Curvas de polarização em função do campo elétrico para materiais paraelétricos (a), ferroelétricos (b) e antiferroelétricos (c).



Fonte: Adaptado de Jona – 1962¹²

Em particular, os materiais que apresentam comportamento antiferroelétrico possuem um comportamento não linear somente para altos valores do campo elétrico aplicado. O ponto E_F representa o valor máximo do campo elétrico aplicado para induzir uma fase ferroelétrica. Quando o campo elétrico é reduzido, tendendo a zero, o comportamento da polarização passa a ser linear, sendo E_a o campo a partir do qual o material deixa a fase ferroelétrica e torna-se novamente antiferroelétrico.

Em se tratando de pesquisas em materiais ferroelétricos, a polarização elétrica com valores elevados é uma das características buscadas nesse tipo de material. Tanto a polarização como a permissividade dielétrica (ϵ) dependem da facilidade com que os dipolos permanentes e induzidos reorientam-se com o campo elétrico aplicado.

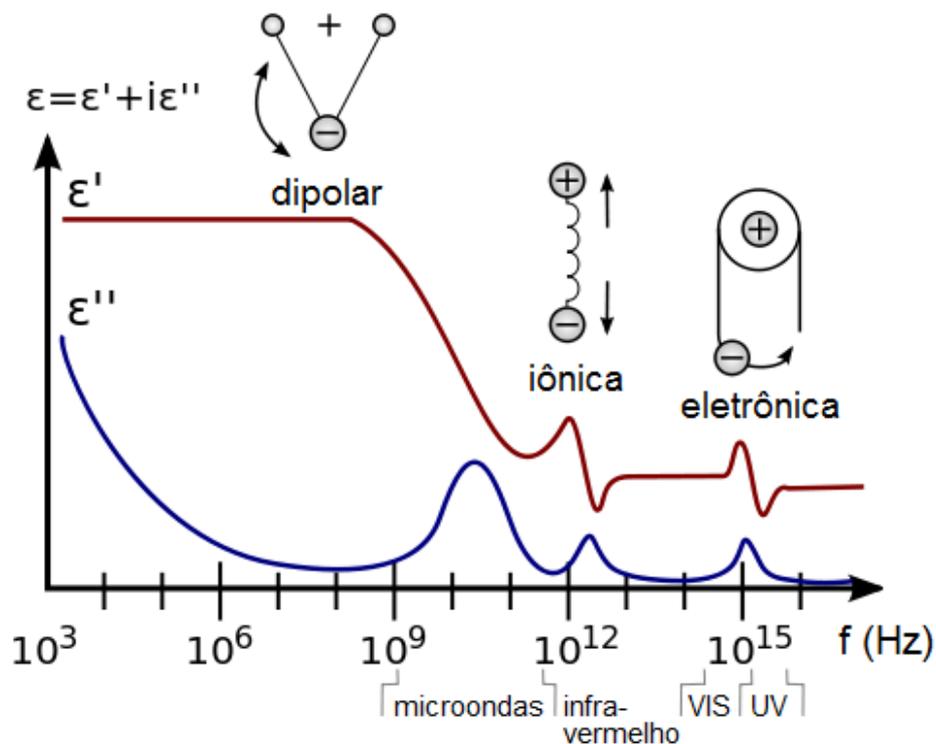
É importante salientar que os principais fenômenos de polarização em um material ferroelétrico podem ser investigados em função da frequência do campo elétrico aplicado. Neste sentido, a resposta dielétrica pode ser estudada mediante uma função dielétrica complexa ($\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$), onde a permissividade dielétrica deixa de ser um número real e assume uma notação complexa, caracterizada pelo fator de dissipação (ϵ'') que está diretamente relacionado às perdas dielétricas no material ($\tan\delta = \epsilon''/\epsilon'$)^{15, 17}. A permissividade dielétrica imaginária está associada com as perdas de energia relacionadas à reorientação dos dipolos e/ou movimento das cargas¹⁸.

A dependência, portanto, da permissividade complexa com a frequência revela as diferentes contribuições da polarização, que são características em cada região do espectro. Observam-se então os três mecanismos fundamentais: *i*- contribuição eletrônica, de mais altas frequências ($\sim 10^{15}$, região do ultravioleta – UV); *ii*- contribuição iônica, para frequências

intermediárias ($\sim 10^{12}$ Hz, região do infravermelho – IV); e *iii*- contribuição dipolar, para as mais baixas frequências ($\sim 10^9$ Hz, região de micro-ondas – MO) ¹⁹.

A Figura 5 mostra os diferentes mecanismos de polarização anteriormente mencionados. É importante salientar que outros processos de polarização oriundos de mecanismos interfaciais podem estar presentes em mais baixas frequências ($\sim 10^6$ Hz). Estes processos estão relacionados com cargas espaciais comumente advindas das interfaces intergranulares e/ou eletrodo-amostra.

Figura 5: Espectro com frequência da permissividade dielétrica complexa, onde ϵ' e ϵ'' representam a permissividade dielétrica real e imaginária, respectivamente. Os diferentes processos de polarização são identificados na figura: relaxação dipolar, ressonâncias iônicas e eletrônicas.



Fonte: Adaptado de https://en.wikipedia.org/wiki/Permittivity#cite_note-4

O mecanismo de polarização eletrônica ocorre devido à separação entre o núcleo e a nuvem eletrônica, criando um dipolo elétrico resultante, quando um campo elétrico é aplicado. Este é um processo de polarização mais fraca e de reversão de orientação rápida, devido à baixa massa dos elementos participantes na formação do dipolo. Já o mecanismo de polarização iônica ocorre nos materiais iônicos, onde os cátions são separados dos ânions em resposta ao campo elétrico externo aplicado. Este processo de polarização é de maior magnitude que a eletrônica e de reversão mais lenta, já que envolve massas maiores. A

polarização dipolar (ou de orientação) ocorre em materiais que possuem dipolos permanentes, resultantes da própria estrutura do material, onde os dipolos se orientam na direção do campo elétrico aplicado. Este tipo de polarização possui magnitudes ainda maiores e tende a ser fortemente dependente da temperatura¹⁹.

O tempo necessário para o realinhamento dos dipolos com a ação do campo elétrico é conhecido como tempo de relaxação (τ). Neste processo, quando o tempo de um ciclo do campo é muito menor do que o tempo de relaxação dos dipolos, estes não têm tempo suficiente para o alinhamento com o campo elétrico aplicado, congelando o seu processo de reorientação¹⁴. Esse processo acarreta uma diminuição da polarização e, por consequência, da permissividade dielétrica, com o aumento da frequência. Especificamente nos materiais ferroelétricos, os processos de polarização dipolar são influenciados pelo grau de anisotropia e orientação cristalográfica, afetando diretamente o grau de facilidade para o estado final de polarização^{20, 21}.

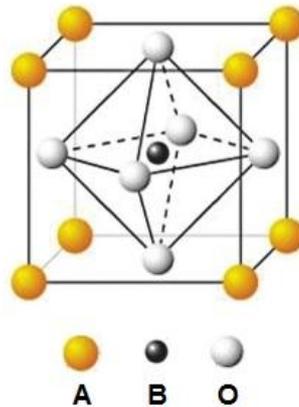
Em termos práticos, os materiais ferroelétricos possuem grande potencial para aplicações tecnológicas devido aos elevados valores de polarização e sua possibilidade de reversão com o campo elétrico aplicado. Sua utilidade se dá principalmente em dispositivos de armazenamento de memória e microeletrônicos integrados, capacitores, sensores, etc., todos abrangendo uma ampla faixa do espectro de frequências anteriormente mostrado.

2.3 Materiais ferroelétricos com estrutura perovskita

O estado ferroelétrico dos materiais ferroelétricos está associado à perda de simetria da estrutura cristalina. Trata-se, por exemplo, da transformação de uma cela unitária cúbica (em altas temperaturas) em tetragonal, romboédrica ou ortorrômbica (em baixas temperaturas), como observado facilmente em sistemas com estrutura tipo perovskita. A estrutura perovskita possui fórmula química ABO_3 , onde os átomos **A** e **B** são cátions metálicos e os átomos **O** são os íons de oxigênio. O sítio **A** pode ser ocupado por um cátion de raio iônico grande, sendo mono-, bi-, ou trivalente e o sítio **B** é ocupado por um cátion de raio iônico pequeno, sendo tri-, tetra- ou pentavalente. Nestes sistemas, a polarização é uma consequência da posição dos íons **A**, **B** e **O** dentro da célula unitária. Como apresentado na Figura 6, que representa uma estrutura perovskita com simetria cúbica, os cátions **A** estão localizados no vértice da célula unitária (cor amarela), enquanto o cátion **B** está localizado no centro do cubo (cor preta) e os oxigênios estão localizados nas faces (cor cinza)²².

O momento de dipolo resulta do deslocamento dos íons **B** de suas posições centrossimétricas em relação à posição dos íons de oxigênio (**O**). Na configuração da simetria tetragonal, por exemplo, os íons de **O** estão localizados próximos, porém, ligeiramente abaixo (ou acima) dos centros de cada uma das seis faces do cubo, enquanto o íon **B** está deslocado verticalmente, para cima (ou para baixo) do centro da célula unitária. Contudo, quando a estrutura perovskita é aquecida atingindo temperaturas acima da temperatura de Curie, a célula unitária se torna cúbica e todos os íons assumem suas posições centrossimétricas dentro da cela unitária. Nesta configuração, portanto, o centro de cargas positivas (dos cátions **A** e **B**) e negativas (dos ânions, **O**) coincidem e a polarização desaparece²².

Figura 6: Estrutura perovskita com fórmula geral ABO_3 e simetria cúbica.



Fonte: Adaptado de Mayergoyz - 2005²²

O sistema titanato e zirconato de chumbo, conhecido na literatura como $Pb(Zr,Ti)O_3$ (PZT) é talvez um dos sistemas mais estudados devido às potencialidades para aplicações práticas. É um representante clássico de um material ferroelétrico com estrutura tipo perovskita (ABO_3). Uma das condições necessárias para a formação de uma estrutura perovskita²³ está determinada por um parâmetro chamado fator de tolerância (t). Este fator, também conhecido como fator de Goldschmidt²⁴ representa um indicativo da estabilidade e distorção de uma estrutura cristalina e leva em consideração o tamanho dos raios iônicos dos elementos que conformam a cela unitária. Matematicamente, ele é dado pela equação (2.4), onde r_A , r_B e r_O representam o raio iônico dos íons do sítio **A**, **B** e oxigênio, respectivamente. Para que se tenha uma estrutura perovskita estável, o valor obtido para o fator de tolerância²³ deve estar no intervalo de $0.75 < t < 1.0$.

$$t = \frac{(r_A+r_O)}{\sqrt{2}(r_B+r_O)} \quad (2.4)$$

A eletronegatividade é uma segunda condição necessária para a formação da estrutura perovskita, onde a soma das cargas dos cátions deve ser igual à soma das cargas dos ânions, sendo, portanto, a estrutura básica (cela unitária) eletricamente neutra. Neste sentido, é importante salientar que os cálculos estequiométricos devem ser realizados adequadamente para a formação das fases ferroelétricas desejadas no material ferroelétrico.

2.4 Materiais ferroelétricos com estrutura Aurivillius

Os materiais compostos por estruturas laminares de bismuto, que são intitulados como sistemas Aurivillius, em homenagem ao cientista que deu nome a esse tipo de estrutura, foram descobertos por Bengt Aurivillius com a primeira publicação sobre o composto $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ no ano de 1949⁹. Estes sistemas, pertencentes ao grupo dos materiais ferroelétricos, são formados por estruturas laminares (ou camadas) de bismuto do tipo $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ intercaladas com blocos de perovskitas com fórmula química ABO_3 ²². Estudos realizados nesses sistemas tiveram o início em óxidos mistos de bismuto e, posteriormente, materiais com estrutura laminar de camadas de $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ preenchidas com três blocos de perovskitas ($[\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}]^{2-}$)¹⁸. Os estudos continuaram, entretanto, com a síntese de materiais membros da mesma família, que posteriormente passaram a ser chamados de materiais com fases Aurivillius¹⁸. Estudos de sistemas em camadas de bismuto são interessantes, pois, esses possibilitam aplicações em componentes eletrônicos com resistência em até 10^{12} ciclos de polarização¹¹.

2.4.1 Classificação

Os materiais definidos como sistemas Aurivillius são pertencentes ao grupo dos materiais ferroelétricos de estruturas laminares de bismuto. Esses materiais possuem planos cristalográficos empilhados na direção [001], com estruturas laminares de bismuto possuindo a fórmula geral $A_{m-1}\text{Bi}_2\text{B}_m\text{O}_{3m+3}$ ou, de forma mais simples, representada como $[\text{Bi}_2\text{O}_2](A_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})$, onde m representa o número de blocos de perovskitas (octaedros BO_6) intercalados entre duas camadas de $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$, podendo variar de 1 a 5. Os elementos que ocupam o sítio A podem ser íons mono-, di- ou trivalentes, tais como Bi^{3+} , Pb^{2+} , Na^+ , K^+ , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} e algumas terras raras, que são os cátions de maior tamanho. Da mesma forma, o sítio B pode ser ocupado por cátions de menor tamanho tri-, tetra- ou pentavalentes, tais como Ti^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} , W^{6+} , Ga^{3+} , Al^{3+} , ou Mn^{3+} ⁹.

Nos sistemas Aurivillius, a fase paraelétrica de altas temperaturas ($T > T_C$) se encontra no grupo espacial tetragonal $I4/mmm$. Neste grupo espacial, os átomos de bismuto (Bi^{3+}) se encontram rodeados por quatro oxigênios em uma pirâmide de geometria da base quadrada. Os cátions localizados no sítio A apresentam número de coordenação 12, ao situar-se no interstício do cubo octaédrico e os átomos localizados no sítio B constituem os octaedros BO_6 . A transformação da célula com simetria tetragonal em uma nova célula com simetria

ortorrômbica (pseudo tetragonal) dá lugar a novos parâmetros reticulares a e b , originando uma estrutura sem distorção $Fmmm$ ²⁵.

A fase ferroelétrica de baixas temperaturas ($T < T_C$) pode ser descrita como pequenas distorções ortorrômbicas (ou monoclinicas) da estrutura não distorcida $Fmmm$, fazendo com que $a \neq b$. Estas distorções produzem giros dos octaedros dos blocos de perovskitas, favorecendo à aparição da polarização espontânea.

2.4.2 Características estruturais

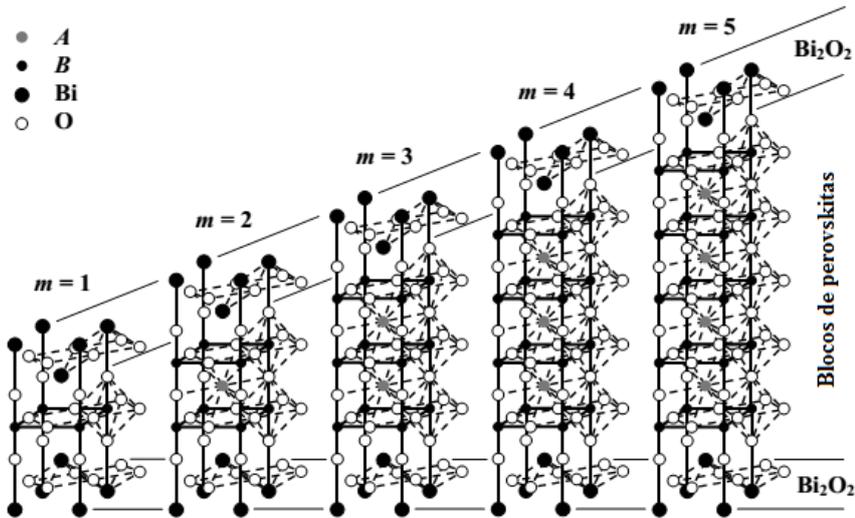
As estruturas laminares de bismuto possuem octaedros BO_6 entre duas camadas $[Bi_2O_2]^{2+}$ na direção de crescimento e, com isso, possuem valores de parâmetros de rede a e b muito próximos, tendo c um valor consideravelmente maior que a e b ²⁶. Conhecendo os cátions que podem assumir os sítios A e B na fórmula geral, têm-se boas possibilidades de dopagens simultâneas com outros íons. Muitos trabalhos têm relatado resultados com melhora das propriedades físicas nestes sistemas modificados²⁷. De acordo com Subbarao (1962), a temperatura de Curie (ou temperatura de transição de fases) diminui quando o tamanho do cátion que assume a posição do sítio A aumenta⁹. O aumento (ou diminuição) da temperatura de Curie pode ser conseguido de acordo com o dopante usado para a conformação do material. Para alguns casos, o aumento na temperatura de Curie produz uma diminuição considerável na condutividade, bem como alterações dos valores da polarização remanescente e campo coercitivo²⁷.

Os sistemas Aurivillius apresentam uma grande variedade de combinações possíveis, podendo ter um número de camadas (m) entre 1 e 5, como apresentado na Figura 7. Ainda na figura 7, A e B representam os sítios A e B da fórmula geral $(A_{m-1}Bi_2B_mO_{3m+3})$, das estruturas laminares de bismuto.

Parâmetros físicos, tais como permissividade, polarização, temperatura de Curie, dentre outros, podem variar de acordo com as características estruturais. Nestes sistemas, o fator de tolerância (t) deve satisfazer as mesmas condições que para as estruturas perovskitas, devendo estar no intervalo $0.85 < t < 1.0$ ²³. Medidas de difração de raios-x são utilizadas para confirmação da formação das fases dos materiais analisados. Alguns picos no padrão de difração obtidos são característicos da formação de fases ferroelétricas nos materiais com estruturas laminares de bismuto, com posições bem próximas aos ângulos 2θ de 29° , 48° e 55° . A formação destas fases indica que os cátions e ânions precursores foram corretamente

incorporados à estrutura sem segregação de fases secundárias adicionais. Quando comparados com as cartas cristalográficas de referências pode ser verificada a formação de fases indesejadas no material. As medidas de difração de raios-x (DRX) possibilitam realizar cálculos teóricos para estimar os parâmetros estruturais da célula unitária do material.

Figura 7: Modelos de estruturas laminares de bismuto com fórmula geral $A_{m-1}Bi_2B_mO_{3m+3}$, e valores de m variando de 1 a 5.



Fonte: Adaptado de Amorin-González - 2005²⁸

Nos materiais ferroelétricos, quando a temperatura varia, as distâncias entre os átomos também variam e, conseqüentemente, as forças de ligação entre os átomos mudam. O arranjo estrutural dos íons é dependente, portanto, da temperatura, e os materiais podem responder de forma diferentemente em função da energia térmica aplicada. Neste sentido, para uma melhor compreensão dos processos termicamente ativados, propõe-se o estudo das transições de fases nesses sistemas.

2.5 Transição de fases

Transições de fases estruturais ocorrem quando um sistema é submetido a uma variação de temperatura e/ou pressão. Em muitos casos, várias estruturas possuem praticamente a mesma energia interna no zero absoluto. Porém, as relações de dispersão dos fônons podem ser muito diferentes para as diferentes estruturas. As energias dos fônons dependem do número e disposição dos átomos vizinhos, sendo estes os parâmetros que mudam quando ocorre alguma mudança estrutural^{29, 30, 31, 32}.

No entanto, do ponto de vista macroscópico, algumas transformações de fases estruturais afetam muito pouco as propriedades físicas do material. Nos casos em que a transformação é influenciada por uma tensão mecânica, algumas propriedades podem variar bruscamente para temperaturas próximas à temperatura de transição de fases, pois as proporções relativas das duas fases serão modificadas pela aplicação da tensão mecânica. Outras transformações de fases estruturais podem ter efeitos drásticos sobre as propriedades elétricas macroscópicas do material³³. A condensação de um vapor para a fase líquida, por exemplo, é o resultado do aumento da pressão e/ou queda de temperatura. Este é um fenômeno familiar e um exemplo clássico de transição de fases. Por outro lado, em materiais sólidos como alguns cristais podem existir mais de uma fase cristalina, as fases podem permanecer estáveis em um certo intervalo de temperatura e pressão. As transições de fases nesses casos são mudanças que podem ocorrer na estrutura do material em função de algum fator externo, tais como temperatura, campo elétrico e tensão mecânica.

2.5.1 Transição de fases em materiais ferroelétricos

As transformações de fases ferroelétricas são um subgrupo das transformações de fases estruturais, sendo caracterizadas pelo aparecimento ou perda de uma polarização espontânea no material¹. Entre as propriedades dos materiais ferroelétricos que despertam um grande interesse da comunidade científica, tanto do ponto de vista teórico quanto tecnológico, estão os valores elevados da permissividade dielétrica bem como uma variação acentuada deste parâmetro com a temperatura¹. Este fenômeno se manifesta como uma anomalia dielétrica para temperaturas próximas à transição de fases. Abaixo da temperatura crítica, o material se encontra na fase ferroelétrica. Acima da temperatura crítica, o material se encontra na fase paraelétrica. Denomina-se, portanto, essa temperatura crítica como temperatura de transição de fases ferroelétrica-paraelétrica. Quanto à natureza termodinâmica, a transição de fases pode ser considerada de primeira ou segunda ordem²³. Na transição de primeira ordem, o parâmetro de ordem (a polarização, no caso dos materiais ferroelétricos) sofre uma descontinuidade na temperatura de transição, T_C . Já em transições de segunda ordem, o parâmetro de ordem decresce continuamente à medida que a temperatura se aproxima de T_C . Ou seja, em uma transição de segunda ordem, as propriedades do cristal mudam de forma gradativa, não se observando uma mudança abrupta nas propriedades elétricas do material no processo de transição.

Geralmente, a transição de fases em sistemas ferroelétricos está acompanhada por uma anomalia da permissividade dielétrica, e a transição ferroelétrica-paraelétrica (transição de uma fase polar para uma fase não polar) não é exceção. Em muitos ferroelétricos, a dependência da permissividade dielétrica com a temperatura pode ser descrita pela lei de Curie-Weiss, expressa na equação 2.5^{1, 13}.

$$\varepsilon = \frac{C}{(T-T_0)} \quad (2.5)$$

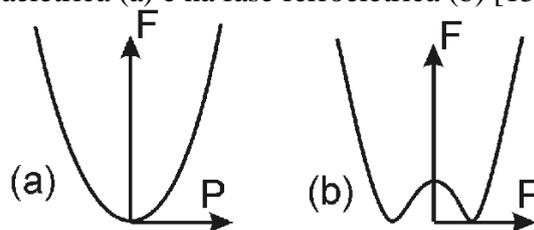
Sendo C a constante de Curie, T_0 é a temperatura de Curie-Weiss (que pode ser diferente da temperatura de transição de fases)¹ e T a temperatura de medida.

Do ponto de vista termodinâmico, a lei de Curie-Weiss pode ser obtida a partir da teoria desenvolvida por Landau²³ e modificada depois por Devonshire¹³, sendo esta aplicada diretamente aos materiais ferroelétricos. Neste contexto, a transição de fases é analisada a partir da expansão da energia livre (F) de em termos do parâmetro de ordem P ²³. Para uma dimensão, F expressa em função da polarização e pode ser expressa formalmente por:

$$\hat{F}(P, T) = \frac{1}{2}\alpha P^2 + \frac{1}{4}\beta P^4 + \frac{1}{6}\gamma P^6 + \dots - EP \quad (2.6)$$

Os termos α , β e γ são coeficientes que dependem da temperatura. Nota-se que a série não depende de termos com potências ímpares de P devido à energia livre de um cristal ferroelétrico não mudar com a polarização reversa. A Figura 8 apresenta o comportamento da energia em função da polarização para temperaturas acima de temperatura de Curie Figura 8 (a), ou seja, na fase paraelétrica e para temperaturas abaixo da temperatura de Curie, ou fase ferroelétrica Figura 8 (b). Na Figura 8 (b), observa-se a dependência da energia livre com a polarização que a função F não admite potências ímpares.

Figura 8: Energia livre em função da polarização para um material ferroelétrico na fase paraelétrica (a) e na fase ferroelétrica (b) [15].



Fonte: Rabe – 2007²³

O valor de P no equilíbrio térmico é dado pelo valor mínimo de F em função de P :

$$\frac{\partial \hat{F}}{\partial P} = 0 \quad (2.7)$$

Logo, derivando F em P e igualando a zero, tem-se a equação do campo elétrico (E) em função da polarização:

$$E = \alpha P + \beta P^3 + \gamma P^5 \quad (2.8)$$

Para se obter o estado ferroelétrico o coeficiente α de P^2 na equação da energia livre em uma dimensão (2.6) deve passar por zero em uma determinada temperatura T_0 (temperatura de Curie-Weiss). E fazendo algumas considerações matemáticas de diferenciação e expansão, consegue-se chegar à equação:

$$\alpha = \frac{T-T_0}{c} \quad (2.9)$$

A equação (2.9) representa o inverso da lei de Curie-Weiss. Um valor positivo de α implica em uma rede cristalina mais próxima da estabilidade, enquanto um valor negativo implica em uma rede não polarizada e instável²³. Para uma transição de fases de segunda ordem $T_0=T_C$, enquanto na transição de fases de primeira ordem $T_0<T_C$.

O estudo do comportamento do material ferroelétrico na temperatura transição de fases tem sido de grande interesse na atualidade devido à grande importância em aplicações tecnológicas, pois, as características da transição de fases, ou seja, para temperaturas próximas à T_C , revelam anomalias extraordinárias, e, portanto, determinam o caráter da transição. Neste sentido, um material ferroelétrico pode ser classificado como ‘normal’ ou relaxor. O fenômeno observado em cada um deles irá influenciar diretamente nas propriedades físicas (dielétricas, ferroelétricas, elásticas, eletroópticas, dentre outras), e está intimamente relacionado com a microestrutura do material. A abordagem fenomenológica de cada tipo de material ferroelétrico (‘normal’ ou relaxor) será apresentada a seguir.

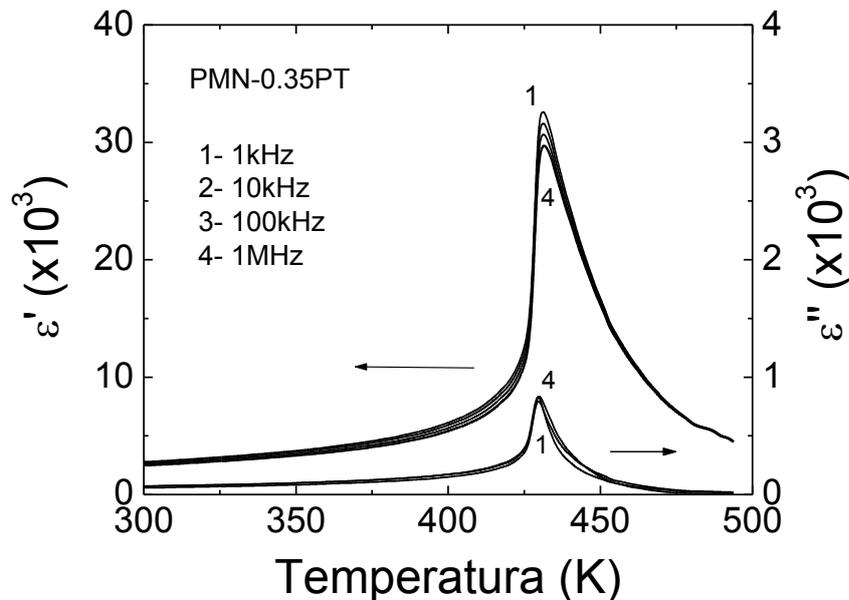
Ferroelétricos ‘normais’

Os materiais ferroelétricos ‘normais’ tais como titanato de bário (BaTiO_3) ou titanato de chumbo (PbTiO_3) apresentam transição de fases entre as fases ferroelétricas e paraelétricas

em valores de temperaturas bem definidos, mostrando um pico da permissividade dielétrica com a temperatura bem estreito. No ponto da transição de fases, a curva da permissividade dielétrica em função da temperatura apresenta uma anomalia, assumindo seu valor máximo (ϵ_{\max}) na temperatura máxima (T_m). A temperatura na qual ocorre a transição de fases no ferroelétrico normal é chamada de temperatura de Curie (T_C), coincidindo, neste caso, com a temperatura de máxima permissividade dielétrica (T_m). Ou seja, para ferroelétricos ‘normais’ $T_C = T_m$. Na fase ferroelétrica, o material apresenta um comportamento estrutural de menor simetria, ou seja, abaixo de T_m o material encontra-se com uma estrutura distorcida. Essa distorção é justamente a alteração dos centros de cargas da célula unitária, induzindo o comportamento ferroelétrico^{34, 35, 36, 37, 38}.

A Figura 9 apresenta o comportamento esperado para um ferroelétrico normal, sendo observado que T_m não sofre mudanças com a variação da frequência do campo elétrico aplicado. Este comportamento, junto ao fato da perda da polarização espontânea em T_C (ou T_m), com aumento da temperatura, são características que definem esses materiais como ferroelétricos ‘normais’.

Figura 9: Permissividade dielétrica real e imaginária em função da temperatura e da frequência de um ferroelétrico normal.



Fonte: Lente (2004)³⁹

Pode-se, também, observar na Figura 9 que a dependência da parte imaginária da permissividade dielétrica com a temperatura segue o mesmo comportamento ao observado

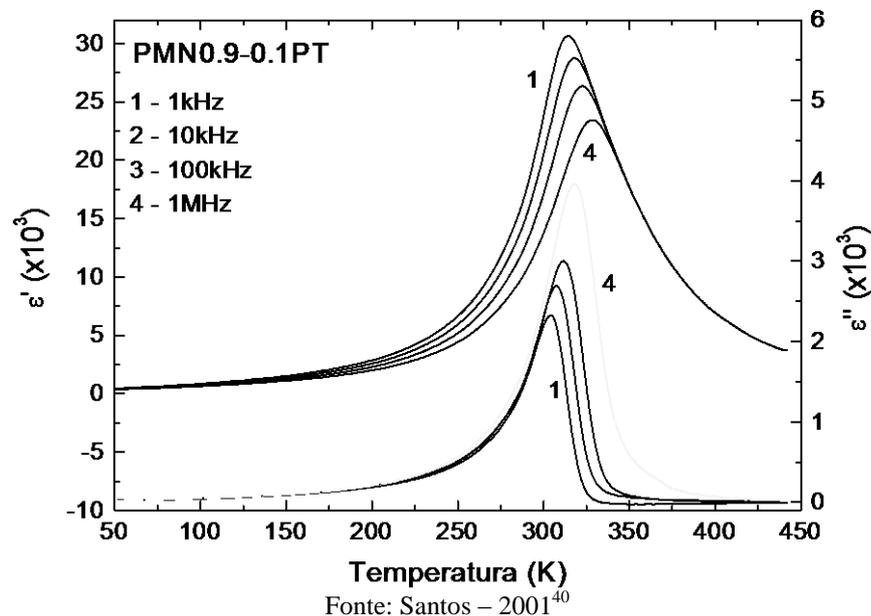
para a parte real. Por outro lado, o valor da temperatura de máxima permissividade dielétrica imaginária coincide com a temperatura de máxima permissividade dielétrica real, em T_C . Estas são, também, características típicas de ferroelétricos ‘normais’.

Em materiais ferroelétricos normais para temperaturas acima da T_C a dependência da permissividade dielétrica com a temperatura obedece à lei de Curie-Weiss.

Ferroelétricos relaxores

Dentro do grupo dos materiais ferroelétricos, existe um subgrupo cuja transição da fase ferroelétrica para a fase paraelétrica tem uma forte dependência com a frequência. Esses materiais são conhecidos como ferroelétricos ‘relaxores’ e são caracterizados por possuírem regiões polares de dimensão nanométrica (nm). Diferentemente dos ferroelétricos ‘normais’, os ferroelétricos relaxores mostram uma forte dependência com a frequência do campo elétrico externo aplicado na dependência da permissividade dielétrica com a temperatura. Este comportamento se observa na Figura 10.

Figura 10: Permissividade dielétrica real e imaginária em função da temperatura e da frequência de um sistema relaxor.



A temperatura de máxima permissividade dielétrica (T_m) se desloca para regiões de altas temperaturas com o aumento da frequência. Pode ser notado, também, que para a permissividade dielétrica real (ϵ'), a dispersão com frequência ocorre em temperaturas abaixo

da T_m . Já na permissividade dielétrica imaginária (ε''), a dispersão ocorre para temperaturas acima do ponto onde a curva representa o valor de máximo ($T_{\varepsilon''m}$). Os valores de T_m e $T_{\varepsilon''m}$ não coincidem na mesma temperatura, sendo esta outra característica importante dos materiais relaxores. Por outro lado, os relaxores em lugar de apresentarem uma curva aguda de transição de fases, como ocorre nos ferroelétricos ‘normais’, caracterizam-se por um pico da permissividade bem largo em torno da temperatura T_m , caracterizado como uma transição de fases do tipo difusa. Ou seja, nos relaxores a transição de fases se estende em uma região de temperaturas, não havendo uma T_C definida.

Os ferroelétricos relaxores não satisfazem a lei de Curie-Weiss, passando à fase paraelétrica somente para temperaturas muito superiores à T_m . Logo, a permissividade dielétrica pode ser definida por uma equação que representa a lei de Curie-Weiss modificada, conforme expresso pela equação 2.10¹.

$$\frac{1}{\varepsilon} - \frac{1}{\varepsilon_m} = \frac{(T - T_m)^\gamma}{C'} \quad (2.10)$$

Sendo:

ε_m - valor máximo da permissividade dielétrica real

C' – constante de Curie

T – temperatura

T_m – temperatura de máxima permissividade dielétrica

γ – quantificador do grau de difusividade, onde $\gamma = 1$ para um ferroelétrico normal, $\gamma = 2$ para um material completamente difuso e $1 < \gamma < 2$ para sistemas com grau de difusividade intermediário.

A existência do comportamento relaxor em materiais ferroelétricos pode ser atribuída a uma desordem composicional, resultado, por exemplo, de íons de diferentes tamanhos e cargas distintas na valência ocupando o mesmo sítio cristalográfico. E, ainda, as cargas dos íons envolvidos podem influenciar os defeitos dipolares introduzindo um grau de desordem estrutural.

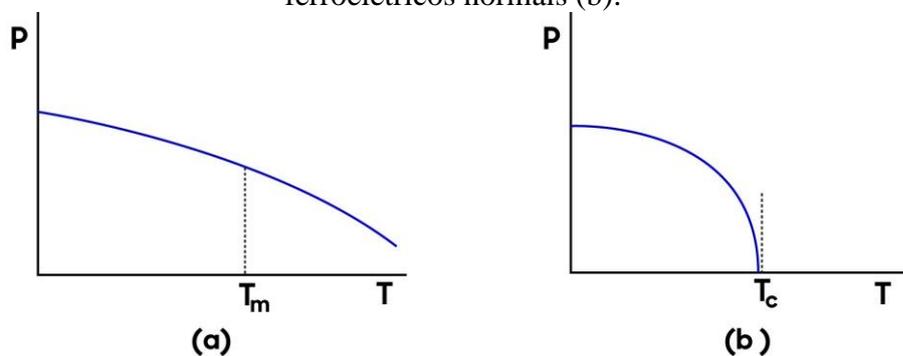
Considerando a interação dos nanodomínios de materiais ferroelétricos relaxores, apresenta-se uma equação que relaciona a permissividade dielétrica em função da temperatura nas proximidades do ponto máximo⁴⁰.

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_m}{1 + \left(\frac{T - T_m}{\Delta}\right)^\delta} \quad (2.11)$$

onde δ indica o caráter da transição de fases. Neste caso $\delta = 1$ será relativo a um material ferroelétrico com transição de fases normal, $\delta = 2$ representa uma transição de fases completamente difusa e $1 < \delta < 2$ para sistemas com grau de difusividade intermediário. O parâmetro Δ representa o coeficiente relacionado com a largura do pico de permissividade em função da temperatura, ε_m é valor máximo da permissividade dielétrica real e T_m representa a temperatura de máxima permissividade dielétrica.

Como já mencionado anteriormente, a polarização espontânea e remanescente nos materiais relaxores permanecem com valores muito pequenos, enquanto os ferroelétricos normais têm a polarização reduzida a zero somente em T_C . Esses dois comportamentos podem ser observados na Figura 11, sendo em (a) um comportamento relaxor e em (b) um ferroelétrico normal.

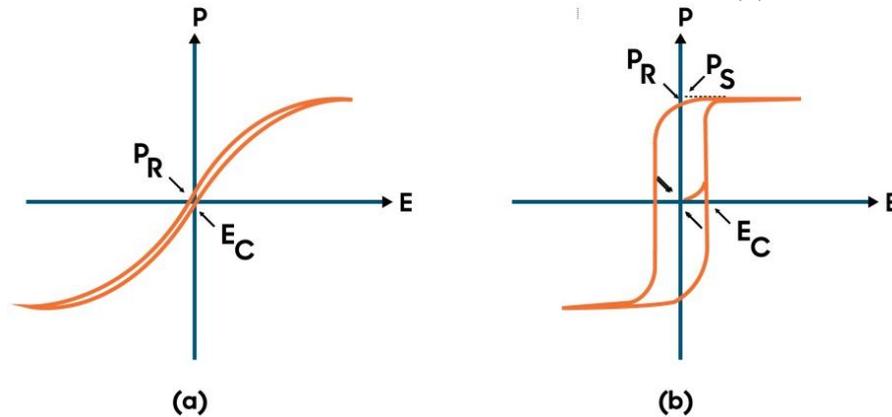
Figura 11: Polarização em função da temperatura para ferroelétricos relaxores (a) e ferroelétricos normais (b).



Fonte: Adaptado de Samara – 2003⁴¹

A Figura 12 apresenta os ciclos de histerese para um ferroelétrico relaxor (a) e um ferroelétrico normal (b). O comportamento esperado da histerese ferroelétrica em materiais relaxores apresenta ciclos bem estreitos com valores de polarização e campo coercitivo extremamente baixos. O comportamento da histerese esperada para os ferroelétricos normais apresenta uma curva característica quase-quadrada, com altos valores de polarização remanescente.

Figura 12: Ciclo de histerese ferroelétrica para um material ferroelétrico relaxor (a) histerese de um material ferroelétrico normal (b).



Fonte: Adaptado de Samara – 2003⁴¹

2.6 Conceitos para se conseguir estabilidade estrutural segundo Linus Pauling

As propriedades estruturais das cerâmicas com estrutura tipo Aurivillius ($A_m-1Bi_2B_mO_{3m+3}$) estudadas neste trabalho serão investigadas em função da dopagem com lantânio no sítio *A*. Nesse sentido, faz-se necessário definir alguns conceitos apresentados por Pauling (1929) que relacionam a ocupação dos sítios por dopantes com a estabilidade da estrutura⁴².

As regras apresentadas por Pauling podem ser usadas para explicar ou iniciar uma fundamentação da estabilidade das estruturas de materiais ferroelétricos. Para tanto, são necessárias algumas considerações:

- A distância entre um cátion e um ânion é determinada pela soma dos seus respectivos raios;
- O número de coordenação é definido pelo número de ânions que circundam um cátion, considerando que os cátions são como esferas rígidas;
- O cátion central somente consegue manter contato com os ânions vizinhos quando seu raio é maior que um dado valor crítico.

As cinco considerações ou regras apresentadas por Pauling são:

- i. Um dado número de coordenação é estável somente quando a razão entre os raios catiônicos e iônicos é maior que um determinado valor crítico;

- ii.* Se a força de uma ligação iônica entre um cátion e um ânion é definida como a carga do cátion dividido pelo seu respectivo número de coordenação, uma estrutura cristalina é estável quando o total das forças que atingem um ânion ligado com vários cátions deve ser igual a carga do ânion;
- iii.* A presença de bordas compartilhadas e, em particular, superfícies compartilhadas, diminui a estabilidade da estrutura;
- iv.* Em um cristal que contém cátions de baixo número de coordenação e altas cargas, suas ligações covalentes tendem acontecer nos cantos de um poliedro;
- v.* A estabilidade de uma estrutura é maior quando o número e o tipo de constituintes tende a ser pequeno, sendo isso resultado das dificuldades encontradas para o empacotamento eficiente em uma estrutura simples com vários elementos de diferentes tamanhos.

As regras aqui apresentadas consideram fatores discutidos por Goldschmidt²⁴.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo será apresentada uma breve revisão sobre os processos experimentais utilizados para obtenção dos materiais cerâmicos com estruturas laminares de bismuto (BLSFs). Será também apresentada uma descrição das técnicas utilizadas para caracterização e classificação das cerâmicas.

3.1 Métodos de obtenção

A sinterização de um material é caracterizada como o processo térmico no qual um material sofrerá alteração de seu estado físico e químico. Existem alguns fatores envolvidos no processo de sinterização, tais como a temperatura, tempo, distribuição/tamanho das partículas e atmosfera no qual o processo se realizará⁴³.

Para a síntese e obtenção de materiais ferroelétricos e, em particular de estruturas laminares de bismuto, existem diferentes métodos. No Quadro 01 são apresentados os principais métodos utilizados para sinterização de materiais ferroelétricos com estruturas Aurivillius, bem como a característica de cada método.

Quadro 01: Métodos usados para obtenção de materiais com estrutura tipo Aurivillius

Método	Características
Reação de estado sólido	Aquecimento de reagentes sólidos, permanecendo sólidos e ocorrendo mudança na dimensão, densidade e forma das partículas
Método dos Citratos	Aquecimento do solvente
Emulsão coloidal	Mistura estável de soluções líquidas não miscíveis entre si, assim como água e óleo
Co-precipitação	Solução preparada inicialmente é precipitada na forma de hidróxidos com a alteração do pH para meios básicos
Síntese por Combustão em Solução	Envolve uma reação autossustentável de nitratos metálicos com diferentes combustíveis (ureia, sacarose, glicina, ácido cítrico e outros)
Método dos precursores óxidos	Distribui os íons, deposita o substrato para formação do filme desse polímero e, finalmente, cristalizar a fase desejada por meio de tratamento térmico adequado
Método Sol Gel	Preparação de soluções de compostos alcoóxidos-metálicos em um determinado solvente
Método físico RF sputtering	Baseia-se na transferência física de átomos de um determinado alvo para um substrato

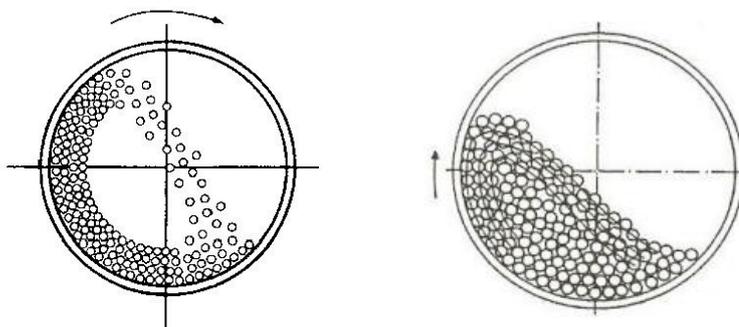
Fonte: Adaptado de Silva - 2013⁴⁴

3.1.1 Método de Reação de Estado Sólido (RES)

Os dados apresentados neste trabalho foram obtidos a partir de cerâmicas sinterizadas pelo método de reação de estado sólido, que consiste em utilizar reagentes sólidos (na forma de pós) misturados de forma estequiométrica e aquecidos em altas temperaturas para produzir um novo composto. A escolha por esse método se deu em função da facilidade de controle sobre o processo de preparo das amostras. O quadro 02 apresenta as vantagens e as desvantagens do método de reação de estado sólido, quando comparado com outros métodos. Nesse método, os reagentes possíveis de serem utilizados como matéria-prima são carbonatos, óxidos metálicos, nitratos, sulfatos e sais de metais desejados. O processo pode ser dividido em duas etapas, sendo a primeira a moagem e a segunda o tratamento térmico em forno resistivo de alta temperatura.

O processo de moagem consiste na conversão de energia cinética em energia de superfície, onde, os choques entre as partículas e o meio de moagem reduzem seu tamanho como apresentado na Figura 13.

Figura 13: Representação esquemática de um moinho de bolas.



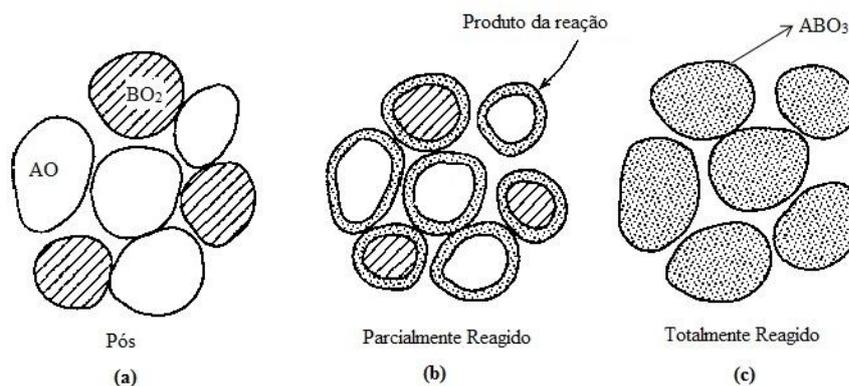
Fonte: Rahaman – 2003⁴⁵

Conforme apresentado na Figura 13, a razão entre a massa de esferas e a massa dos pós deve ser mantida seguindo uma proporção específica, por exemplo 50:1, quando têm-se cinquenta gramas de bolas para um grama do material a ser moído. Quando a carga de bolas é muito baixa, a transferência de energia é pequena e, portanto, levará maior tempo para moagem do material. Por outro lado, deve-se controlar o volume de ocupação do frasco e a velocidade de rotação para valores desejados, para que o caimento das bolas ocorra adequadamente, proporcionando uma moagem eficiente dos reagentes.

Na moagem úmida, por exemplo, geralmente, utiliza-se um líquido não solúvel aos reagentes, tais como, álcool isopropílico, acetona ou água destilada. O líquido é utilizado com a finalidade de proporcionar a redução dos tamanhos das partículas para dispersar os aglomerados. Após a moagem do material, deve ser realizada a secagem e, posteriormente, a mistura será colocada no forno para o processo de calcinação ou formação de fases do material. Por fim, o processo de sinterização, onde ocorrerá a densificação do material, é realizado em temperaturas superiores à temperatura de calcinação.

A Figura 14 apresenta o processo de sinterização por reação de estado sólido, sendo dividido em três etapas: inicial (mistura), intermediário (calcinação) e final (sinterização). Na etapa de sinterização deve ocorrer a formação dos grãos com redução da porosidade e amostras com alto grau de densificação.

Figura 14: Etapas do processo de síntese por reação de estado sólido.



Fonte: Rahaman – 2003⁴⁵.

Quadro 02: Vantagens e desvantagens no uso do método de reação de estado sólido

Vantagens	Desvantagens
Fácil implantação e execução	Tamanho das partículas aproximadamente de 1 a 10 μm
Bom controle estequiométrico	Formação de fases secundárias indesejadas em alguns casos
Produção em grandes quantidades	Dimensões não uniformes das partículas
Utilizar reagentes “baratos” e pouco reativos	Alguns reagentes são voláteis na temperatura utilizada para o tratamento térmico

Fonte: Elaboração do próprio autor

3.2 Síntese das amostras

As cerâmicas estudadas neste trabalho foram obtidas pelo método de reação de estado sólido, em função do maior controle sobre o processo de sinterização das amostras, custos

mais baixos (em relação aos métodos mais sofisticados), facilidade de conformação das amostras, o qual consiste na mistura por moagem manual ou mecânica de diferentes carbonatos e/ou óxidos usados como reagentes precursores. Nesse caso, foi usado como solvente álcool isopropílico. A mistura de óxidos precursores foi levada à moagem, depois foi aquecida para evaporação do álcool isopropílico. Logo, foram conformadas amostras em forma de pastilhas em prensa mecânica uniaxial e, posteriormente, foi realizado um tratamento térmico em altas temperaturas. Os reagentes utilizados na obtenção das cerâmicas em estudo, suas procedências e pureza são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Regentes precursores utilizados na preparação das amostras

Reagente	Marca	Pureza (%)
BaO	Vetec-Aldrich	100.00
Bi ₂ O ₃	Vetec-Aldrich	98.00
Nb ₂ O ₅	Aldrich	99.90
TiO ₂	Aldrich	99.00
SrCO ₃	Vetec-Aldrich	97.00
La ₂ O ₃	Aldrich	99.99

Fonte: Elaboração do próprio autor

Para obtenção das amostras cerâmicas foram adotados os seguintes passos:

- 1^o: Cálculos estequiométricos;
- 2^o: Pesagem em balança de precisão de cinco casas decimais, de acordo com a proporção estequiométrica adequada para cada composição (Tabelas 2 – 5);
- 3^o: Moagem por 34 horas em moinho de bolas para mistura e desagregação dos reagentes, fazendo uso de frasco de polietileno com solução de álcool isopropílico. Foram usadas bolas de zircônia na proporção de 20:1;
- 4^o: Após a moagem, a mistura foi peneirada e lavada com álcool isopropílico, ficando a solução depositada em um recipiente de vidro e, em seguida, foi colocado em estufa a 100 °C por quatro horas, para evaporação do álcool;
- 5^o: Pesagem do pó na quantidade de 0.5 gramas e compactação (prensagem em 150 kgf/cm³) das pastilhas em molde cilíndrico com diâmetro de 10 mm;
- 6^o: Calcinação em cadinho de alumina com atmosfera controlada (uso de alumina para selar o cadinho) em temperatura variando de 900 °C a 1100 °C, com taxa de aquecimento/resfriamento de 10 °C/minuto;

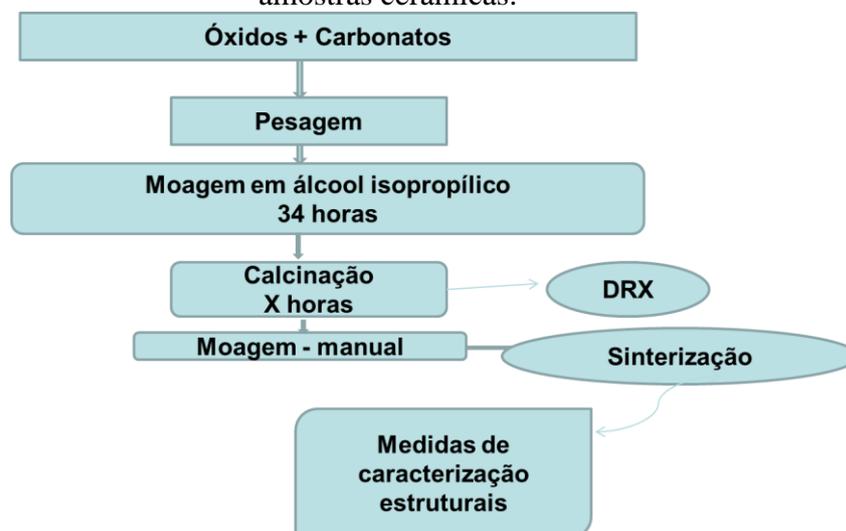
7º: Realização de DRX para confirmação da formação de fases;

8º: Moagem manual em almofariz de ágata por 4 horas e nova compactação (prensagem em 150 kgf/cm³) das pastilhas;

9º: Sinterização das pastilhas em cadinho com atmosfera controlada (uso de alumina para selar o cadinho) em temperatura variando de 900 °C a 1250 °C, com taxa de aquecimento/resfriamento de 10 °C/minuto, em seguida, repetem-se as medidas de DRX para confirmação das fases.

O processo de sinterização busca obter um material compactado de modo a formar um sólido mecanicamente estável, denso e homogêneo⁴³. A Figura 15 apresenta um resumo da sequência experimental adotada para a sinterização das amostras.

Figura 15: Representação esquemática do processo experimental para obtenção das amostras cerâmicas.



Fonte: Elaboração do próprio autor

É importante salientar que a definição das estratégias adotadas para os processos de calcinação e sinterização das amostras cerâmicas Aurivillius estudadas neste trabalho (SLBN, SLBT, BLBN e BLT), foram definidas após um levantamento rigoroso das informações dos procedimentos experimentais reportados na literatura^{20, 21, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55}. A partir dessas informações, foram extraídas as orientações somente para calcinação e sinterização dos sistemas puros. Adotou-se estratégias para a preparação de todos os sistemas dopados, uma vez que os trabalhos na literatura reportam as dopagens realizadas com outros elementos e, concentrações diferentes às propostas neste trabalho.

3.2.1 Síntese do sistema SLBN

As amostras cerâmicas de SLBN foram calcinadas a 900 °C por duas horas e sinterizadas a 1100 °C por uma hora, obedecendo à taxa de aquecimento/resfriamento de 10°C/min. As amostras de SBN com diferentes concentrações de La³⁺ (SLBN) preparadas nesta pesquisa estão apresentadas na tabela 2, juntamente com a nomenclatura adotada para cada composição.

Tabela 2: Denominações das composições das cerâmicas de SLBN

Sistema	x mol%	Nomenclatura	Composição
$Sr_{1-\frac{3x}{2}}La_xBi_2Nb_2O_9$ (SLBN)	0	SBN	$SrBi_2Nb_2O_9$
	0.05	SLBN0.05	$Sr_{0.925}La_{0.05}Bi_2Nb_2O_9$
	0.10	SLBN0.10	$Sr_{0.85}La_{0.10}Bi_2Nb_2O_9$
	0.15	SLBN0.15	$Sr_{0.775}La_{0.15}Bi_2Nb_2O_9$
	0.20	SLBN0.20	$Sr_{0.7}La_{0.20}Bi_2Nb_2O_9$
	0.25	SLBN0.25	$Sr_{0.625}La_{0.25}Bi_2Nb_2O_9$
	0.30	SLBN0.30	$Sr_{0.55}La_{0.30}Bi_2Nb_2O_9$

Fonte: Elaboração do próprio autor

3.2.2 Síntese do sistema SLBT

As amostras de SLBT foram calcinadas a 1100 °C por duas horas e sinterizadas a 1250 °C por uma hora, obedecendo à taxa de aquecimento/resfriamento de 10 °C/min. A Tabela 3 apresenta as composições preparadas das amostras de SLBT, bem como a notação adotada para cada composição.

Tabela 3: Denominação das composições das cerâmicas de SLBT

Sistema	x mol%	Denominação	Composição
$Sr_{1-\frac{3x}{2}}La_xBi_2Ta_2O_9$ (SLBT)	0	SBT	$SrBi_2Ta_2O_9$
	0.05	SLBT0.05	$Sr_{0.925}La_{0.05}Bi_2Ta_2O_9$
	0.10	SLBT0.10	$Sr_{0.85}La_{0.10}Bi_2Ta_2O_9$
	0.15	SLBT0.15	$Sr_{0.775}La_{0.15}Bi_2Ta_2O_9$
	0.20	SLBT0.20	$Sr_{0.7}La_{0.20}Bi_2Ta_2O_9$
	0.25	SLBT0.25	$Sr_{0.625}La_{0.25}Bi_2Ta_2O_9$
	0.30	SLBT0.30	$Sr_{0.55}La_{0.30}Bi_2Ta_2O_9$

Fonte: Elaboração do próprio autor

3.2.3 Síntese do sistema BLBN

As amostras de BLBN foram calcinadas a 900 °C por duas horas e sinterizadas a 1100 °C por uma hora. A tabela 4 apresenta as composições preparadas das amostras BLBN, bem como a notação usada para cada composição.

Tabela 4: Denominações das composições das cerâmicas de BLBN

Sistema	x mol%	Denominação	Composição
$Ba_{1-\frac{3x}{2}}La_xBi_2Nb_2O_9$ (BLBN)	0	BBN	$BaBi_2Nb_2O_9$
	0.05	BLBN0.05	$Ba_{0.925}La_{0.05}Bi_2Nb_2O_9$
	0.10	BLBN0.10	$Ba_{0.85}La_{0.10}Bi_2Nb_2O_9$
	0.15	BLBN0.15	$Ba_{0.775}La_{0.15}Bi_2Nb_2O_9$
	0.20	BLBN0.20	$Ba_{0.7}La_{0.20}Bi_2Nb_2O_9$
	0.25	BLBN0.25	$Ba_{0.625}La_{0.25}Bi_2Nb_2O_9$
	0.30	BLBN0.30	$Ba_{0.55}La_{0.30}Bi_2Nb_2O_9$

Fonte: Elaboração do próprio autor

3.2.4 Síntese do sistema BLT

As amostras BLT foram calcinadas a 850 °C por três horas e sinterizadas a 1150 °C por duas horas. A Tabela 5 apresenta as concentrações de cerâmicas de BLT, bem como a notação usada para cada composição.

Tabela 5: Denominações das composições das cerâmicas de BLT

Sistema	x mol%	Denominação	Composição
$Bi_{4-x}La_xTi_3O_{12}$ (BLT)	0	BT	$Bi_4Ti_3O_{12}$
	0.75	BLT0.75	$Bi_{3.25}La_{0.75}Ti_3O_{12}$
	0.80	BLT0.80	$Bi_{3.20}La_{0.80}Ti_3O_{12}$
	0.85	BLT0.85	$Bi_{3.15}La_{0.85}Ti_3O_{12}$
	0.90	BLT0.90	$Bi_{3.10}La_{0.90}Ti_3O_{12}$
	0.95	BLT0.95	$Bi_{3.05}La_{0.95}Ti_3O_{12}$
	1.00	BLT1.00	$Bi_3LaTi_3O_{12}$

Fonte: Elaboração do próprio autor

Neste trabalho, não será abordado o limite de solubilidade do lantânio na estrutura do $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. A literatura reporta que a quantidade máxima de lantânio tolerada deve ser ~2.8 mol%. Desta forma, como o valor máximo de substituição usado para as amostras de BLT neste trabalho foi de 1.0 mol%, espera-se que não sejam apresentados problemas de solubilidade^{56, 57}.

3.3 Técnicas de caracterização

Neste tópico, serão apresentados os processos experimentais utilizados para caracterização das cerâmicas de SLBN, SLBT, BLBN e BLT com uma breve abordagem sobre cada uma das técnicas de análises, sendo estes: Difração de raios-x (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectrometria de Dispersão de Energia (EDS), Espectroscopia Raman (ER), medidas ferroelétricas e, por fim, medidas dielétricas.

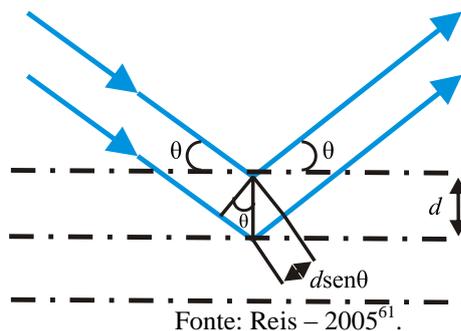
3.3.1 Difração de raios-x

A caracterização estrutural por DRX é uma das principais técnicas utilizadas para o estudo de estruturas cristalinas, fornecendo informações que possibilitam calcular os parâmetros da célula unitária, tamanho de cristalitos, formação de fases e graus de cristalinidade. Essa técnica consiste em fazer incidir feixes de raios-x na estrutura atômica da amostra em análise.

Para a ocorrência do fenômeno de difração é necessário que o comprimento de onda da radiação incidente seja da mesma ordem de grandeza dos espaçamentos interatômicos do material analisado, ou seja, da ordem dos angstroms (Å). A incidência dos raios-x sobre um átomo provoca o espalhamento de radiação em todas as direções. Contudo, a interferência construtiva da radiação espalhada proveniente de vários átomos caracteriza o padrão de difração^{58, 59, 60}.

Considerando uma estrutura cristalina onde os átomos estão arranjados de forma organizada e periódica, a radiação por eles espalhada fornece um padrão de interferência construtiva ou destrutiva quando analisada em uma determinada direção.

Figura 16: Ilustração da lei espalhamento de Bragg.



A condição para se obter uma interferência construtiva é dada pela lei de Bragg. Esse efeito é ilustrado na figura 16, e representado pela equação 3.1⁶²:

$$n\lambda = 2d \cdot \text{sen}\theta \quad (3.1)$$

onde n é a ordem de reflexão, θ representa o ângulo formado pelo raio incidente e a superfície responsável pela reflexão e d é a distância entre os planos adjacentes, conhecida como distância interplanar. Contudo, essa análise de difração de raios-X busca a localização exata de todos os átomos, a qual é facilitada quando a estrutura é cristalina, fato que possibilita um melhor entendimento de toda a sua geometria molecular, sua simetria e outras propriedades cristalino-químicas^{63, 64, 65, 66}. As fases cristalinas das cerâmicas estudadas neste trabalho foram investigadas por medidas de DRX, com varredura entre $2\theta = 10^\circ$ e $2\theta = 120^\circ$ e uma radiação $\text{CuK}_{\alpha 1}$ (1.5406 Å), obtidas por um difratômetro SHIMADZU XDR-6000 no laboratório multiusuários da Universidade Federal de Uberlândia – UFU. As medidas de DRX foram realizadas nas amostras na forma de cerâmicas.

Os padrões de difração de raios-x nesse trabalho foram coletados com varredura rápida na região de $2\theta = 10^\circ$ até $2\theta = 80^\circ$, para identificação das posições de reflexões de Bragg e assim possibilitando uma análise qualitativa da fase do material. Também foram realizadas as medidas no intervalo de $2\theta = 10^\circ$ até $2\theta = 120^\circ$, com passo de 0.02° , para o refinamento estrutural.

Refinamento estrutural – Análise pelo método de Reitveld

O método de Reitveld é de muita relevância para caracterização estrutural de compostos cristalinos e se baseia em dados extraídos pela técnica de difração de raios-x, servindo também para complementá-la, consistindo no ajuste de dados experimentais de DRX e de dados estruturais das fases cristalinas presentes no material. Para que se consiga realizar

o refinamento, a medida de DRX deve ser realizada com alta resolução e alta intensidade, obtida a partir de um processo de varredura lenta. Existem alguns softwares que fazem uso dos dados amostrais e conseguem fazer uma completa análise estrutural do composto em estudo. Dentre eles se destacam, por exemplo, o Rietan⁶⁷, GSAS⁶⁸ e o Fullprof⁶⁹.

Para o presente trabalho, o programa usado no refinamento foi o GSAS (General Structure Analysis System), que se baseia no método proposto por H. Reitveld, baseado no ajuste teórico dos dados experimentais⁵⁸. As análises do refinamento estrutural proposto por Reitveld se baseiam em ajustes estatísticos por meio do método dos mínimos quadrados entre os dados das intensidades observadas no DRX e as intensidades teóricas calculadas para o composto. Busca-se obter o menor valor no ajuste entre as curvas, reduzindo as diferenças entre as intensidades experimentais e teóricas.

O trabalho do refinamento de cada amostra só encerra no momento em que não se consegue mais obter variações nos parâmetros, e o ajuste da diferença entre o valor calculado e o valor observado se reduz ao mínimo possível^{70, 71}. Os parâmetros de ajustes mais usuais do refinamento são R_{wp} , R_{Bragg} e o χ^2 , onde R_{wp} representam a qualidade do refinamento (se o valor está reduzindo significa que o refinamento está sendo bem sucedido), e é dado pela equação 3.2, onde I_{obs} e I_{cal} são, respectivamente, as intensidades observadas e calculadas no h -ésimo ponto, obtidas a partir dos resultados das medidas de DRX.

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_h (I_{obs,h} - I_{cal,h})^2}{\sum_h (I_{obs,h})^2}} \quad (3.2)$$

O parâmetro R_{Bragg} indica a qualidade do modelo em termos cristalográficos da célula unitária, veracidade do grupo espacial, parâmetros de rede, posições dos átomos na célula unitária e o número de ocupação nos sítios correspondentes. Pode ser expresso pela equação 3.3.

$$R_{Bragg} = \frac{\sum_h |I_{obs,h} - I_{cal,h}|}{\sum_h I_{obs,h}} \quad (3.3)$$

Por outro lado, χ^2 define a qualidade do refinamento. É o parâmetro ponderado que indica o quanto o refinamento está sendo bem sucedido. É representado pela equação 3.4, sendo R_{exp} um parâmetro que indica o valor estatisticamente esperado dado pela equação 3.5.

$$\chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (3.4)$$

onde

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{N-P+C}{\sum_h (I_{obs,h})^2}} \quad (3.5)$$

Na equação 3.5, N representa o número de observações independentes, P o número de parâmetros envolvidos e C o número de equações que restringem o refinamento.

Os valores de R_{Bragg} e χ^2 devem estar próximos de 1 no final do refinamento, para indicar a boa qualidade do refinamento⁷².

3.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica micro-analítica que consegue obter imagens que permitem analisar detalhadamente a mudança morfológica da microestrutura, por meio de uma análise detalhada do crescimento dos grãos. O equipamento é constituído por uma coluna de alto vácuo e uma câmara de alto ou baixo vácuo, onde a amostra fica posicionada. Uma fonte de elétrons faz a interação com a superfície da amostra. Quando o feixe de elétrons choca com a superfície da amostra, ocorre uma geração de vários sinais diferentes que são coletados por um detector e faz a conversão dos sinais em uma imagem proporcionando informações sobre a morfologia da amostra analisada.

Para a análise da microestrutura, as amostras em forma de cerâmicas foram previamente submetidas a um processo de polimento com lixa d'água de baixa granulação e pó de alumina (1 μm). Posteriormente, as cerâmicas foram recobertas com ouro em uma câmara de deposição. As propriedades morfológicas das cerâmicas deste trabalho foram investigadas utilizando um microscópio eletrônico de varredura Zeiss Evo LS-15 microscope. As cerâmicas da família dos Aurivillius têm por característica apresentar a formação de grãos

bem definidos^{11, 47, 73, 74, 75}. A avaliação da morfologia (MEV) e espectrometria de dispersão de energia (EDS) das cerâmicas, foram realizadas por meio de micrografias obtidas por um microscópio eletrônico EVO LS15 da marca Carl Zeiss, disponível no Departamento de Física e Química da UNESP – FEIS.

Espectrômetria de Dispersão de Energia (EDS)

As medidas de espectrometria de dispersão de energia (EDS) são utilizadas para determinação qualitativa e quantitativa dos elementos presentes na amostra. A fundamentação para essa medida é que ao incidir um feixe de elétrons na amostra, ela responderá com feixe de comprimentos de onda específicos com energia característica de cada elemento presente na amostra. No momento da interação de um feixe de elétrons com a nuvem eletrônica do átomo, ocorre um fenômeno descrito como retroespalhamento inelástico, induzindo a atração Coulombiana pelo núcleo. Esse efeito é maior na medida em que o número atômico dos elementos presentes na amostra é mais elevado⁷⁶. Para realização das medidas de EDS foi utilizado o mesmo microscópio eletrônico de varredura usado para o MEV. As medidas foram realizadas ao término das medidas de MEV, na mesma área de análise.

3.3.3 Espectroscopia Raman

O estudo por espectroscopia Raman/vibracional é um método útil para estudar mudanças ou evoluções microestruturais em materiais submetidos a diferentes tratamentos térmicos ou com influências de diferentes concentrações de dopantes, sendo o último a proposta deste trabalho. Na interação da radiação eletromagnética com a matéria, podem ocorrer dois fenômenos, absorção ou espalhamento dessa radiação. No caso do espalhamento pode ser elástico ou inelástico. As medidas por espectroscopia Raman baseiam-se no estudo do espalhamento inelástico nesta interação radiação/matéria. Ao incidir a radiação eletromagnética no material as moléculas (ou átomos) serão excitadas, e uma pequena fração de fótons é espalhada em uma frequência menor (ou maior) em relação à frequência dos fótons incidentes. 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.

Quando as moléculas sofrem alterações em sua polarizabilidade molecular à medida que vibram, o espectro Raman poderá ser observado. Essa alteração da polarizabilidade da

molécula é a contração e alongamento alternados da densidade eletrônica, proporcionando a modulação da radiação eletromagnética espalhada na frequência de vibração. Será possível então medir a radiação incidente, a soma das radiações, bem como a diferença das frequências em relação à frequência vibracional molecular^{77, 78, 79}. Os materiais ferroelétricos têm sido amplamente investigados pela técnica de espectroscopia Raman, com objetivo de verificar as vibrações características das ligações atômicas envolvidas na ferroeletricidade, pela identificação de bandas associadas.

Os modos Raman observados nas cerâmicas com estruturas tipo Aurivillius são mais comumente vacâncias e ligações do octaedro BO_6 . As diferenças entre as posições dos modos Raman observados na literatura podem ser justificadas por diversos fatores, tais como, o nível de organização estrutural, a magnitude de interação entre as forças dos íons, método de preparação, condições de síntese e o tamanho do grão^{80, 81, 82, 83, 84, 85, 86}. As medidas de espectroscopia Raman foram realizadas no equipamento Microscópio confocal Raman BX51-Voyage™, Microscópio Nikon® Eclipse 80i, 150 mW para 785 nm de excitação laser. Faixa espectral 100-2510 cm^{-1} com resolução de 3,0 cm^{-1} . Equipamento instalado no Departamento de Física e Química da UNESP – FEIS. As medidas foram realizadas em amostras na forma de cerâmicas polidas e limpas em ultrassom com álcool isopropílico.

3.3.4 Cálculo de densidade

A quantificação da densidade das cerâmicas possibilita associar às possíveis vacâncias desses materiais, o que poderá ajudar a discutir o processo de condução nas medidas de ferroeletricidade. O cálculo das densidades das amostras foi realizado buscando encontrar o quanto as amostras são compactas, fator que poderá influenciar no crescimento dos grãos e nas propriedades físicas das mesmas.

Para determinação da densidade (ρ), utilizou-se o método de Arquimedes, o qual consiste em medir a massa das amostras a seco e molhada em uma balança analítica de precisão. No cálculo da densidade na massa molhada, a densidade da água é considerada, levando em conta a temperatura instantânea da água.

Neste trabalho, utilizou-se uma balança analítica marca Shimatzu AYU220, com precisão de 0.0001 gramas. A amostra foi pesada a seco, cuja massa é chamada de m_1 e, em seguida, a amostra foi pesada novamente dentro de um recipiente com água. Essa massa é chamado de m_2 ⁶¹. A densidade da amostra por Arquimedes é então obtida pela equação:

$$\rho_{amostra} = \frac{m_1}{m_1 - m_2} \rho_{\acute{a}gua} \quad (3.7)$$

A densidade da água ($\rho_{\acute{a}gua}$) é obtida a partir de uma tabela de acordo com a temperatura atual.

3.3.5 Caracterização ferroelétrica

A caracterização de ferroeletricidade de um material pode ser determinada com a variação da polarização em função de um campo elétrico alternado aplicado. A curva característica de P - E foi apresentada na Figura 3. O diagrama experimental utilizado para realizar esse tipo de caracterização é composto por um circuito Sawyer-Tower, que possui uma conexão de resistores com a função de proteger as medidas realizadas em um osciloscópio Agilent DSO-X 2004A. A tensão é aplicada mediante um gerador de funções Agilent 33210A e logo amplificada com um amplificador Trek E610. A amostra fica imersa em óleo mineral que serve como meio isolante, evitando a fuga de corrente pelas bordas da amostra devido às altas tensões aplicadas.

3.3.6 Caracterização dielétrica

Muitas das aplicações dos materiais ferroelétricos dependem das propriedades dielétricas, que são quantificadas com parâmetros tais como permissividade dielétrica (ϵ) e perdas dielétricas ($\tan\delta$). O comportamento desses parâmetros em função de fatores externos (temperatura, campo elétricos, etc.) é de grande importância para compreender os mecanismos de polarização intrínsecos nesses sistemas. A medida de permissividade dielétrica é realizada a partir das medições da capacitância diante de um campo elétrico aplicado de corrente alternada. Por ser fortemente dependente da frequência, essa medida é realizada em uma ampla faixa, desde regiões de baixas frequências (Hz) até altas frequências (MHz).

De modo a investigar as propriedades dielétricas, eletrodos de prata foram aplicados sobre as faces opostas das amostras, e foram submetidas a tratamento térmico de 590 °C para fixar a prata na superfície da amostra. As medições dielétricas foram realizadas usando uma ponte LCR HIOKI 3532-50 HiTESTER, variando a frequência no intervalo de 100 Hz a 1

MHz e temperatura variando no intervalo de 25-550 °C. Todas amostras foram preparadas em formato de pastilhas cilíndricas, logo, podendo considerá-las como capacitores de placas planas e paralelas¹⁴. Assim, a capacitância pode ser definida de acordo com a equação 3.8 como:

$$C = \frac{\varepsilon_r \cdot \varepsilon_0 A}{d} \quad (3.8)$$

Sendo A e d a área da amostra e a distância entre os eletrodos (altura da amostra) respectivamente, ε_r e ε_0 são a permissividade relativa e do vácuo respectivamente. Portanto, pode-se obter ε' e ε'' se consideramos a amostra como um circuito RC paralelo, no qual se mede a admitância complexa, dada por:

$$Y = G + iB \quad (3.9)$$

onde, G e a condutância e B a susceptância. As partes real e imaginária da permissividade podem então ser escritas na forma:

$$\varepsilon' = \frac{Bd}{\omega A \varepsilon_0} \quad (3.10)$$

e

$$\varepsilon'' = \frac{Gd}{\omega A \varepsilon_0} \quad (3.11)$$

Como as dimensões da amostra (A e d) são conhecidas, efetuam-se os cálculos e se obtêm os valores de ε' e ε'' , tanto em função da frequência quanto em função da temperatura¹⁴.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo será dividido em quatro partes, sendo elas compostas pelos resultados dos sistemas bicamadas SLBN, SLBT, o sistema tri-camadas BLT e o sistema BLBN com comportamento relaxor. Para cada um dos sistemas serão apresentados os resultados das caracterizações estruturais, microestruturais, ferroelétricas e dielétricas, discutindo-os considerando os efeitos da dopagem com La^{3+} no sítio **A**.

Utilizando os conceitos apresentados por Pauling, no decorrer da discussão dos resultados do trabalho, será apresentada uma discussão sobre a ocupação do sítio **A** pelo dopante La^{3+} . A tabela 6 apresenta os raios iônicos dos elementos utilizados na sintetização das cerâmicas bem como os resultados obtidos para o fator de tolerância segundo Goldschmidt. Os resultados do fator de tolerância para todos os sistemas apontaram valores no intervalo $0.85 < t < 1.00$, resultados que amparam o estudo dos materiais como materiais ferroelétricos laminares de bismuto, pois, estão no intervalo descrito na literatura já apresentado no tópico de revisão bibliográfica.

Tabela 6: Valores dos raios dos íons constituintes dos sistemas estudados e valor do fator de tolerância, obtido pela equação (2.4)

Íon	Raio (Å)	Nº Coordenação	Sistema	Fator de tolerância
Ba^{2+}	1.61	12	SBN	0.9844
Sr^{2+}	1.44	12		
Bi^{3+}	1.06	12	SBT	0.9844
La^{3+}	1.36	12		
Nb^{5+}	0.64	6	BiT	0.8654
Ta^{5+}	0.64	6		
Ti^{4+}	0.61	6	BBN	0.9497

Fonte: Shannon (1976), adaptado pelo autor⁸⁷.

Analisando as definições de Pauling, no que se refere ao tipo de ligações para formar a estrutura, não se esperam diferenças em função do tipo de elementos que ocuparam o sítio **A** das estruturas $\text{A}_{m-1}\text{Bi}_2\text{B}_m\text{O}_{3m+3}$, já que são cátions bi- ou trivalentes.

Verificando as estruturas com relação à primeira regra de Pauling, que está associada com a estabilidade da rede cristalina, espera-se um ordenamento na ocupação preferencial dos íons nas células unitárias. Assim, íons com maior raio iônico apresentam uma maior possibilidade de ocupação do sítio **A** da estrutura e íons com menor raio ocuparão o sítio **B**.

4.1 Sistema SLBN – Bi-camadas

As cerâmicas de $Sr_{1-\frac{3x}{2}}La_xBi_2Nb_2O_9$ (SLBN) compõem o grupo dos materiais ferroelétricos e estão na família dos Aurivillius bicamadas. Diante da busca por melhorar as propriedades dielétricas e ferroelétricas, será estudado o comportamento desse material considerando a inserção do La^{3+} no sítio *A*.

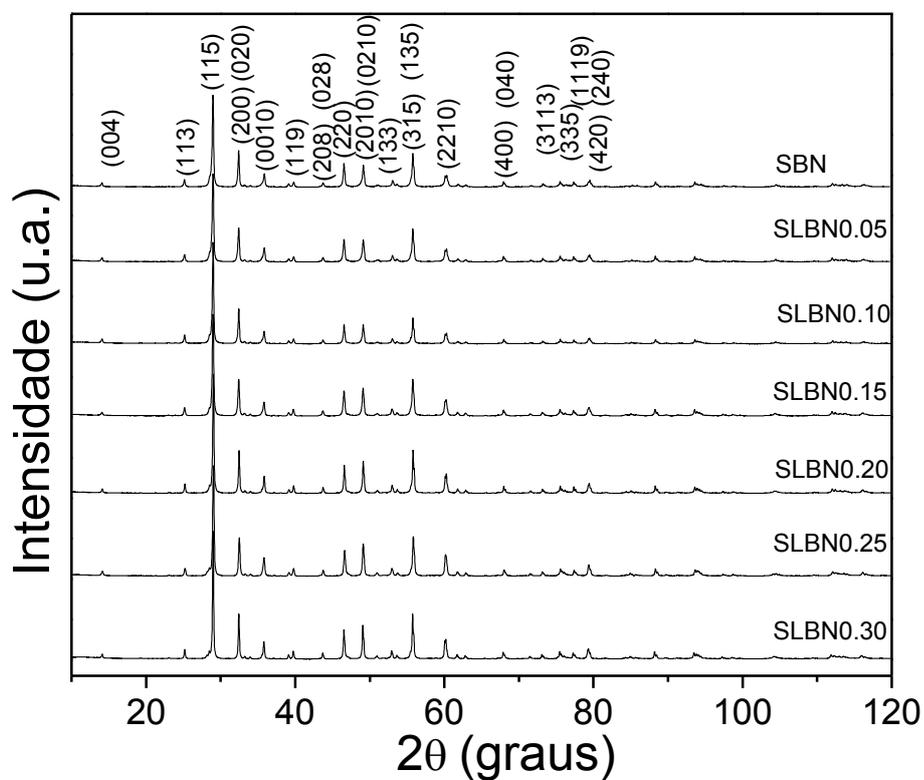
4.1.1 Propriedades estruturais

Difração de raios-x

Objetivando encontrar os efeitos da incorporação do íon de lantânio (La^{3+}) no sítio *A* da estrutura do SLBN, medidas de difração de raios-x foram realizadas nas amostras calcinadas, para identificação inicial das fases desejadas e, posteriormente, nas amostras sinterizadas. As medidas foram feitas em todas as concentrações estudadas (SBN, SLBN0.05, SLBN0.10, SLBN0.15, SLBN0.20, SLBN0.25 e SLBN0.30). Com intuito de facilitar a visualização dos resultados obtidos por DRX para as diferentes concentrações das cerâmicas SLBN, os picos principais da fase pura (SBN) foram indexados, de acordo com a ficha cristalográfica ICSD-088476, conforme mostra a Figura 17. Os resultados confirmam a formação de uma estrutura monofásica com camadas de perovskitas intercaladas entre as camadas de bismuto para todos os casos (estrutura ortorrômbica com grupo espacial $A2_1am$, característica do $SrBi_2Nb_2O_9$), sem a presença de fases secundárias. Foi identificado o pico de maior intensidade com os índices de Miller (*hkl*) de (115), sendo sua posição e intensidade relacionadas principalmente ao íon de Bi e ao íon que ocupa o sítio *B* da estrutura $ABi_2B_2O_9$.

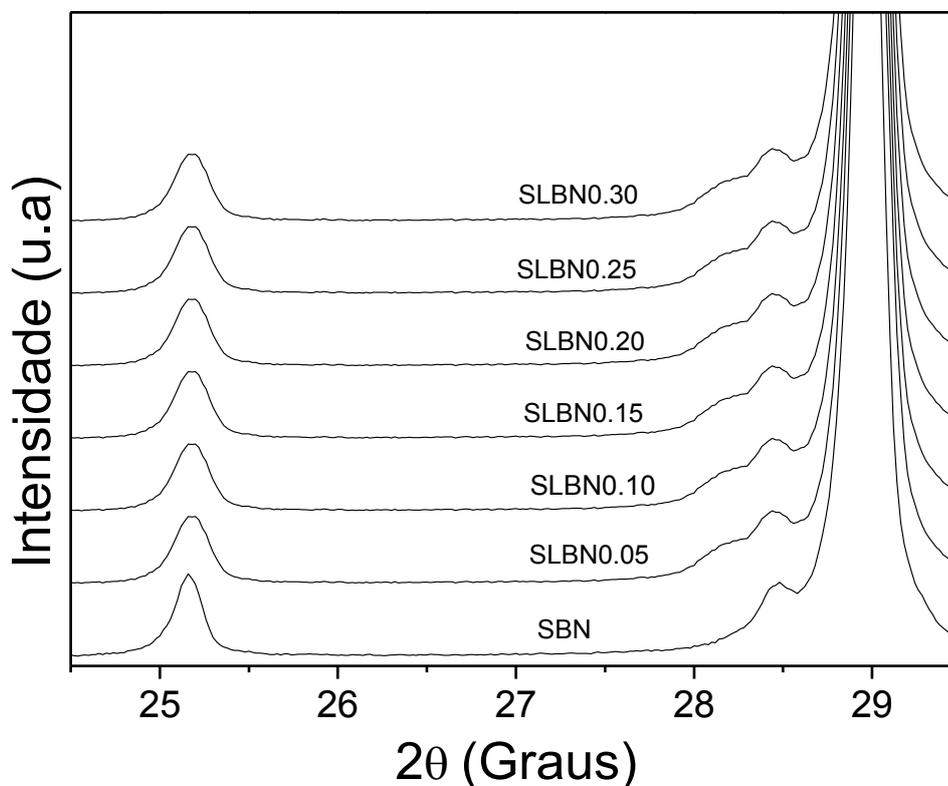
Na figura 17, pode-se observar que não houve mudanças significativas nos difratogramas de DRX das cerâmicas SLBN quando comparadas com a amostra de SBN pura, confirmando que o La^{3+} foi completamente incorporado na estrutura do SBN, confirmando a solubilidade do La^{3+} no SBN.

Figura 17: Padrões de difração de raios-x das cerâmicas de SBN pura e dopadas com La^{3+} (SLBN)



Buscando melhorar a visualização dos picos de difração, a Figura 18 apresenta uma ampliação dos difratogramas obtidos na Figura 18, no intervalo entre $2\theta = 24.5^\circ$ e $2\theta = 29.5^\circ$. Nesse intervalo, com o aumento da concentração de lantânio, observa-se que ocorre um alargamento do pico em torno de $2\theta = 25^\circ$, bem como uma separação do pico em $2\theta = 28.5^\circ$, sendo isto indicativo do aumento do grau de ortorrombicidade da estrutura.

Figura 18: Ampliação da região angular de $2\theta = 24.5^\circ$ a $2\theta = 29.5^\circ$ dos difratogramas das cerâmicas de SBN pura e dopadas com La^{3+} (SLBN).

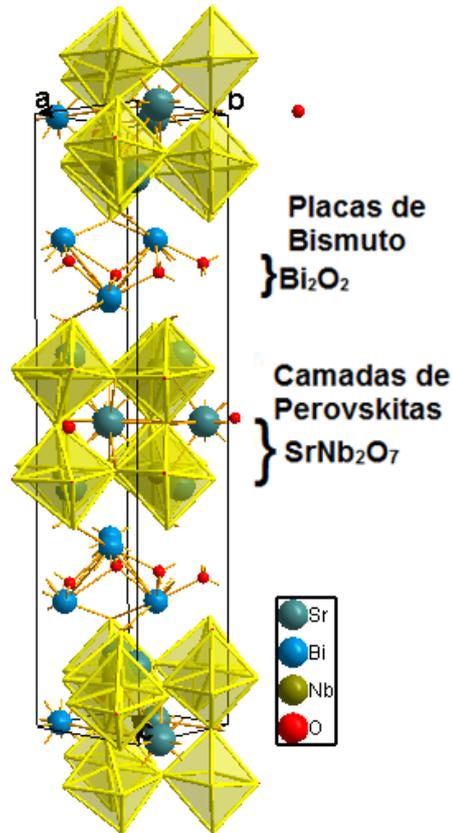


Refinamento estrutural (Análise de Reitveld)

No intuito de obter mais detalhes sobre características estruturais, foi realizado o refinamento da estrutura, a partir das medidas experimentais de DRX para todas as composições estudadas. Para tanto, foi utilizado o método de Reitveld, com auxílio do programa GSAS⁶⁸. As referências teóricas utilizadas no refinamento foram obtidas considerando o sistema SLBN com simetria ortorrômbica e grupo espacial $A2_1am$, obtidos da base de dados *Inorganic Crystal Structure Database* – ICSD, tomando como referência a ficha cristalográfica ICSD 088476.

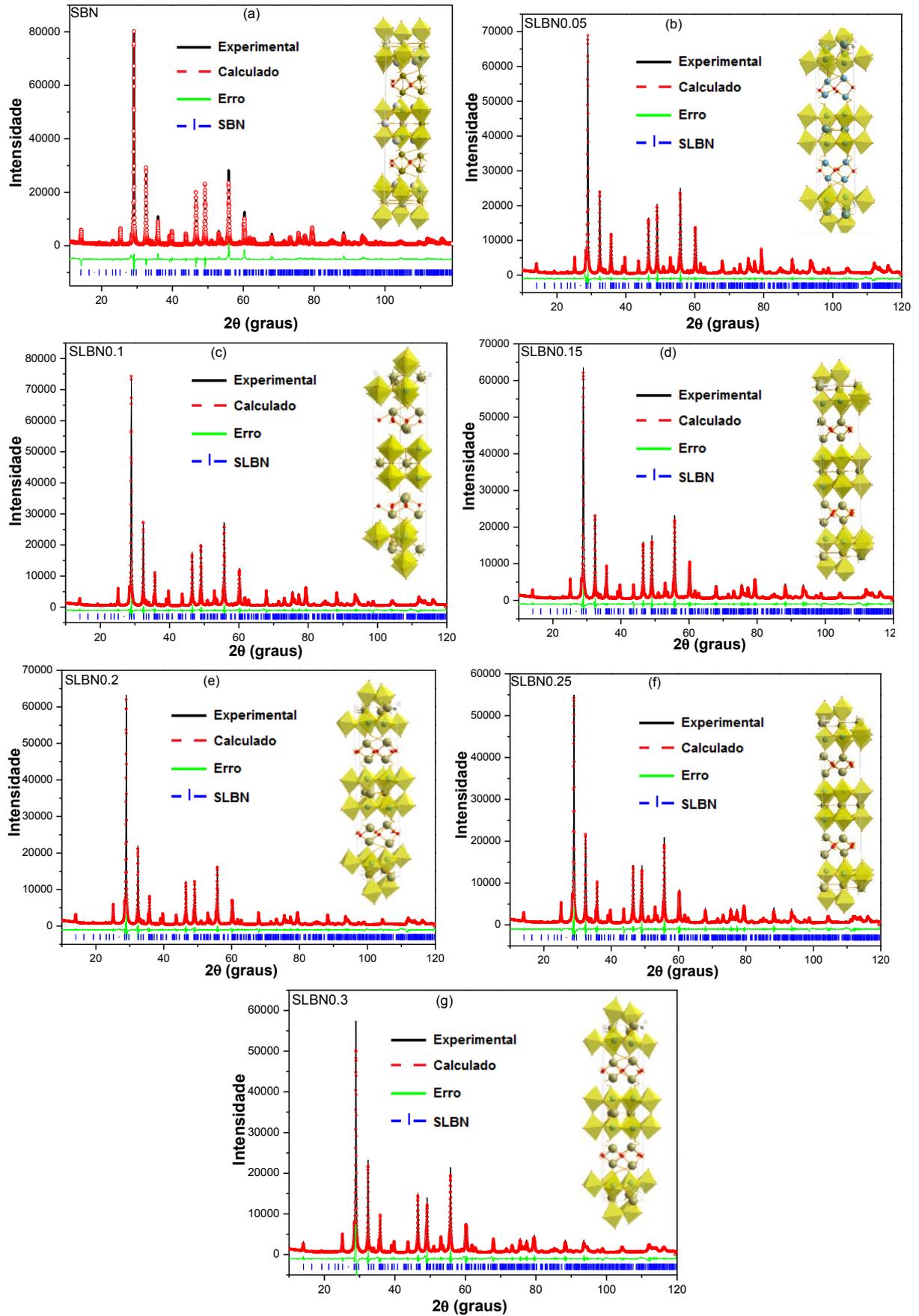
A Figura 19 mostra a disposição dos blocos de perovskitas e as camadas de bismuto, mostrando o arranjo estrutural do sistema SBN puro, que foi gerada utilizando a versão gratuita do programa Diamond 3.2 a partir do arquivo CIF do refinamento estrutural. É possível confirmar, portanto, as características bicamadas para o sistema SBN obtido, conforme reportado na literatura, com blocos duplos de perovskitas intercaladas entre as camadas de bismuto.

Figura 19: Arranjo estrutural sistema SBN puro, obtido do refinamento.



Os resultados obtidos do refinamento são mostrados na Figura 20 para todas as composições analisadas: (a) SBN, (b) SLBN0.05, (c) SLBN0.10, (d) SLBN0.15, (e) SLBN0.20, (f) SLBN0.25 e (g) SLBN0.30. Todos os resultados dos refinamentos apresentados na figura 20 obedecem à seguinte notação: linha contínua de cor preto são os dados experimentais, na linha pontilhada de cor vermelho são apresentados os dados teóricos (calculado) e linha de cor verde abaixo é a diferença (erro) do ajuste. As barras verticais em cor azul representam os picos de difração de Bragg. A visualização estrutural para cada caso, reproduzida com auxílio do programa Diamond 3.2, também, é mostrada na Figura 20.

Figura 20: Refinamento de DRX pelo método de Reitveld para o sistema (a) SBN puro, (b) SLBN0.05, (c) SLBN0.10, (d) SLBN0.15, (e) SLBN0.20, (f) SLBN0.25 e (g) SLBN0.30.



Os resultados dos refinamentos estruturais por Reitveld, apresentados na Tabela 7, confirmam a tendência do aumento da desordem estrutural com a substituição do íon que ocupa o sítio *A* da estrutura (Sr^{2+}) por outro íon de raio iônico diferente (La^{3+}). Pode-se observar que com o aumento da concentração de lantânio ocorre a redução dos valores dos parâmetros de rede (*a* e *c*), bem como da tetragonalidade. Desta forma, observa-se uma diminuição linear do volume da célula unitária. A redução de valores dos parâmetros da célula unitária com o aumento da concentração de lantânio pode estar relacionada ao fato do raio iônico do íon lantânio (1.36 Å, para NC=12) ser menor que o raio iônico do estrôncio (1.44 Å). Com o aumento da concentração de lantânio ocupando o sítio *A*, sendo este um íon de menor tamanho, os parâmetros de rede tendem a diminuir. Esse aumento da ocupação pode ser confirmado, também, com as projeções de estruturas a partir dos CFIs gerados pelos refinamentos.

A Tabela 7 apresenta ainda os valores obtidos para os parâmetros do refinamento (R_{Bragg} , *Rf*, *Rp* e *Rwp*). Para todos os casos, foram obtidos valores de χ^2 abaixo de 9.0.

Tabela 7: Resultados obtidos dos refinamentos estruturais das medidas de DRX para as amostras de SLBN

Amostra	Parâmetros da Célula			Volume (Å ³)	R_{Bragg}	χ^2	<i>Rf</i>	<i>Rp</i>	<i>Rwp</i>
	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>c/a</i>						
SBN	5.515(7)	25.063(6)	4.54405	762.5362	0.0584	9.15	0.0581	0.0589	0.0806
SLBN0.05	5.513(9)	25.084(8)	4.54938	762.4342	0.0286	7.31	0.2479	0.0559	0.0717
SLBN0.10	5.514(3)	25.049(4)	4.54263	761.372	0.0451	9.85	0.2765	0.0693	0.0867
SLBN0.15	5.511(8)	25.028(5)	4.54090	760.3091	0.0333	6.97	0.2366	0.0568	0.0722
SLBN0.20	5.508(6)	25.013(8)	4.54087	759.7383	0.0301	7.36	0.4109	0.0722	0.0936
SLBN0.25	5.511(1)	24.985(1)	4.53360	758.2472	0.0305	9.19	0.2011	0.0658	0.0861
SLBN0.30	5.511(1)	24.966(0)	4.53013	757.4199	0.0343	8.90	0.2557	0.0639	0.0839

Fonte: Elaboração do próprio autor

Espectroscopia Raman

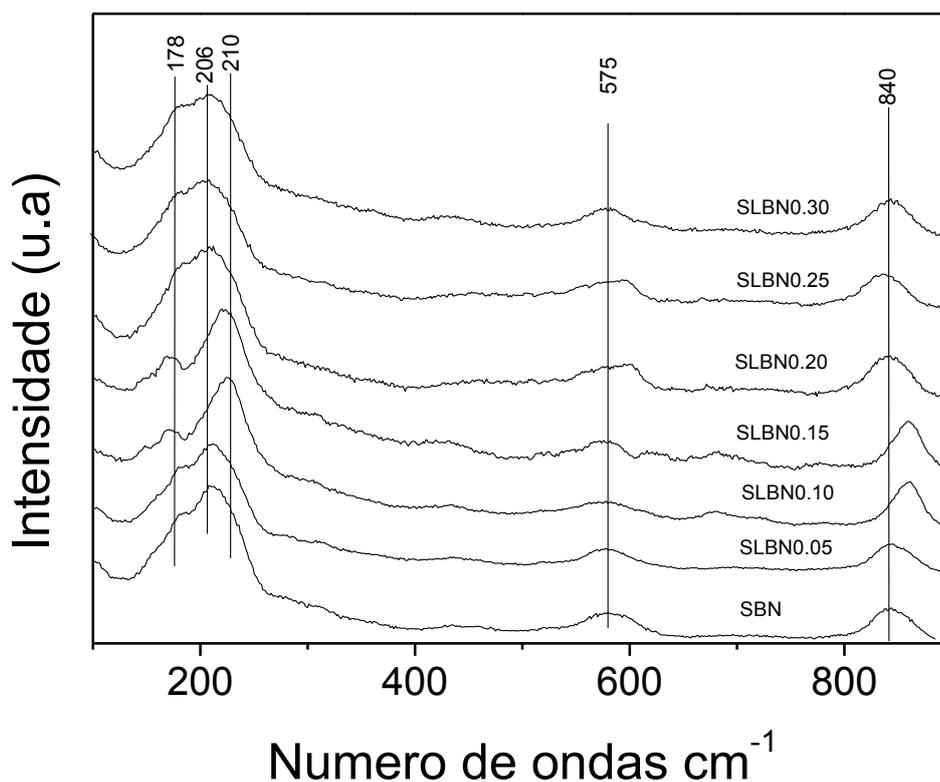
A Figura 21 apresenta os modos vibracionais localizados em 178, 210, 450, 575 e 840 cm^{-1} respectivamente, que estão relacionados com a fase ortorrômbica.

A banda observada na posição 210 cm^{-1} é atribuída às vibrações dos íons que ocupam o sítio *A* da estrutura nas ligações com oxigênio. A banda observada na posição próxima a 575 cm^{-1} está relacionada com uma sub-rede inflexível de deslocamentos de íons positivos e

negativos ligeiramente carregados (nióbio e oxigênio). Os modos localizados nas posições 178 e 210 cm^{-1} são sobrepostos para maiores concentrações de lantânio, podendo ser este efeito atribuído à desordem estrutural com a maior ocupação do sítio *A* do dopante. Um fator que pode cooperar para a sobreposição destas bandas é a presença de La^{3+} nas camadas Bi_2O_2 , contribuindo para a presença de uma possível fase relaxora na estrutura SLBN. A presença do La^{3+} nas camadas Bi_2O_2 pode alterar a polarização espontânea do material, alterando as respostas dielétricas do material ferroelétrico.

Por outro lado, pode-se perceber um alargamento da banda observada em 840 cm^{-1} . Este efeito pode ser atribuído ao aumento do teor de La^{3+} no sítio *A* das amostras SLBN, provocando o estiramento do octaedro NbO_6 no plano *ab*. Esse estiramento pode estar associado às vacâncias provocadas pelo mecanismo de compensação de cargas, quando o íon La^{3+} substitui o íon Sr^{2+} no sítio *A*. De forma geral, o espectro Raman revela uma tendência de deslocamento dos picos das bandas em 206 e 840 cm^{-1} com aumento da concentração de La^{3+} na estrutura do $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$. As diferenças nas intensidades das bandas nos espectros são causadas por falta de homogeneidade das estruturas perovskitas bi-camadas.

Figura 21: Medidas de espectroscopia Raman para as amostras de SBN pura e dopadas com La^{3+} (SLBN).



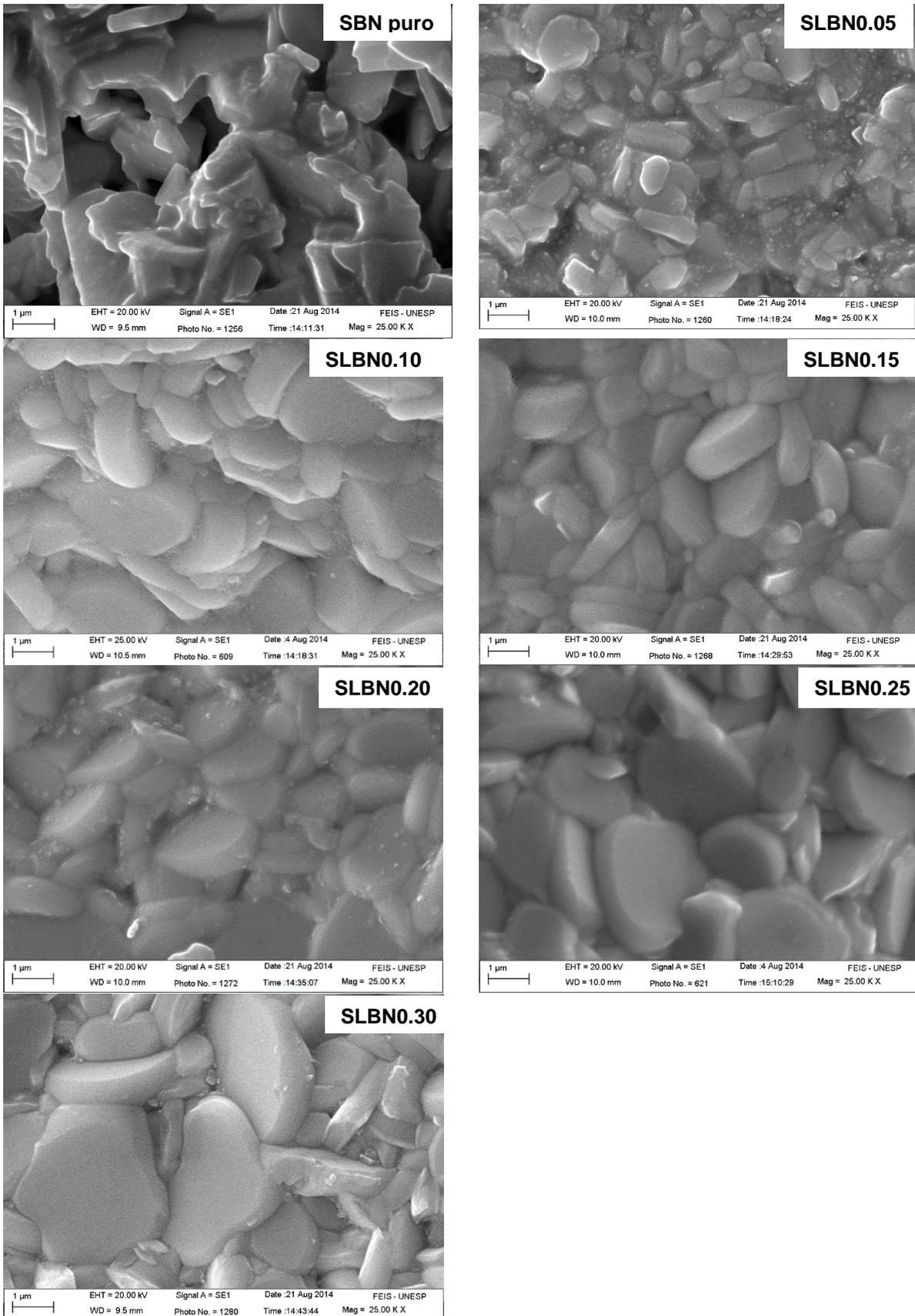
As alterações de estreitamento e/ou alargamento das bandas obtidas no espectro Raman podem estar associadas com os resultados obtidos por difração de raios-x, apresentados na Figura 18, em função da alteração da estrutura pelo dopante La^{3+} . O alargamento das bandas nas regiões entre 170 e 210 cm^{-1} e na posição 840 cm^{-1} observado para todas as composições na Figura 21, pode estar associado a uma alteração do comportamento do material de um ferroelétrico normal, para um possível comportamento relaxor. Para verificar esta hipótese, é necessário recorrer à resposta dielétrica em função da temperatura e frequência, estudo que será realizado na seção 4.1.4.

4.1.2 Propriedades microestruturais

As técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de dispersão de energia (EDS) foram utilizadas para estudar as propriedades morfológicas das cerâmicas de SLBN investigadas. As medidas de MEV foram realizadas para quatro ampliações diferentes: 2000, 7000, 15000 e 25000 vezes. Neste trabalho, os resultados serão apresentados para todas as composições na ampliação de 25000 vezes, sendo esta a resolução que melhor definiu os grãos. Os resultados obtidos do MEV são apresentados na Figura 22.

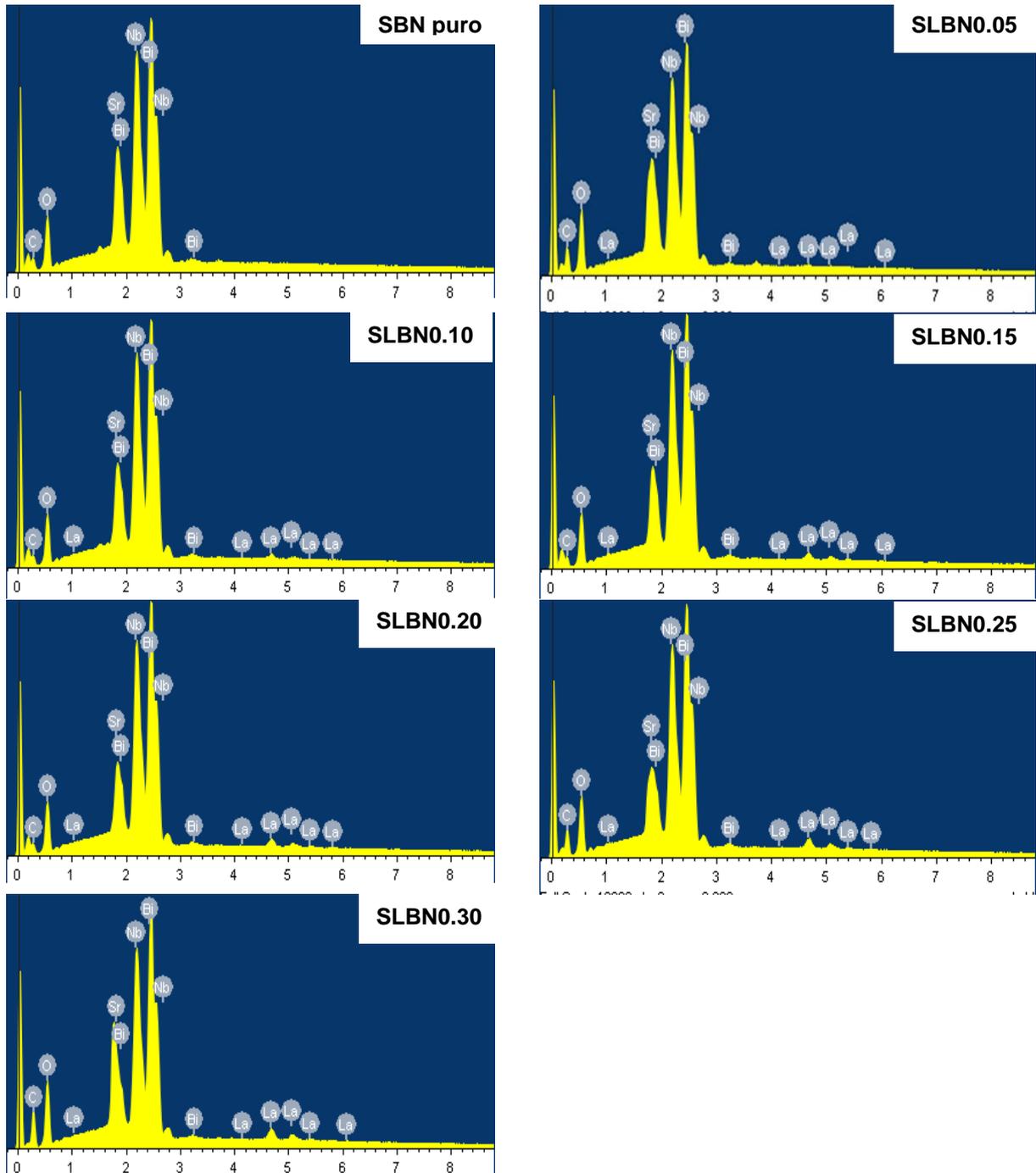
A formação dos grãos é dependente da forma e tempo de sinterização da cerâmica. Os resultados das medidas de MEV para as cerâmicas SLBN revelaram grãos envolvidos em uma fase líquida não muito bem definidos para o sistema puro SBN. Já para as cerâmicas de SLBN dopadas, é possível verificar uma microestrutura homogênea para todos os casos, com grãos lamelares apresentando pequenos poros nas junções entre os grãos. Foi observado um aumento discreto do tamanho médio de grão de 3 a 4 μm com o aumento da concentração de La^{3+} . A variação do tamanho do grão pode ser atribuída à deficiência causada no sítio A pela substituição do Sr^{2+} por La^{3+} , o qual favorece a desordem dos íons durante o processo de sinterização, alterando os tamanhos de grãos. Os grãos lamelares são aqueles em formas de placas planas, retângulos ou elipsoidal, e que de uma forma geral são alongados.

Figura 22: Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura do sistema SBN puro e dopado com La^{3+} (SLBN).



Os resultados das análises de composição, obtidos por EDS, são apresentados na Figura 23. Pode-se observar para cada caso os picos dos elementos constituintes, com a composição esperada para todos os casos. Este resultado é melhor observado na Tabela 8.

Figura 23: Espectrometria de energia dispersiva para o sistema SBN puro e dopado com La^{3+} (SLBN).



Os resultados de EDS apresentados na Tabela 8 representam as porcentagens atômicas de cada íon, correspondente com cada composição. Confirma-se, portanto, o incremento do

La³⁺ na estrutura para cada composição, com a correspondente redução da quantidade de estrôncio, de acordo com o esperado. Uma porcentagem de carbono, não detectada pela DRX foi ainda observada. A partir dos resultados obtidos, as porcentagens relativas ao elemento dopante foram calculadas e os valores se aproximaram aos esperados para todas as composições analisadas.

Tabela 8: Parâmetros obtidos das medidas de EDS para as cerâmicas SLBN

Elemento	% Atômica para os valores de x na estrutura SLBN						
	SBN	SLBN0.05	SLBN 0.10	SLBN 0.15	SLBN 0.20	SLBN 0.25	SLBN 0.30
Sr	3.42	1.22	3.05	2.93	2.58	0.90	0.46
Bi	8.22	5.15	8.89	9.04	9.07	5.72	5.29
Nb	8.07	5.14	8.65	8.66	8.77	5.68	5.21
La	0.00	0.12	0.37	0.56	0.68	0.57	0.66
O	54.11	44.57	56.57	57.29	56.11	43.25	41.96
C	26.19	43.70	22.48	21.54	22.78	43.89	46.43

Fonte: Elaboração do próprio autor

A tabela 9 apresenta os valores das densidades teóricas e experimental das cerâmicas SLBN. Valores de densidade acima de 90 % foram obtidos, exceto para as mais baixas concentrações de lantânio (SBN e SLBN0.05), confirmando a boa qualidade das amostras sinterizadas e em acordo com as micrografias obtidas por MEV. Observa-se na Figura 22 que justamente as composições SBN e SLBN0.05 foram as microestruturas mais porosas. Os dados observados no MEV estão em acordo com os dados da densidade teórica apresentados na carta ICSD 088476.

Tabela 9: Valores das densidades teórica, experimental e relativa das amostras de SLBN

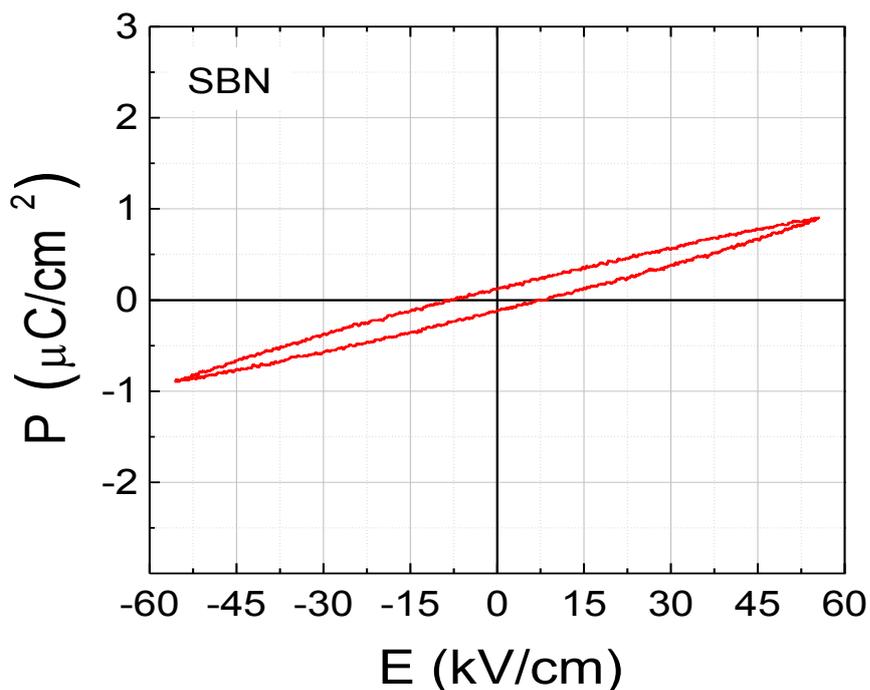
Amostras	Densidade (ρ) g/cm ³		
	Teórica	Arquimedes	Relativa (%)
SBN	7.27527	6.50380	89.40
SLBN0.05	7.29858	6.03101	82.63
SLBN0.10	7.33113	7.08905	96.70
SLBN0.15	7.36378	7.00707	95.16
SLBN0.20	7.39173	7.04202	95.27
SLBN0.25	7.41414	7.01317	94.59
SLBN0.30	7.45932	7.07354	94.83

Fonte: Elaboração do próprio autor

4.1.3 Propriedades ferroelétricas

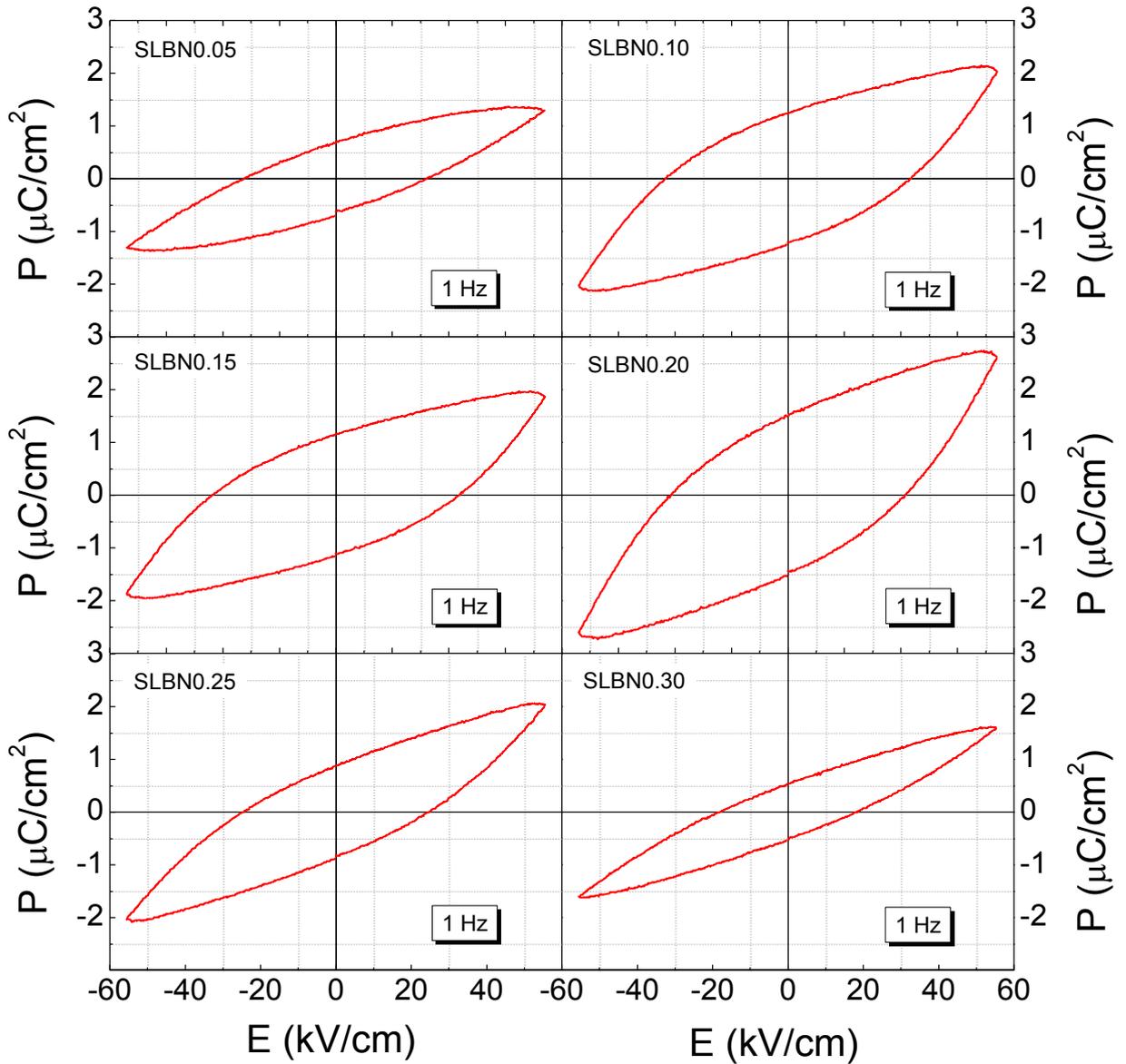
As curvas de histerese ferroelétrica foram obtidas aplicando um campo elétrico máximo de 5.56 kV/cm à temperatura ambiente. A Figura 24 apresenta o resultado obtido para o sistema SBN puro, revelando uma polarização remanescente de $0.34 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

Figura 24: Ciclos de histerese para o sistema SBN puro.



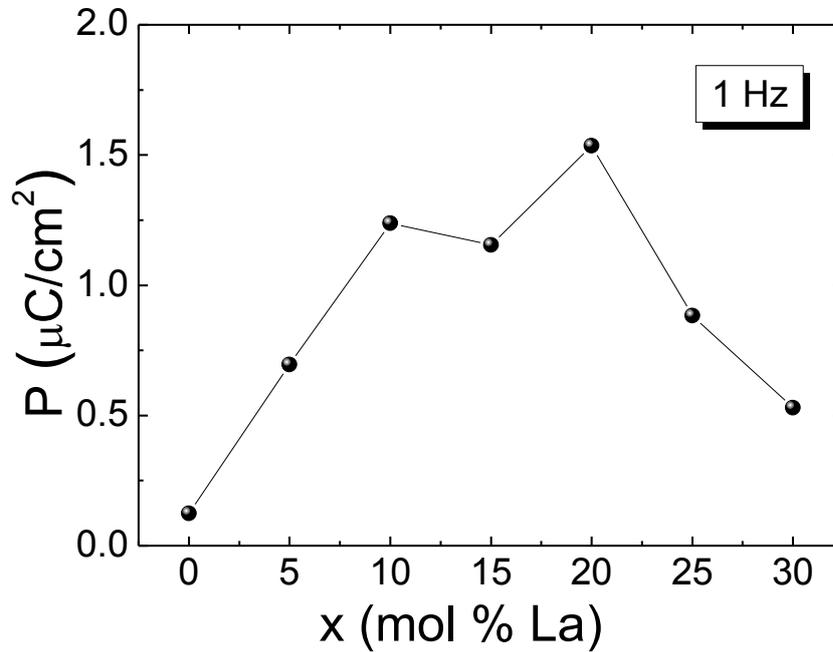
Os resultados obtidos para as composições SLBN são mostrados na Figura 25. Pode-se observar que com a inserção do La^{3+} no sítio A do SBN, os valores da $2P_r$ aumentam até $3.2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ para a composição SLBN0.20 e diminuem para SLBN0.25 e SLBN0.30. Comparando estes resultados com os reportados na literatura, o sistema SLBN estudado revela propriedades ferroelétricas melhoradas em relação ao SBN puro, resultado que pode ser atribuído a uma combinação de vários fatores, tais como, o tamanho uniforme dos grãos, alta densificação, bem como a ausência de fase secundária.

Figura 25: Ciclos de histerese para as amostras de SLBN.



A Figura 26 apresenta os valores para polarização remanescente em função do aumento da concentração de La^{3+} . Pode ser verificado um aumento da P_r até a composição SLBN0.20 e, em seguida, uma redução para maiores concentrações de lantânio.

Figura 26: Evolução da polarização remanescente em função da concentração de lantânio (x) para as amostras estudadas.



A melhora das propriedades de ferroeletricidade do material a partir do início da dopagem com La^{3+} pode ser atribuída ao aumento do tamanho do grão das respectivas cerâmicas. Acredita-se que a redução dos contornos de grãos facilita a mobilidade e reorientação dos domínios ferroelétricos, aumentando, portanto, a polarização macroscópica.

No entanto, a diminuição da polarização remanescente para maiores concentrações de La^{3+} pode ser um indicativo da incorporação do lantânio nas camadas de Bi_2O_2 , alterando o comportamento ferroelétrico da cerâmica, comportando-se como um ferroelétrico com caráter relaxor. De fato, o ciclo de histerese obtido para a composição SLBN0.30 assemelha-se ao comportamento típico de um relaxor, resultado que está em acordo com os resultados obtidos pela espectroscopia Raman.

Considerando que existe uma dependência entre polarização e tamanho de grão, deve-se considerar que as variações observadas entre os tamanhos de grãos atribuídas aos aumentos de dopantes, muitas vezes não são suficientes para induzir mudanças na polarização. Portanto, as pequenas diferenças observadas na P_r podem ter relação com a concentração de dopante e, também, são afetadas por outros defeitos adicionais nas cerâmicas sinterizadas. Como a sinterização é realizada em temperaturas elevadas, pressupõe-se que o aparecimento de vacâncias de oxigênio, típicas para efeitos de compensação das cargas, provoque um aumento

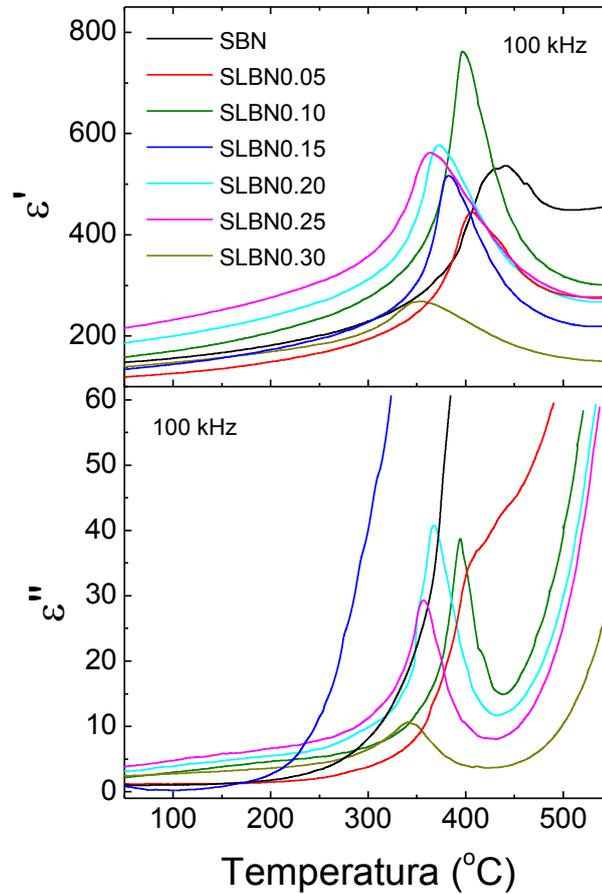
da condutividade, facilitando, portanto, a polarização por cargas espaciais e provocando, assim, um aumento da polarização remanescente. Observa-se que as vacâncias de oxigênio têm baixa mobilidade à temperatura ambiente. E, considerando a anisotropia do material, a diferença observada nos valores de polarização poderia ser devida às pequenas diferenças na superfície das amostras sinterizadas. Resultados semelhantes foram reportados na literatura^{88, 89}.

4.1.4 Propriedades dielétricas

As propriedades dielétricas dos materiais ferroelétricos com estruturas laminares de bismuto deste trabalho, são discutidas a partir dos blocos de perovskitas $(\text{SrNb}_2\text{O}_7)^{2-}$, com um íon dopando o sítio *A* afetando o comportamento dielétrico desses materiais. Os resultados das medidas dielétricas, mostrados na Figura 27, revelam indícios de que a temperatura de Curie decai com o aumento do raio do cátion que ocupa o sítio *A* na estrutura BLSFs.

As propriedades dielétricas das cerâmicas do sistema SLBN foram realizadas nas frequências 100 Hz, 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz e 1 MHz. A Figura 27 apresenta a dependência das componentes real (ϵ') e imaginária (ϵ'') da permissividade dielétrica em função da temperatura, variando de ambiente até 550 °C, para 100 kHz. Os resultados revelam curvas com picos característicos de transição ferroelétrica-paraelétrica, esperados para os materiais ferroelétricos. O valor experimental encontrado da temperatura de transição de fases para a cerâmica $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ pura foi de 431 °C, que está em acordo com trabalhos publicados^{9, 18, 90}. Pode-se ainda observar que a introdução de lantânio provoca um alargamento do pico de permissividade dielétrica em torno de T_C , para as maiores concentrações. Este comportamento pode ser associado à introdução de defeitos nas ligações lantânio-estrôncio de modo a tornar a transição de fases difusa, provocado por uma inomogeneidade composicional.

Figura 27: Dependência com a temperatura da permissividade dielétrica real (ϵ') e imaginária (ϵ''), para a frequência de 100 kHz das composições analisadas.



Na Tabela 10, podem ser observados valores da permissividade dielétrica real e imaginária obtidos à temperatura ambiente, bem como a T_m e perdas dielétricas ($\tan\delta$).

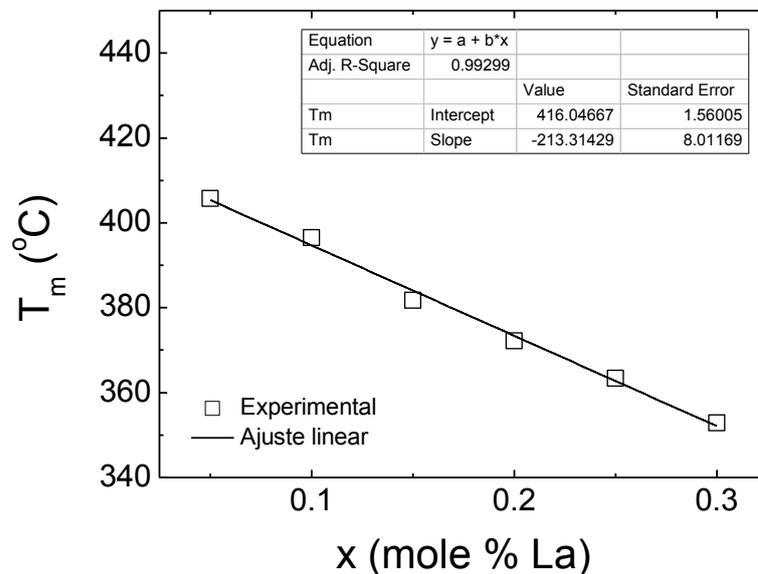
Tabela 10: Valores das permissividades dielétrica real (ϵ') e imaginária (ϵ'') obtidos à temperatura ambiente, temperatura de máxima permissividade dielétrica (T_m) e perdas dielétricas ($\tan\delta$) para as amostras de SLBN

Amostras	$f = 100 \text{ kHz}$			
	ϵ' (T amb.)	ϵ'' (T amb.)	T_m °C	$\tan \delta$
SBN	146	0.76	431	0.005
SLBN0.05	119	3.80	406	0.031
SLBN 0.10	154	2.67	399	0.017
SLBN 0.15	132	1.74	385	0.013
SLBN 0.20	182	2.98	375	0.016
SLBN 0.25	211	3.55	369	0.017
SLBN 0.30	135	2.26	359	0.016

Fonte: Elaboração do próprio autor

Os dados apresentados na tabela 10 indicam pequenos valores para as perdas dielétricas, quando comparados com sistemas clássicos de Aurivillius^{11, 46, 47, 38, 90}, o que torna as amostras estudadas com potencial para aplicações em dispositivos eletrônicos (de microondas, por exemplo). Os resultados mostram que a substituição do Sr²⁺ pelo La³⁺ provoca uma redução da temperatura de transição de fases e, de fato, a T_C diminui com o aumento da concentração de La³⁺. Este efeito pode ser melhor visualizado na Figura 28. Pode-se observar uma redução linear dos valores da temperatura de transição de fases (T_C) ou temperatura de máxima da permissividade (T_m), com o aumento da concentração de lantânio.

Figura 28: Dependência da temperatura de máxima permissividade dielétrica (T_m) em função da concentração de lantânio para 100 kHz.



A redução dos valores da T_m está associada ao aumento da distorção da estrutura com o acréscimo da concentração de lantânio, revelando a alta solubilidade do lantânio na incorporação do sítio A. Fazendo um estudo da correlação entre o aumento de dopante e a redução da T_m com ajuste do coeficiente de correlação entre a concentração de lantânio (x) e a temperatura de máxima permissividade dielétrica (y), encontrou-se o valor do coeficiente de correlação (r^2) próximo de 1, o que comprova a correlação alta entre x mole %La³⁺ e T_m .

A resposta dielétrica foi, também, analisada para diferentes frequências. O resultado é mostrado na Figura 29, para todas as composições estudadas.

É possível notar como a resposta dielétrica torna-se altamente dependente da frequência para as menores concentrações de lantânio, fato que pode estar associado com a

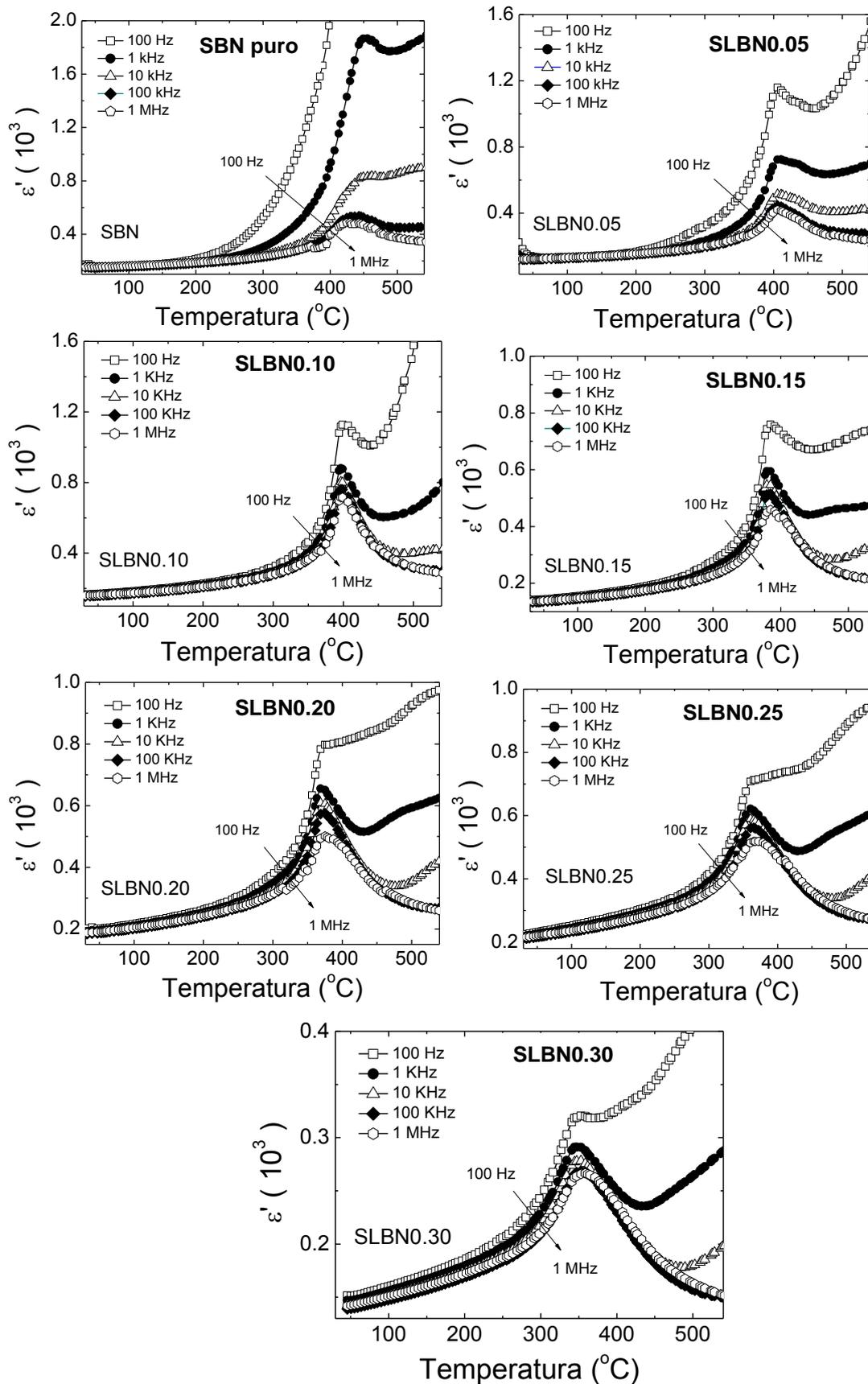
influência da condutividade DC nessas composições. Já para composições SLBN0.10 e SLBN0.15, os resultados mostram curvas típicas de transições de fases ferroelétricas com picos estreitos e não existe dependência de T_m com a frequência. No entanto, os resultados para concentrações superiores de lantânio (composições superiores de SLBN0.20) revelam picos mais alargados, com tendência a uma transição de fases difusa. Uma análise detalhada nas curvas da composição SLBN0.30 revela uma ligeira dependência de T_m com a frequência do campo aplicado. Conforme a frequência aumenta, observa-se um aumento de T_m para as altas temperaturas, comportamento este típico de ferroelétricos relaxores. Este resultado está em concordância com os resultados previamente observados por Raman e medidas ferroelétricas, que revelaram indícios de características relaxoras para a composição SLBN.

Pode-se afirmar, portanto, que a composição SLBN0.30 está próxima à região de fronteira entre sistemas com características ferroelétricas normais e relaxoras. O alargamento de picos de permissividade em frequências específicas sugerem que não existe uma temperatura de transição de fases definida, mostrando um valor médio em torno de uma distribuição de T_m . Este resultado sugere, portanto, que pode existir um limite de solubilidade para o La^{3+} ocupar o sítio A, de modo que para concentrações muito elevadas pode estar sendo inserido nas camadas Bi_2O_2 , promovendo um efeito relaxor.

Em todas as Figuras 29 de (a) até (g), é verificado que o valor do máximo da permissividade dielétrica (ε'_{\max}) diminui com aumento da frequência, como indicado nas figuras pelas setas. A diminuição no valor de ε'_{\max} está relacionada a uma menor resposta dos dipolos elétricos com aumento da frequência.

As medidas apresentadas na Figura 29 ainda mostram que aumentando a temperatura acima de T_m ocorre um aumento da permissividade dielétrica, que se faz evidente para as mais baixas frequências. Este fenômeno pode estar relacionado a processos de condução elétrica DC, possivelmente, nos contornos de grãos^{91, 92, 88}. O mesmo fenômeno foi observado nas medidas da permissividade dielétrica imaginária para baixas frequências.

Figura 29: Componente real da permissividade dielétrica (ϵ') em função da temperatura das composições estudadas para cinco frequências seleccionadas.



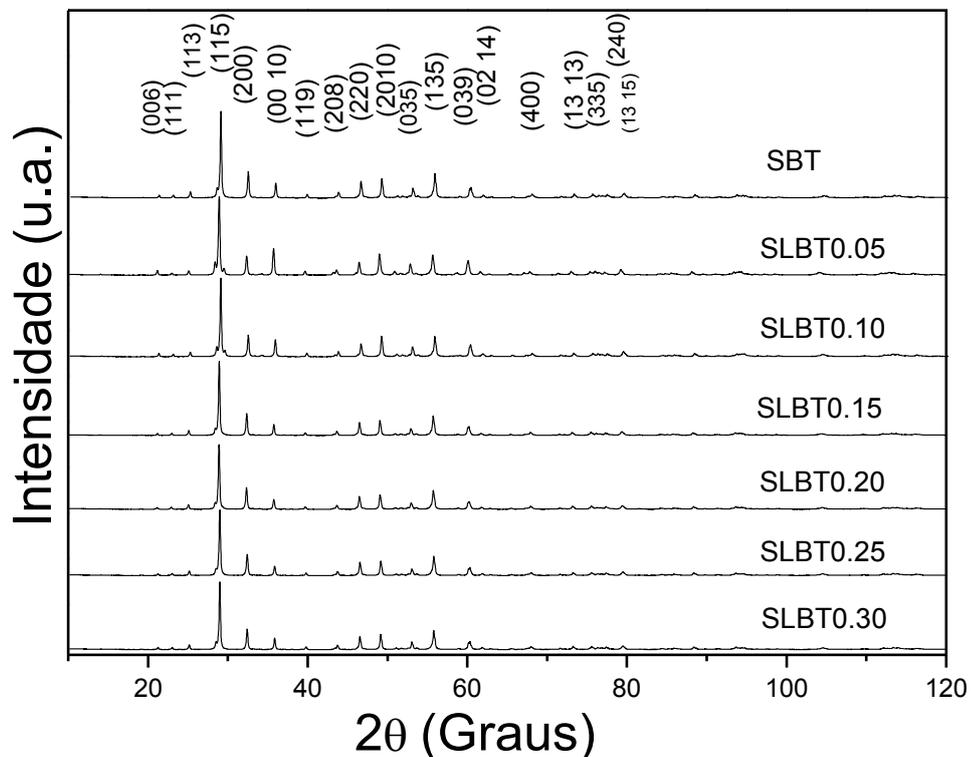
4.2 Sistema SLBT – Bi-camadas

4.2.1 Propriedades estruturais

As medidas de difração de raios-x foram realizadas nas amostras de SLBT ($x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25$ e 0.30) sinterizadas com o objetivo de investigar as propriedades estruturais, bem como verificar os efeitos da incorporação do íon de lantânio no sítio A da estrutura do sistema SLBT. Os padrões de DRX são mostrados na Figura 30 para todas as composições analisadas. Os resultados confirmaram, para todos os casos, a formação da fase ferroelétrica com simetria ortorrômbica e grupo espacial $A2_1am$.

Os picos principais foram indexados de acordo com o padrão de DRX teórico para o sistema SBT puro (ficha cristalográfica ICSD-087722). Não foram identificadas fases secundárias e não houve mudanças significativas nos espectros de raios-x, comparando as amostras dopadas com a amostra pura. Os resultados confirmam, portanto, as características estruturais ferroelétricas típicas de sistemas Aurivillius bicamadas.

Figura 30: Padrões de difração de raios-x das cerâmicas de SBT pura e dopadas com La^{3+} (SLBT).



Refinamento estrutural (Análise de Reitveld)

O refinamento por Reitveld foi também utilizado no estudo das características estruturais do SLBT, com o auxílio da ficha cristalográfica ICSD-087722, para uma estrutura com simetria ortorrômbica e grupo espacial $A2_1am$. Os resultados são mostrados na Figura 31, onde se mostra em todos os resultados dos refinamentos apresentados da figura 31 que obedecem à seguinte notação: linha contínua de cor preto são os dados experimentais, na linha pontilhada de cor vermelho, são apresentados os dados teóricos (calculado) e, na linha de cor verde abaixo, é a diferença (erro) do ajuste. Nas linhas verticais, abaixo da linha de diferença, são representados os picos de difração de Bragg. Ainda, na figura 31, em cada difratograma são apresentadas as estruturas geradas pelos refinamentos (CIFs), cujas figuras foram geradas com auxílio do programa Diamond 3.2.

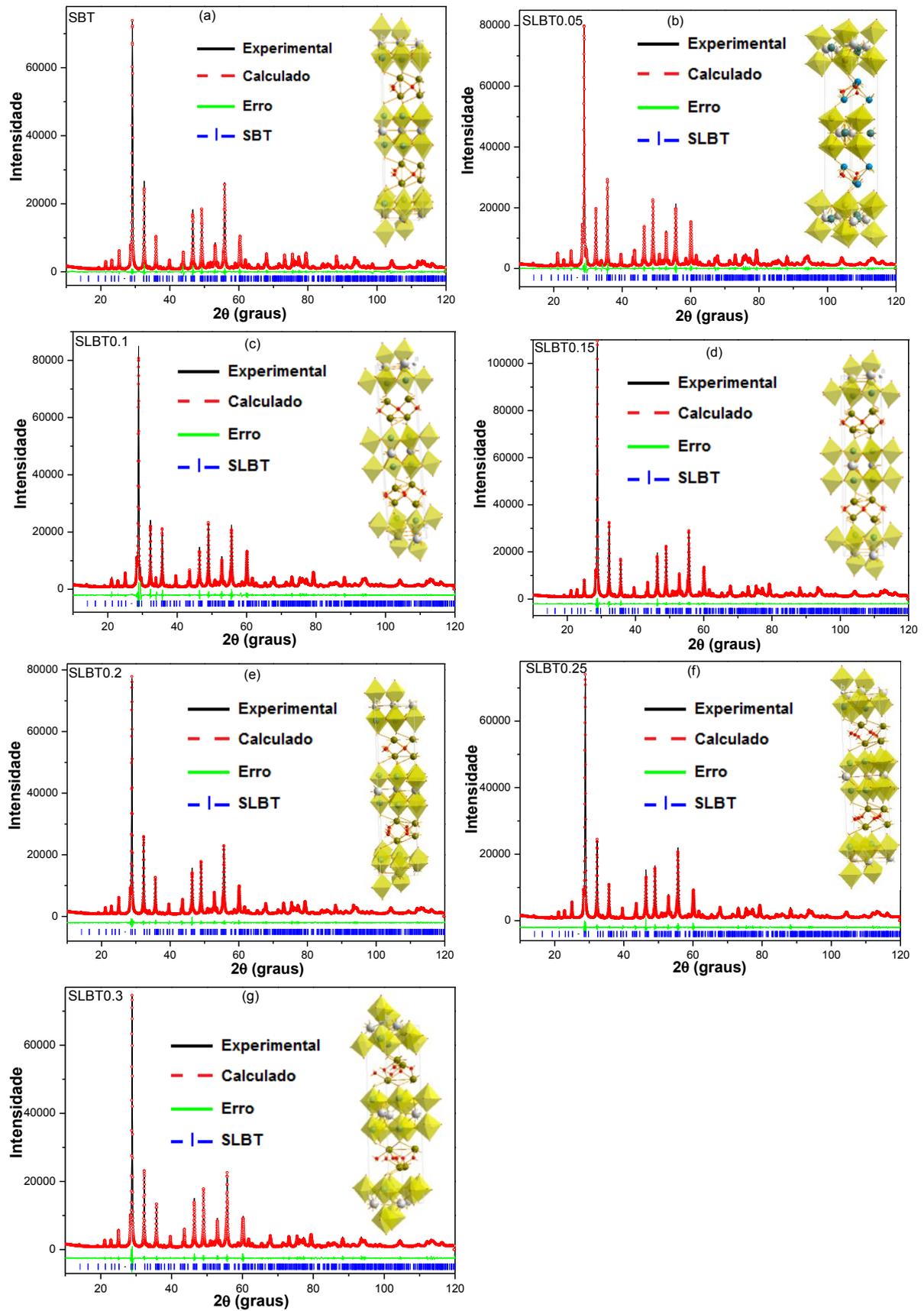
A Tabela 11 apresenta os valores obtidos para os parâmetros de rede a e c , o volume da célula unitária, bem como os valores dos parâmetros dos refinamentos. Os valores baixos obtidos para o coeficiente χ^2 confirmam a precisão dos parâmetros apresentados e a qualidade do refinamento. Observando os valores dos parâmetros de rede e o volume da cela unitária, pode-se verificar que existe uma pequena variação nos parâmetros de rede, com tendência de redução dos mesmos com aumento da dopagem do La^{3+} .

Tabela 11: Resultados obtidos dos refinamentos estruturais das medidas de DRX para as amostras de SLBT

Amostra	Parâmetros da Célula			Volume (\AA^3)	χ^2	Rf	Rp	Rwp
	$a(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	c/a					
SBT_Puro	5.518(7)	25.037(0)	4.5368	762.9835	2.08	0.2066	0.0261	0.0331
SLBT0.05	5.516(2)	25.026(5)	4.5370	762.9905	6.02	0.2828	0.0388	0.0538
SLBT0.10	5.516(9)	25.034(0)	4.5378	762.3826	13.07	0.4606	0.0729	0.0953
SLBT0.15	5.514(6)	25.033(7)	4.5394	762.0390	3.86	0.2700	0.0298	0.0406
SLBT0.20	5.515(7)	25.015(1)	4.5352	762.0933	4.94	0.0999	0.0368	0.0512
SLBT0.25	5.515(1)	24.998(0)	4.5327	761.7093	6.77	0.0996	0.0456	0.0610
SLBT0.30	5.514(5)	25.010(4)	4.5354	761.6337	7.39	0.0994	0.0480	0.0638

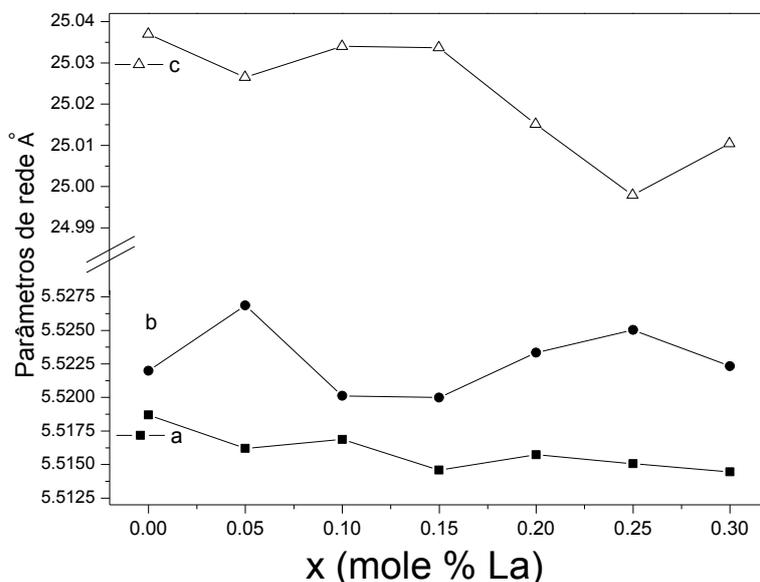
Fonte: Elaboração do próprio autor

Figura 31: Refinamento de DRX pelo método de Reitveld para o sistema (a) SBT puro, (b) SLBT0.05, (c) SLBT0.10, (d) SLBT0.15, (e) SLBT0.20, (f) SLBT0.25 e (g) SLBT0.30.



A Figura 32 apresenta as tendências dos parâmetros de rede dos resultados dos refinamentos dos dados de difração de raios-x obtidos à temperatura ambiente pelo método Reitveld para as amostras SLBT. É possível acompanhar a tendência de redução dos parâmetros de rede, com o aumento do conteúdo de lantânio, e essa redução está associada ao aumento da concentração do dopante La^{3+} , que possui o raio iônico menor que o íon Sr^{2+} .

Figura 32: Variação dos parâmetros de redes em função da concentração de La^{3+} , para o sistema SBT puro e dopado com La^{3+} obtidos do refinamento.

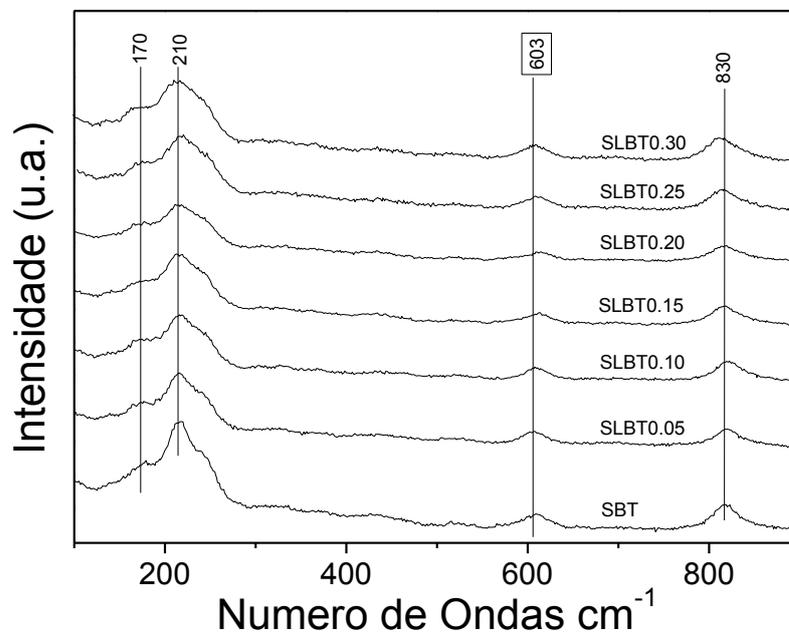


Espectroscopia Raman

O estudo do efeito da inserção de lantânio nas características estruturais do sistema SLBT foi complementado com medidas de espectroscopia Raman. A Figura 33 apresenta os espectros Raman no intervalo de 100 a 1000 cm^{-1} para as cerâmicas de SLBT. Resultados apresentam bandas Raman nas posições 170, 210, 603, e 830 cm^{-1} , evidenciando como a incorporação de um elemento diferente na estrutura do SBT puro pode afetar tanto a posição quanto a largura das bandas. A banda localizada em 170 cm^{-1} é atribuída à vibração do íon Ta^{5+} ao longo da direção z (modo TO A_{1g}). Os picos próximos de 603 e 830 cm^{-1} estão associados com a vibração interna do octaedro TaO_6 . Em particular, os íons de oxigênio contribuem para essas duas bandas serem diferentes, sendo que o íon de oxigênio (O_2) no vértice do TaO_6 dá origem à banda próxima de 600 cm^{-1} , e os íons de oxigênio O_4 e O_5 no plano Ta-O, possibilitam a banda em torno de 830 cm^{-1} . Todas as bandas observadas são características do sistema SBT.

O estudo por espectroscopia Raman é uma possibilidade para explicar o mecanismo de substituição de íons nas estruturas de perovskitas dos sistemas Aurivillius. A incorporação do lantânio (La^{3+}) na estrutura do sistema SBT altera as intensidades das bandas em todas as regiões de comprimentos de onda. Já a largura das bandas, para menores comprimentos de onda, são afetadas com a adição do La^{3+} , mostrando um alargamento das bandas com o incremento do conteúdo de lantânio. Os defeitos no material causados pela diferença de valor dos raios iônicos do La^{3+} e Sr^{2+} e as diferenças de massas dos respectivos íons podem ser os responsáveis pelas alterações observadas.

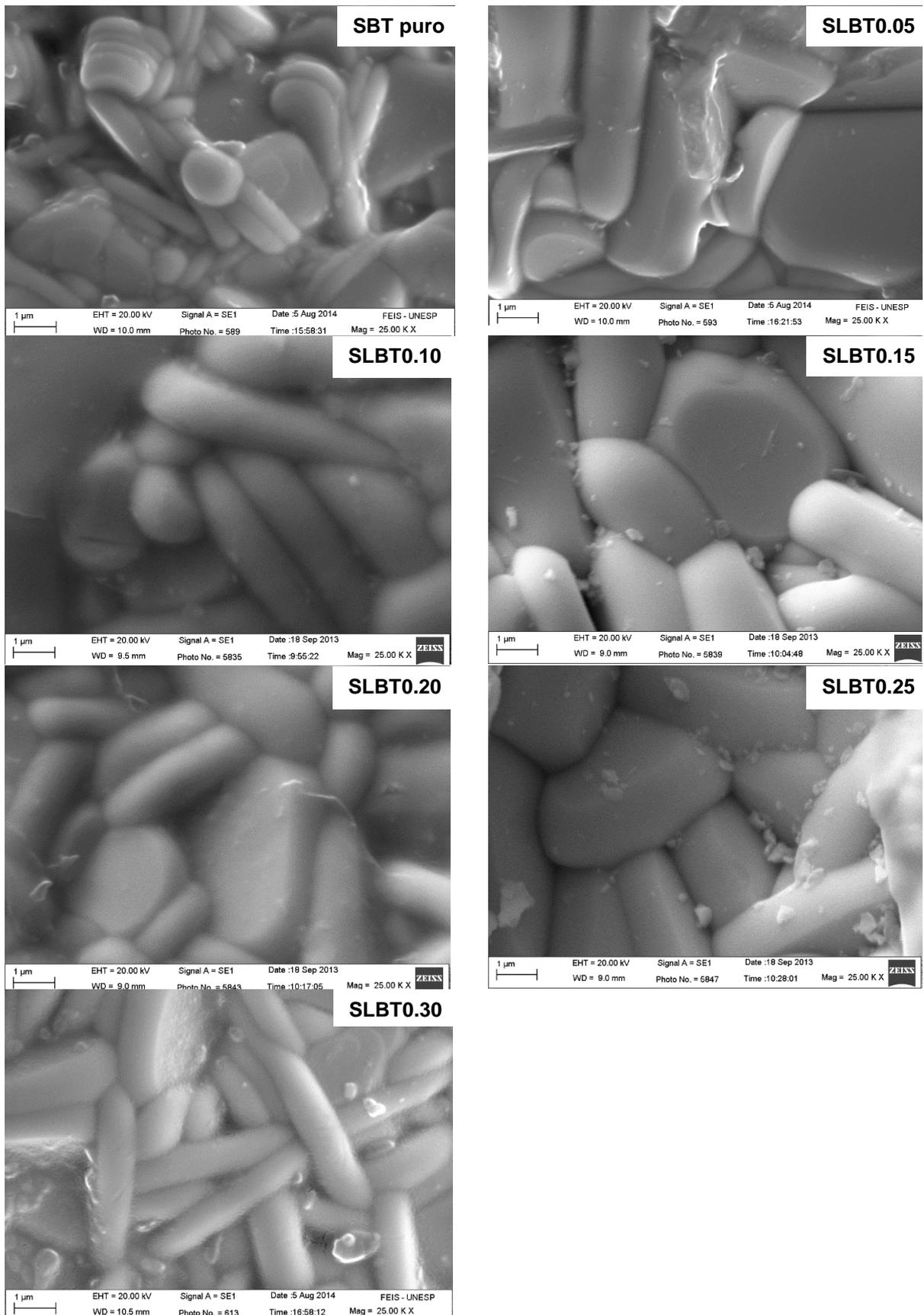
Figura 33: Medidas de espectroscopia Raman para as amostras de SBT pura e dopadas com La^{3+} (SLBT).



4.2.2 Propriedades microestruturais

As microestruturas das cerâmicas SLBT foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de dispersão de energia (EDS). Os resultados das medidas de MEV são apresentados na Figura 34 para todas as composições estudadas, com resolução de 25000 vezes, que foi aquela que melhor definiu os grãos. Podem ser observados, para todas as figuras, grãos bem definidos e uma tendência a aumentar o tamanho do grão médio com o aumento da concentração de La^{3+} .

Figura 34: Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura do sistema SBT puro e dopado com La^{3+} (SLBT).



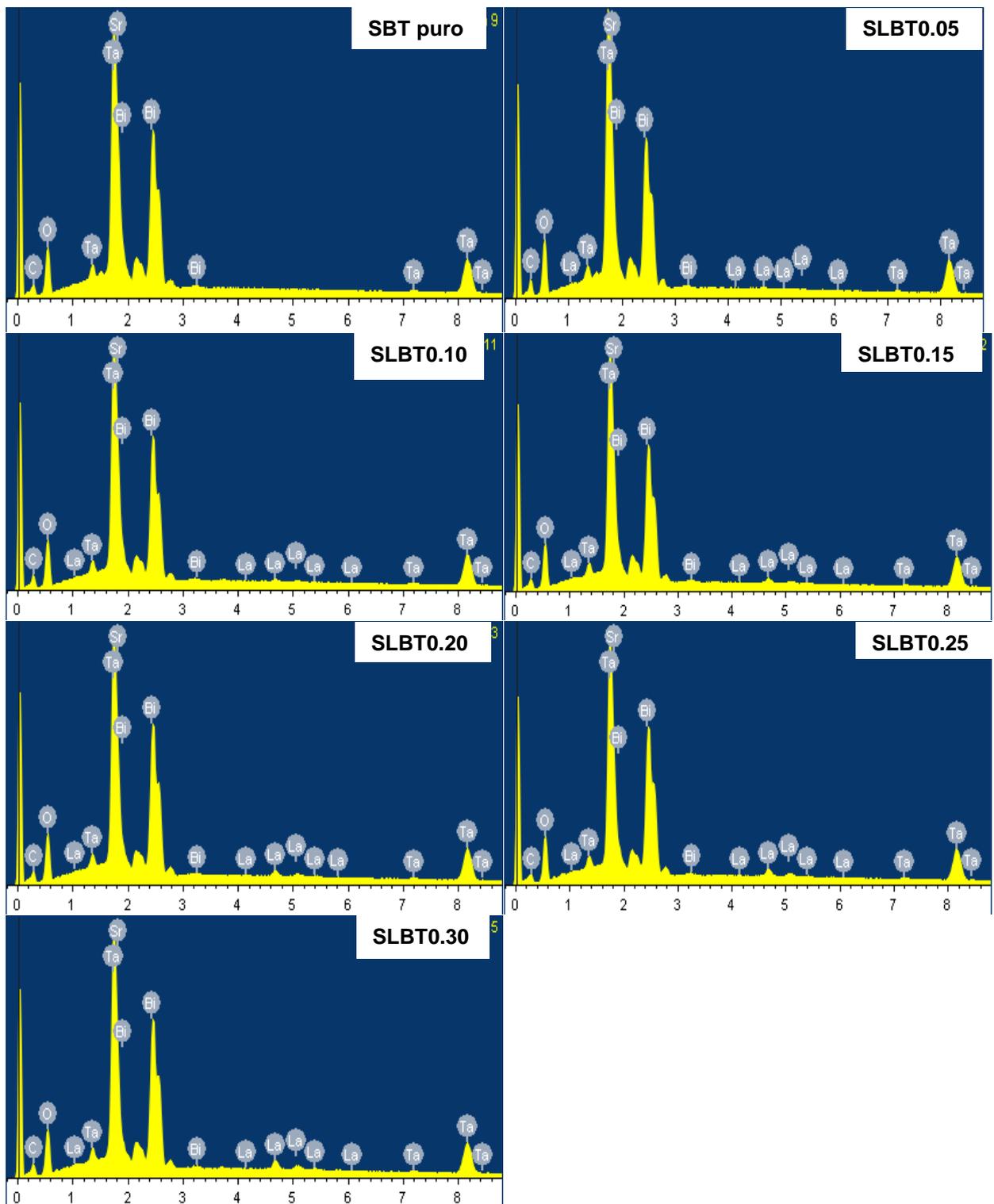
Na Figura 34, o aumento do tamanho médio do grão sugere que a substituição de estrôncio por lantânio levará a melhores propriedades ferroelétricas em função de existirem menos contornos, sendo associados os contornos de grãos aos domínios ferroelétricos. A melhor definição dos grãos do sistema SBT pode ser atribuída à elevada temperatura de sinterização. A elevada temperatura de sinterização favorece o aumento do tamanho do grão, reduzindo a quantidade de falhas e possíveis mecanismos de condução via contorno de grão. E, ainda, a elevada temperatura gera, possivelmente, um número maior de vacâncias de oxigênio, que poderá afetar a condutividade para essas amostras.

O crescimento do grão se torna mais proeminente para temperaturas elevadas de síntese das cerâmicas, quando o processo de transferência de massa se torna mais fácil, em função das altas energias envolvidas na sinterização. O tamanho médio do grão é seis vezes maior que a sua espessura, e pode ser observado que, para todos os casos, os grãos possuem uma morfologia em formas de placas, resultado característico de sistemas laminares de bismuto⁹³.

Os resultados das análises de composição, obtidos por EDS, são apresentados na Figura 35, revelando a presença de todos os elementos constituintes para cada composição.

Os resultados apresentados na Figura 35 e na Tabela 12 estão em acordo com o esperado pelos cálculos estequiométricos. A Tabela 12 mostra as razões composicionais obtidas a partir da análise de EDS, mostrando resultados condizentes com esperados, pois a concentração de La^{3+} é crescente com aumento do valor de x , e o inverso ocorre com a concentração do Sr^{2+} , obedecendo as razões estequiométricas pretendidas para todos os casos.

Figura 35: Espectrometria de energia dispersiva para o sistema SBT puro e dopado com La^{3+} (SLBT).



A partir dos resultados obtidos, as porcentagens relativas ao elemento dopante foram calculadas e os valores ficaram próximos dos valores esperados para todas as composições analisadas.

Tabela 12: Parâmetros obtidos das medidas de EDS para as cerâmicas SLBT

Elemento	% de cada elemento químico na cerâmica SLBT						
	SBT	SLBT 0.05	SLBT 0.10	SLBT 0.15	SLBT 0.20	SLBT 0.25	SLBT 0.30
Sr	4.21	3.07	3.05	3.11	2.84	3.07	2.10
Bi	7.51	5.95	6.52	7.08	7.53	8.47	7.35
Ta	7.66	6.60	6.80	7.33	7.67	8.50	7.37
La	0.0	0.09	0.26	0.48	0.62	0.86	0.87
O	55.0	51.95	52.03	55.55	55.99	59.78	53.95
C	25.61	32.34	31.35	26.46	25.35	19.32	28.36

Fonte: Elaboração do próprio autor

Na tabela 13, podem ser observados os resultados das densidades teórica, experimental e relativa para o sistema SLBT. Valores de densidade relativamente altos (> 90 %) foram obtidos para todos os casos, mostrando um aumento da concentração de lantânio. Na densidade teórica esse aumento está associado ao fato da massa atômica do La^{3+} ser maior que a massa do Sr^{2+} . Nos dados experimentais existe uma dispersão dos valores, mas com tendência de aumento.

Tabela 13: Valores das densidades teórica, experimental e relativa das amostras de SLBT

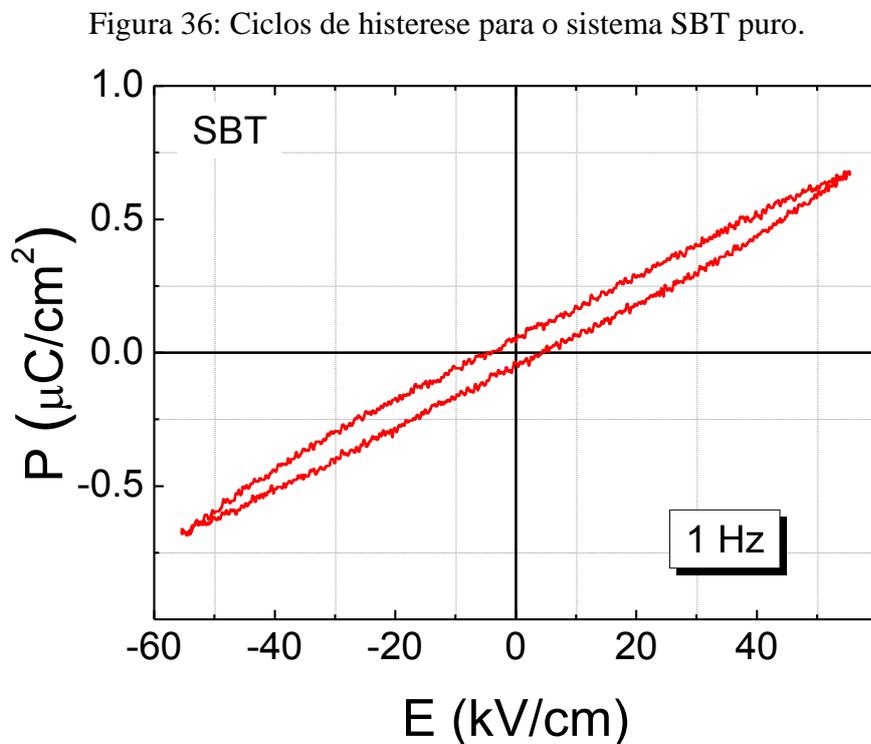
Amostras	Densidade (ρ) g/cm ³		
	Teórica	Arquimedes	Relativa (%)
SBT	8.80369	8.17165	92.82
SLBT0.05	8.82593	7.84701	88.91
SLBT0.10	8.85530	8.08944	91.35
SLBT0.15	8.88164	8.20702	92.40
SLBT0.20	8.90336	8.17125	91.78
SLBT0.25	8.93020	8.51642	95.37
SLBT0.30	8.95345	8.32823	93.02

Fonte: Elaboração do próprio autor

4.2.3 Propriedades ferroelétricas

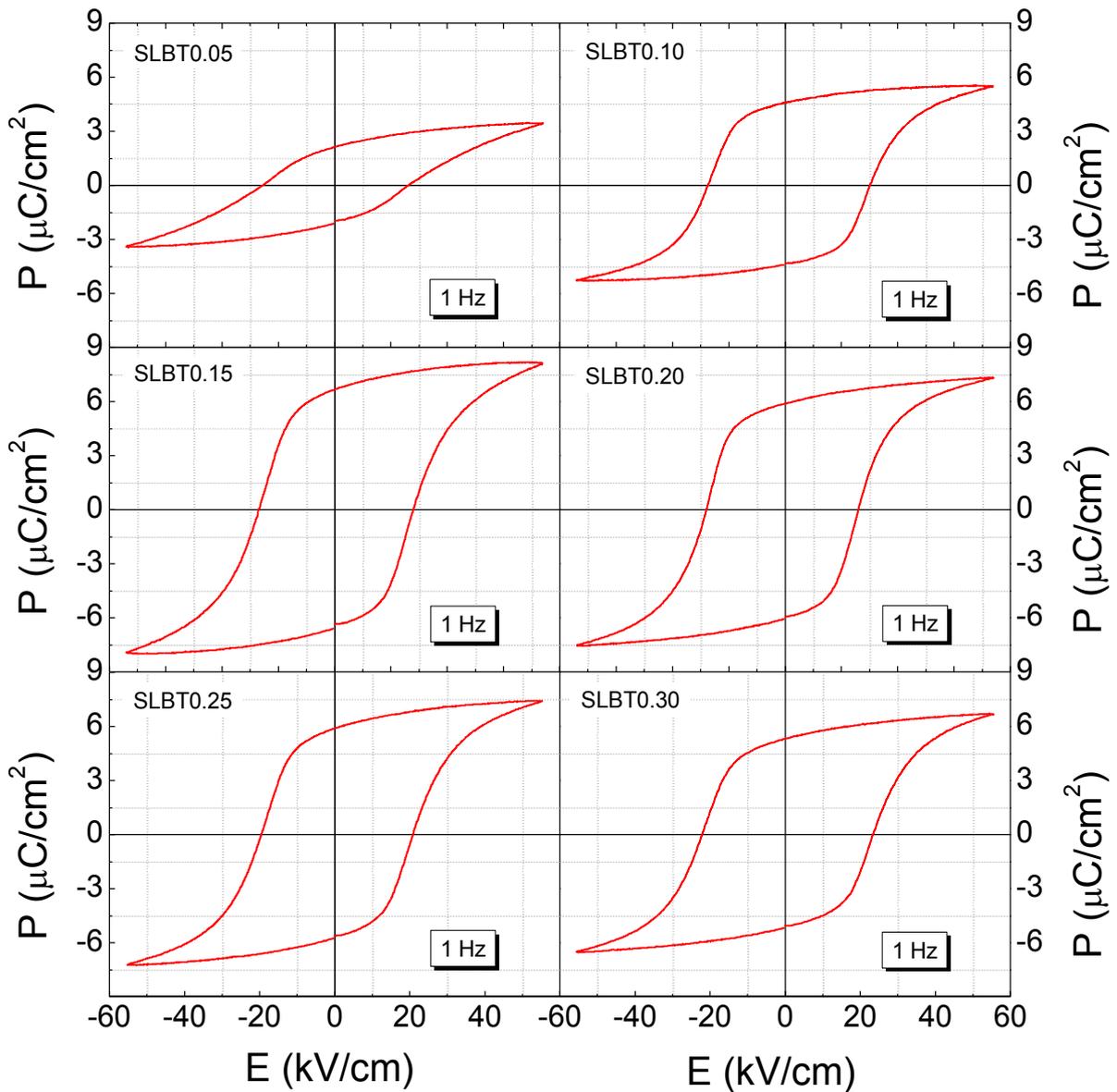
As medidas de ferroeletricidade das cerâmicas de SLBT foram obtidas em 1 Hz, na temperatura ambiente e são apresentadas, na Figura 36, para o sistema SBT puro, e na Figura 37 para as amostras de SLBT. Ciclos de histerese bem desenvolvidos foram obtidos para todas as composições com dopagem de La^{3+} .

O resultado obtido para o sistema SBT puro revelou um ciclo de histerese bem longe da saturação, com baixos valores de polarização remanescente e campo coercitivo, que pode ser associado aos pequenos tamanhos de grãos. Não se encontra reportado na literatura dados de histerese do SBT puro, possivelmente, por não se conseguir ciclos característicos como prevê a teoria. Por outro lado, os resultados obtidos para as amostras dopadas com lantânio apontaram ciclos de histerese ferroelétrica bem definidos, clássicos de sistemas ferroelétricos com valores de polarização remanescente, inclusive superiores aos reportados para outros sistemas Aurivillius^{34, 94}. A definição dos ciclos de histerese nas amostras de SLBT da Figura 37, está associada à dopagem com La^{3+} , pois todas as composições dopadas apresentaram os ciclos de histerese bem definidos, diferente do material puro.



Observa-se que a inserção de La^{3+} na estrutura afeta positivamente as propriedades ferroelétricas, principalmente, na tendência de aumento da polarização remanescente com o aumento do conteúdo de lantânio. A dopagem com o elemento de terra rara (La^{3+}) no sítio A, em particular do sistema SBT, favorece a desordem. Essa desordem é responsável por aumentar os valores da P_r e reduzir os valores do E_c .

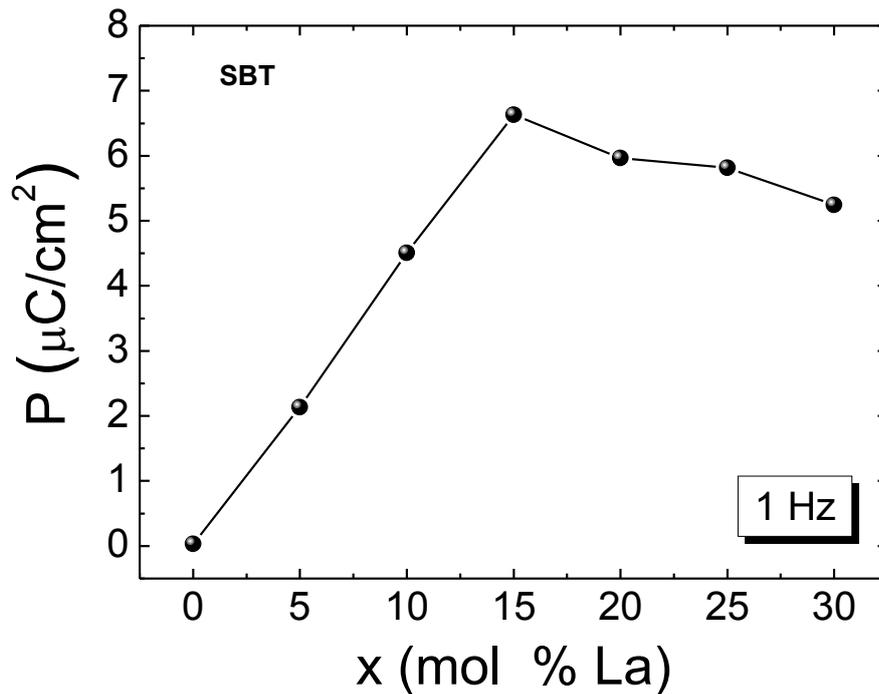
Figura 37: Ciclos de histerese para as amostras de SLBT.



Na Figura 38 é possível observar a evolução dos valores da polarização, em função do aumento da concentração de La^{3+} substituindo o Sr^{2+} no sítio A do sistema SLBT. No gráfico

da Figura 38, fica evidente o aumento da polarização até a concentração SLBT0.20 e uma redução em cerâmicas com maiores concentrações de La^{3+} . Pode-se afirmar que as vacâncias do Sr^{2+} no sítio A, em função das substituições parciais por La^{3+} , contribuem com papel significativo para polarização, até a dopagem limite.

Figura 38: Evolução da polarização remanescente em função da concentração de lantânio (x) para as amostras estudadas.

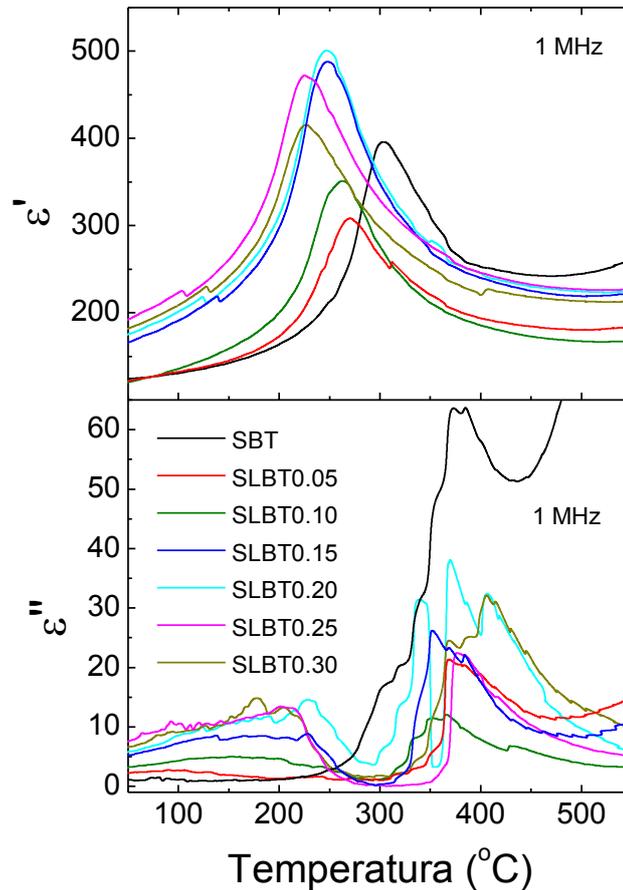


4.2.4 Propriedades dielétricas

A Figura 39 mostra a dependência da permissividade dielétrica real (ϵ') e imaginária (ϵ'') com a temperatura para a frequência de 1 MHz de todas as composições de SLBT estudadas. Os resultados revelam picos bem definidos caracterizando a típica transição de fases ferroelétrica para elétrica. A temperatura de máxima permissividade dielétrica, novamente, evidencia uma diminuição com o aumento do conteúdo de lantânio, bem como um alargamento do pico para as maiores concentrações de lantânio, sendo este último efeito associado com a heterogeneidade química estrutural causada pela substituição parcial do Sr^{2+} no sítio A por La^{3+} . A desordem composicional torna-se mais evidente para altas

concentrações de lantânio, aumentando o número de defeitos estruturais. Como consequência, um pico mais alargado com características de transição de fases difusa é observado.

Figura 39: Dependência com a temperatura da permissividade dielétrica real (ϵ') e imaginária (ϵ''), para a frequência de 1MHz das composições analisadas.



A tabela 14 mostra os parâmetros dielétricos obtidos para todas as composições à temperatura ambiente em 1 MHz. A tendência de redução de T_m , sendo neste caso não linear, está associada com a elevada solubilidade do lantânio na estrutura do SBT. O valor obtido de T_m para o sistema SBT puro está em correspondência com o valor reportado na literatura (~ 300 °C)³⁴.

Os baixos valores de perdas dielétricas obtidos (<0.05), principalmente, para as mais baixas concentrações de lantânio, potencializa o sistema SLBT para aplicações práticas.

Tabela 14: Valores das permissividades dielétrica real (ϵ'), imaginária (ϵ'') em temperatura ambiente (T_{amb}), temperatura de máxima permissividade dielétrica (T_m) e perdas dielétricas ($\tan\delta$) para as amostras de SLBT

Amostras	$f = 1 \text{ MHz}$			$\tan \delta$
	$\epsilon' (T_{amb})$	$\epsilon'' (T_{amb})$	$T_m \text{ } ^\circ\text{C}$	
SBT	123	1.04	302.3	0.008
SLBT0.05	118	1.96	271.0	0.016
SLBT 0.10	115	2.65	265.1	0.023
SLBT 0.15	159	4.64	245.1	0.029
SLBT 0.20	168	5.30	246.6	0.031
SLBT 0.25	183	6.52	221.4	0.035
SLBT 0.30	173	5.67	224.2	0.032

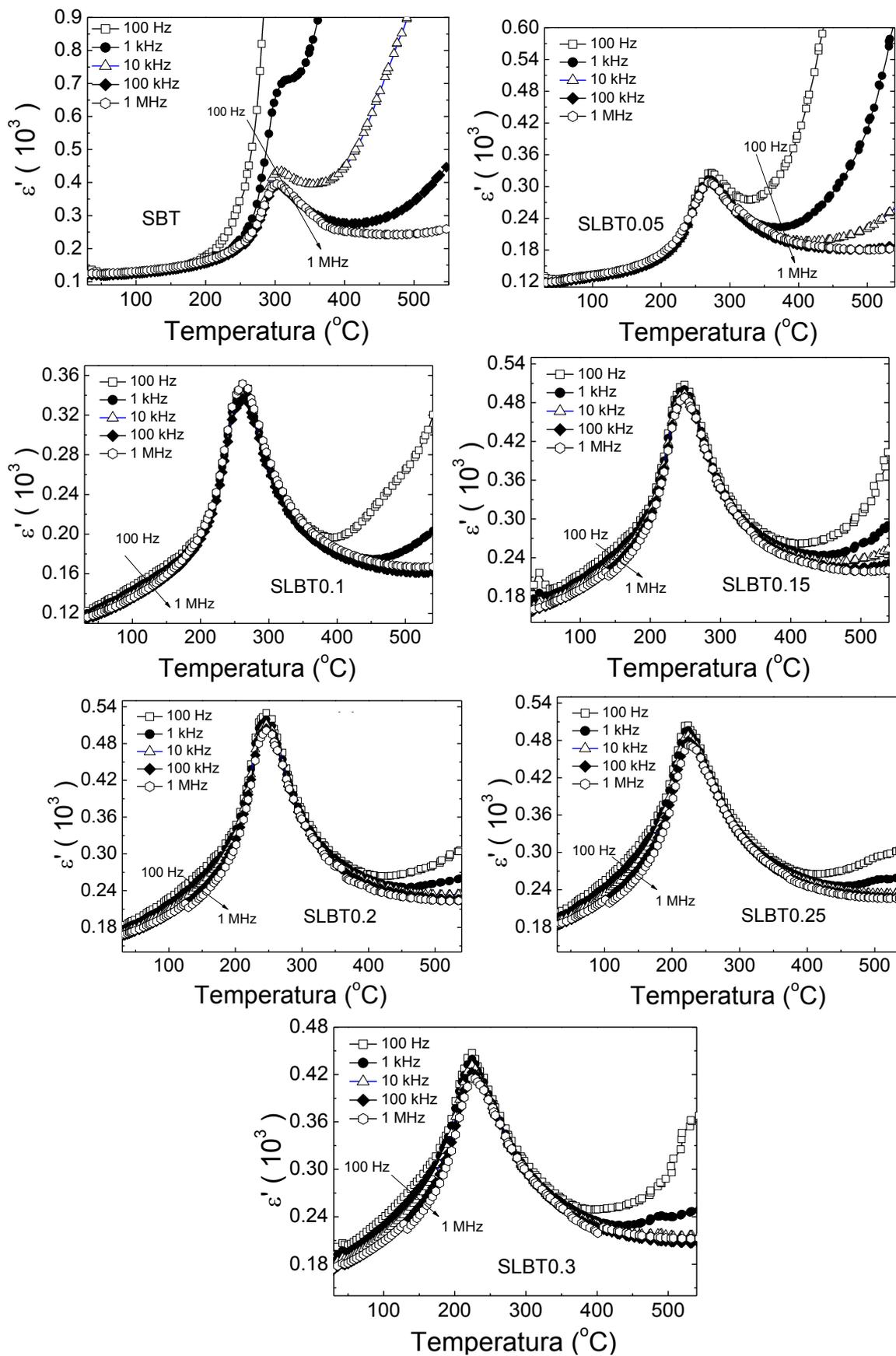
Fonte: Elaboração do próprio autor

A Figura 40 mostra o comportamento da permissividade dielétrica real com a temperatura, em função da frequência. Pode-se observar que, com exceção da amostra de SBT pura, as amostras dopadas revelam curvas com dispersão muito pequena da permissividade com a frequência.

O valor de T_m permanece invariável com o aumento da frequência para todos os casos, confirmando o caráter normal da transição de fases ferroelétrica-paraelétrica. É possível notar na Figura 40 que, para temperaturas acima de T_m , observa-se um leve aumento da permissividade com o aumento da temperatura. Este comportamento anômalo, que é mais evidente na região de baixas frequências (<10 kHz), está associado a efeitos condutivos provenientes de mecanismos termicamente ativados.

Tem sido reportado na literatura que efeitos originados por vacâncias mostram comportamentos similares aos observados nas amostras analisadas^{49, 74, 94}. Neste sentido, devido à sinterização ser realizada em temperaturas muito elevadas (>1000 °C), torna-se muito fácil a volatilização de oxigênio, facilitando, assim, a formação de vacâncias. Por outro lado, uma vez que a modificação do sistema puro é realizada com um íon heterovalente, é muito provável a ocorrência de vacâncias de oxigênio para compensar a diferença de cargas geradas durante a inclusão do lantânio no sítio do estrôncio. Esses efeitos podem ocasionar um aumento da permissividade dielétrica para altas temperaturas^{74, 94}.

Figura 40: Componente real da permissividade dielétrica (ϵ') em função da temperatura das composições estudadas para cinco frequências seleccionadas.



4.3 Sistema BLT – Tri-camadas

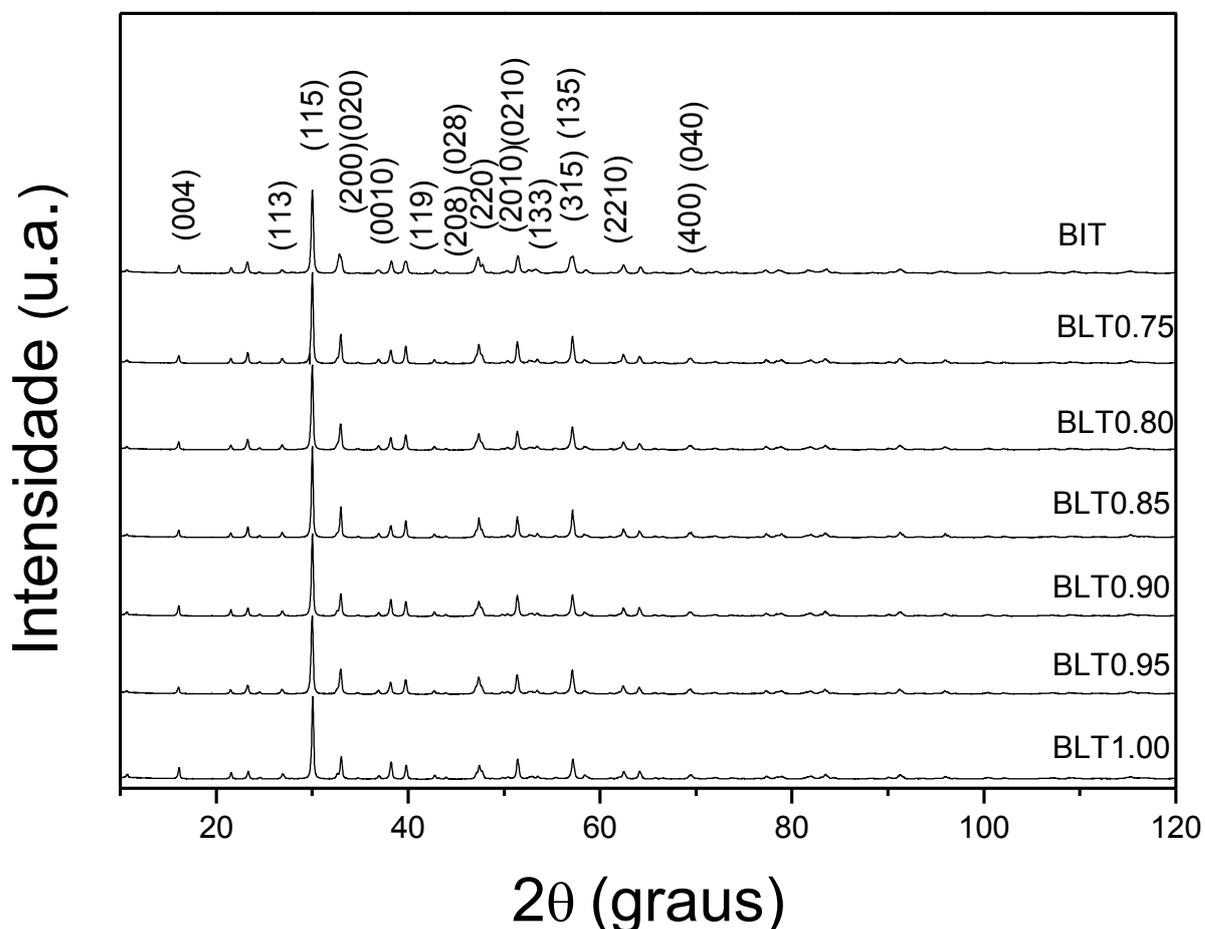
Os mecanismos adotados na calcinação e sinterização das amostras cerâmicas foram embasados em levantamentos de informações com atenção especial para às temperaturas de sinterizações mais indicadas para cada tipo de material, levando em consideração a volatilidade dos óxidos precursores, formação de fases e densificação das cerâmicas. Neste caso, foi acrescido 4.5% de Bi^{3+} a mais nos cálculos estequiométricos, a fim de compensar alguma possível perda em função das elevadas temperaturas de sinterização.

As cerâmicas tricamadas $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ - BLT foram preparadas em concentrações diferentes (x) de La^{3+} , nas quantidades $x = 0, 0.75, 0.80; 0.85, 0.90, 0.95$ e 1.00 , em relação às cerâmicas bicamadas, uma vez que para concentrações de lantânio inferiores a 0.75 as características da transição de fases ferroelétrica-paraelétrica são observadas para temperaturas próximas a $500\text{ }^\circ\text{C}^{95}$. Essa faixa de temperaturas está próxima ao limite de operação de nosso equipamento. Outro fator determinante para a escolha dessas concentrações de dopante é o fato dessas composições não terem sido estudadas e/ou reportadas na literatura. Por outro lado, neste trabalho não será abordado o limite de solubilidade do lantânio na estrutura do $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, uma vez que o limite máximo de lantânio tolerado reportado está em torno de $2.8\text{ mol}\%$ e, neste estudo, trabalha-se com limite máximo de $1.0\text{ mol}\%$. Espera-se, portanto, que não sejam apresentados problemas de solubilidade.

4.3.1 Propriedades estruturais

Na Figura 41, apresentam-se os padrões de DRX para as amostras de BLT estudadas. Para todos os casos, foi confirmada a fase ferroelétrica com simetria ortorrômbica e grupo espacial $B2ab$. Os picos principais foram indexados considerando a ficha cristalográfica do sistema BiT puro (ICSD 087808), revelando o pico de maior intensidade, associado ao plano (171), em torno de $2\theta=30^\circ$, característico de sistemas com estruturas de camadas de bismuto com $m = 3$, onde a orientação principal é no eixo c .

Figura 41: Padrões de difração de raios-x das cerâmicas de BiT pura e dopadas com La^{3+} (BLT).

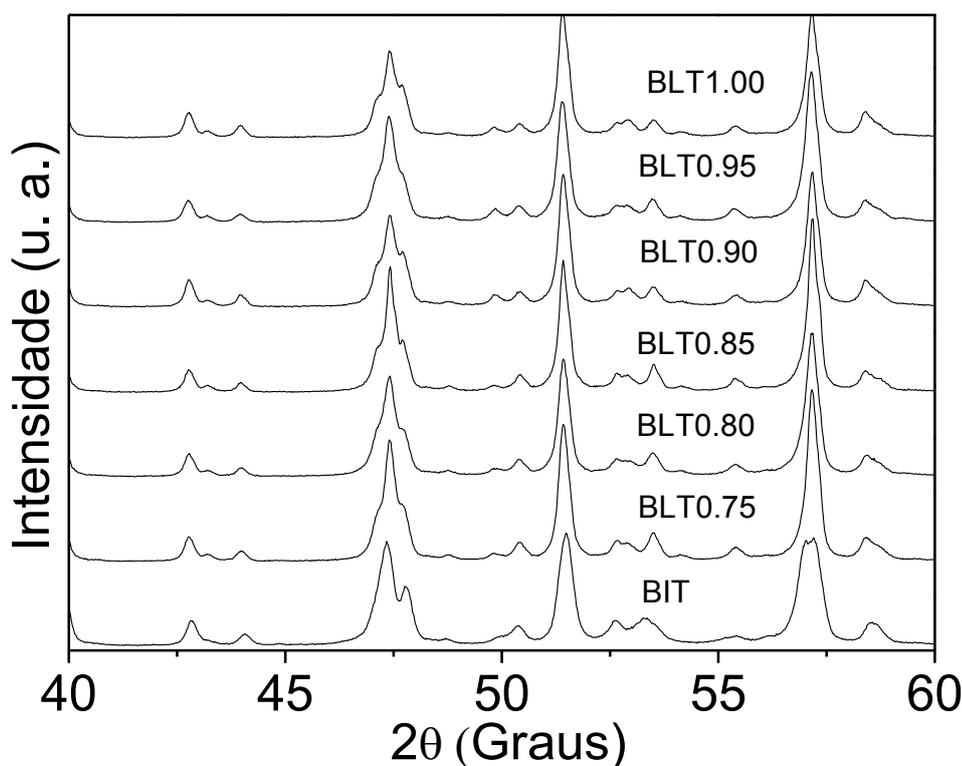


Os sistemas baseados em titanato de bismuto apresentam espectros de DRX com picos finos, característicos de cerâmicas com alto grau de cristalinidade. Possíveis fases secundárias, comumente observadas na estrutura $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, são eliminadas com elevadas temperaturas de calcinação e sinterização das cerâmicas^{96, 97}. No entanto, neste caso, os resultados não revelaram fases secundárias segregadas, mostrando a qualidade das amostras obtidas.

A Figura 42 apresenta uma ampliação da região de $2\theta = 40^\circ$ a $2\theta = 60^\circ$ para as medidas de DRX das amostras de BLT. Podem ser observadas, por exemplo, pequenas variações estruturais em função do aumento da concentração de La^{3+} no BLT. No pico próximo de $2\theta = 47^\circ$, correspondente ao plano (202), pode ser notada uma mudança no espectro do material puro comparado com os materiais dopados, sendo possível verificar a sobreposição dos picos na medida em que se aumenta a concentração de La^{3+} . A desordem estrutural provocada pela alta concentração de dopante justifica essa sobreposição já para a

primeira dopagem, seguindo para as demais dopagens, sendo alto o percentual de dopante no sítio A. Para reflexões em torno de $2\theta = 49^\circ$ e $2\theta = 56^\circ$, as amostras dopadas apresentam a definição de um pico em todas as concentrações, diferentemente ao observado para a amostra pura. Esse comportamento pode ser um indicativo da incorporação do íon de La^{3+} no sítio A da estrutura, e poderá ser melhor entendido com os refinamentos estruturais apresentados a seguir.

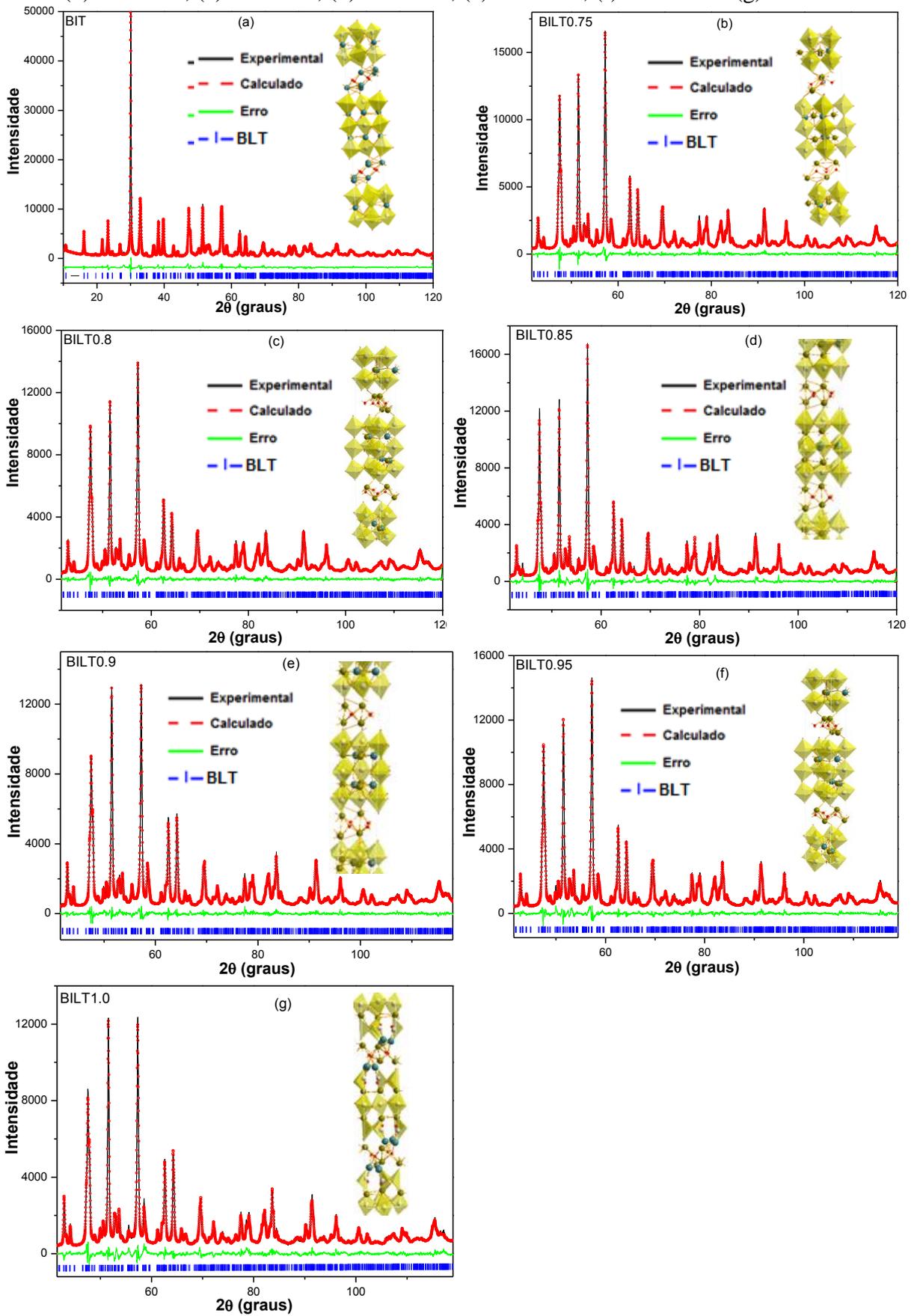
Figura 42: Ampliação da região angular de $2\theta = 40^\circ$ a $2\theta = 60^\circ$ dos difratogramas das cerâmicas de BiT pura e dopadas com La^{3+} (BLT).



Refinamento estrutural (Análise de Reitveld)

Os resultados dos refinamentos estruturais pelo método de Rietveld são apresentados na Figura 43. Em todos os resultados dos refinamentos apresentados na Figura 43, é obedecida a seguinte notação: linha contínua de cor preto são os dados experimentais, na linha pontilhada de cor vermelho, são apresentados os dados teóricos (calculado) e, na linha de cor verde abaixo, é a diferença (erro) do ajuste. Nas linhas verticais, abaixo da linha de diferença, são os picos de difração de Bragg. Ainda, em cada Figura 43, são apresentadas as estruturas geradas pelos refinamentos a partir dos dados dos CIFs, cujas figuras foram produzidas com auxílio do programa Diamond 3.2 (versão gratuita).

Figura 43: Refinamento de DRX pelo método de Reitveld para o sistema (a) BiT puro, (b) BLT0.75, (c) BLT0.80, (d) BLT0.85, (e) BLT0.90, (f) BLT0.95 e (g) BLT1.0.



Os resultados dos refinamentos confirmam para todos os casos, a presença de um íon diferente do Bi^{3+} junto ao sítio *A* do $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, e já para as maiores concentrações de dopantes, pode-se observar pelas figuras geradas a partir do CIF que além do sítio *A* o La^{3+} pode estar também ocupando o lugar do bismuto nas camadas laminares de bismuto. A Tabela 15 apresenta os valores obtidos dos parâmetros de rede, bem como os de refinamento. Os resultados indicam que, embora os parâmetros de rede evidenciam pouca variação, o volume da célula unitária diminui com o aumento da concentração de La^{3+} .

Os baixos valores do parâmetro R_{Bragg} confirmam os resultados obtidos como confiáveis, pois os valores foram próximos de 1%. O mesmo ocorre para os valores de χ^2 , confirmando a pequena diferença entre os valores experimentais e os teóricos.

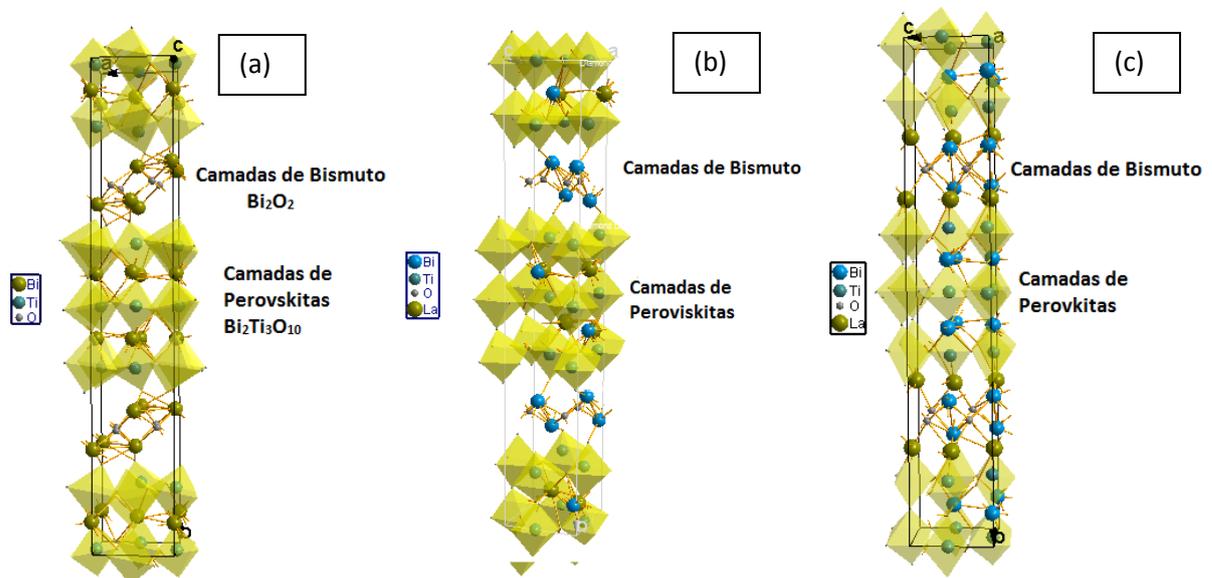
Tabela 15: Resultados do refinamento estrutural das amostras BLT medidos em temperatura ambiente

Amostra	Parâmetros da Célula			Volume (Å^3)	R_{Bragg}	χ^2	R_f	R_p	R_{wp}
	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)						
BiT	5.412(8)	5.447(4)	32.873(0)	969.2830	0.0236	6.25	0.0353	0.0498	0.0652
BLT0.75	5.416(8)	5.425(7)	32.916(8)	967.4225	0.0184	3.45	0.1879	0.0407	0.0535
BLT0.80	5.416(8)	5.428(5)	32.911(0)	967.7512	0.0157	2.73	0.1862	0.0375	0.0492
BLT0.85	5.422(5)	5.414(6)	32.912(7)	966.3389	0.0284	5.71	0.2426	0.0550	0.0721
BLT0.90	5.425(4)	5.415(5)	32.915(2)	967.0898	0.0196	3.03	0.1812	0.0394	0.0516
BLT0.95	5.416(3)	5.424(9)	32.910(3)	966.9996	0.0220	4.03	0.1950	0.0451	0.0595
BLT1.00	5.415(3)	5.423(6)	32.918(3)	966.8243	0.0398	5.23	0.0352	0.0497	0.0650

Fonte: Elaboração do próprio autor

Na Figura 44 são apresentados os arranjos estruturais de três composições BLT obtidos a partir dos CIFs gerados nos refinamentos estruturais por Reitveld. Pode ser verificado que a estrutura tri-camadas no material puro perde sua simetria com a inserção do íon de La^{3+} . A perda de simetria é confirmada por meio das estruturas geradas a partir dos CIFs do refinamento. Pode ser observado na Figura 44 (a), o arranjo estrutural para o sistema BiT puro sem a presença do lantânio, verificando claramente as três perovskitas intercaladas entre as camadas de bismuto. Na Figura 44 (b), é apresentada a estrutura da composição BLT0.80, sendo observada a ocupação do sítio *A* pelo íon lantânio juntamente com bismuto. Na Figura 44 (c), é possível observar para a composição BLT1.00 que o lantânio inicia a ocupação no lugar do bismuto nas camadas Bi_2O_2 , confirmando que quando a concentração do dopante aumenta para $x = 1.00$ de La^{3+} , não se consegue garantir que o La^{3+} ocupe apenas o sítio *A* da estrutura $A_{m-1}\text{Bi}_2\text{B}_m\text{O}_{3m+3}$.

Figura 44: Arranjos estruturais dos sistemas BiT puro (a), BLT0.80 (b) e BLT1.00 (c) obtidos do refinamento.



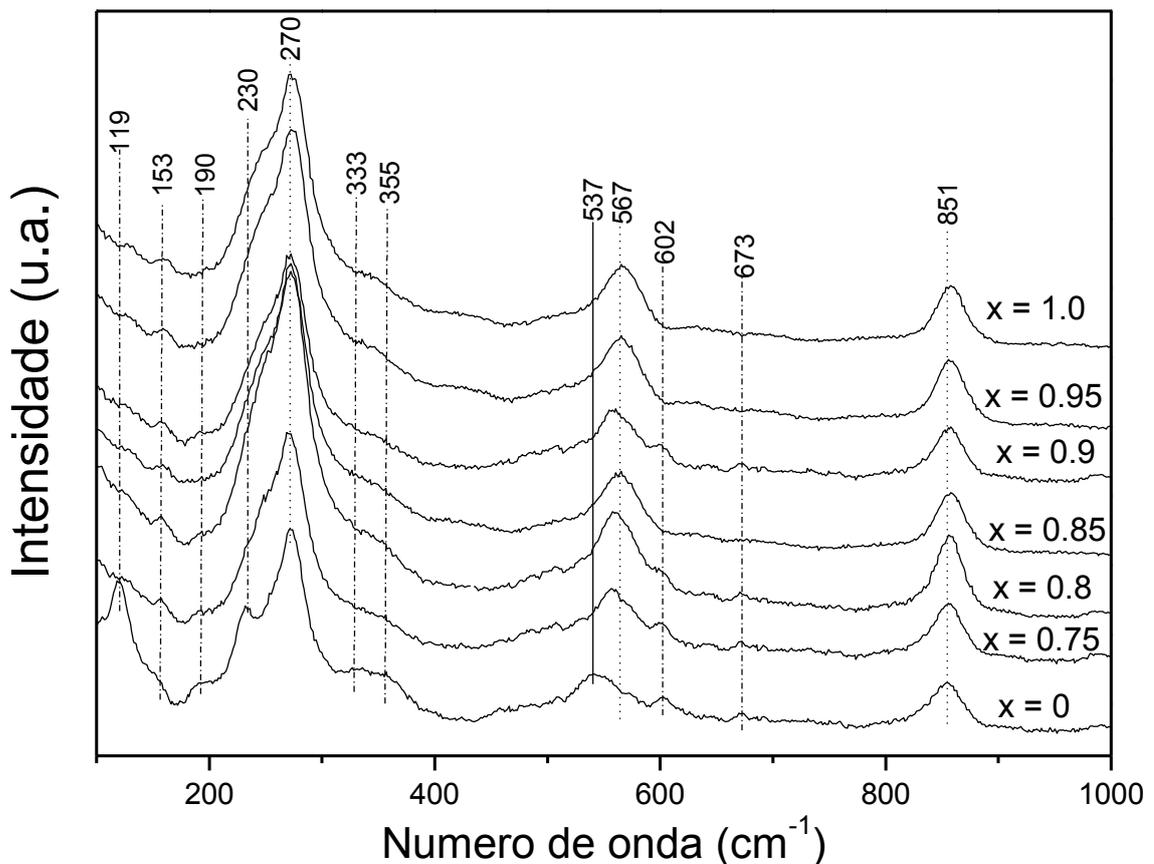
Espectroscopia Raman

A Figura 45 apresenta os espectros Raman obtidos para as cerâmicas de BLT no intervalo 100 a 1000 cm^{-1} , à temperatura ambiente. Os modos Raman observados em 537 , 616 e 851 cm^{-1} são devido à alta energia de ligação do octaedro TiO_6 . Como já discutido anteriormente, as bandas localizadas nas regiões de altos comprimentos de ondas são características das vibrações dos íons de menor raio iônico da estrutura. Por outro lado, o modo na posição em 851 cm^{-1} , além de pertencer à vibração do octaedro TiO_6 , juntamente com o modo situado em 567 cm^{-1} , correspondem ao alongamento dos modos O-Ti-O.

Os resultados apresentados na Figura 45 possibilitam perceber os efeitos da dopagem com La^{3+} na estrutura do $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, verificando-se que nas amostras dopadas (BLT) existe a ausência de bandas nas posições 119 e 230 cm^{-1} , sendo possível afirmar que essas bandas são provocadas pelas vibrações do íon Bi^{3+} . Na medida em que aumenta a concentração dopante La^{3+} , o mesmo tende a se incorporar nas camadas de Bi_2O_2 , influenciando nas características estruturais dos blocos de perovskitas, ocorrendo um estreitamento e sobreposição de bandas. É importante ressaltar que a temperatura de sinterização, também, afeta o comportamento das bandas^{84, 85}.

Com a diminuição do tamanho de grão, os efeitos quânticos do espectro Raman refletem na mudança de posição do modo vibracional. Verifica-se para todas as composições que os picos em 270 e 851 cm^{-1} são mantidos na mesma posição, o que está em total concordância com resultados reportados na literatura para o $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, quando modificado no sítio A^{98, 99, 100}.

Figura 45: Medidas de espectroscopia Raman para as amostras de BiT pura e dopadas com La^{3+} (BLT).



As pequenas diferenças observadas entre as posições dos modos Raman podem ser justificadas com diferentes fatores tais como nível de organização estrutural, a magnitude de interação entre as forças dos íons, método de preparação, condições de síntese e o tamanho do grão.

4.3.2 Propriedades microestruturais

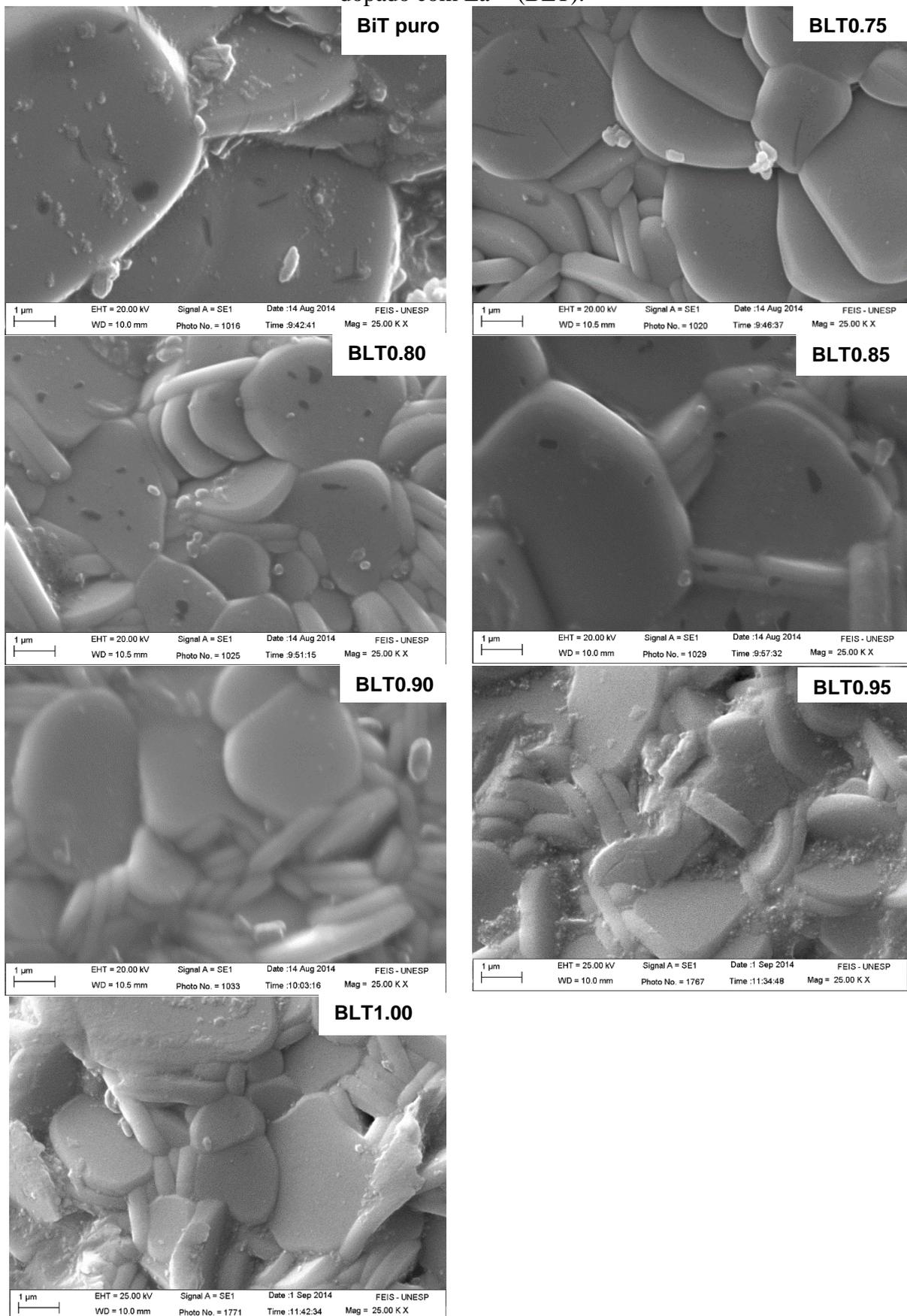
As micrografias das amostras cerâmicas de BLT foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura, e são apresentadas na Figura 46, desde o BiT puro e todas as concentrações dopadas BLT0.75, BLT0.80, BLT0.85, BLT0.90, BLT0.95 e BLT1.00. As imagens obtidas com varredura de resolução de 25000 vezes apresentaram grãos bem definidos, estimados na ordem de 5-10 μm , com morfologia lamelar e homogênea para todos os casos. Observa-se, ainda, baixa porosidade com indícios de amostras muito densas.

Os materiais compostos de bismuto possuem morfologia característica do tipo placas de grãos, com crescimento do grão de forma anisotrópica. O tamanho médio do grão diminui com o aumento da concentração de La^{3+} no sítio *A* em substituição ao Bi^{3+} . Isso, possivelmente, ocorre pelo fato dos dois íons possuírem tamanhos de grãos semelhantes, mas, o íon diferente que está sendo acrescentado provoca alterações na estrutura no momento da sinterização.

É verificada, ainda, uma tendência de arredondamento dos grãos do BLT na medida em que se aumenta a dopagem, a boa definição dos grãos também se deve ao fato da elevada temperatura de sinterização^{2, 101, 102, 103, 104}.

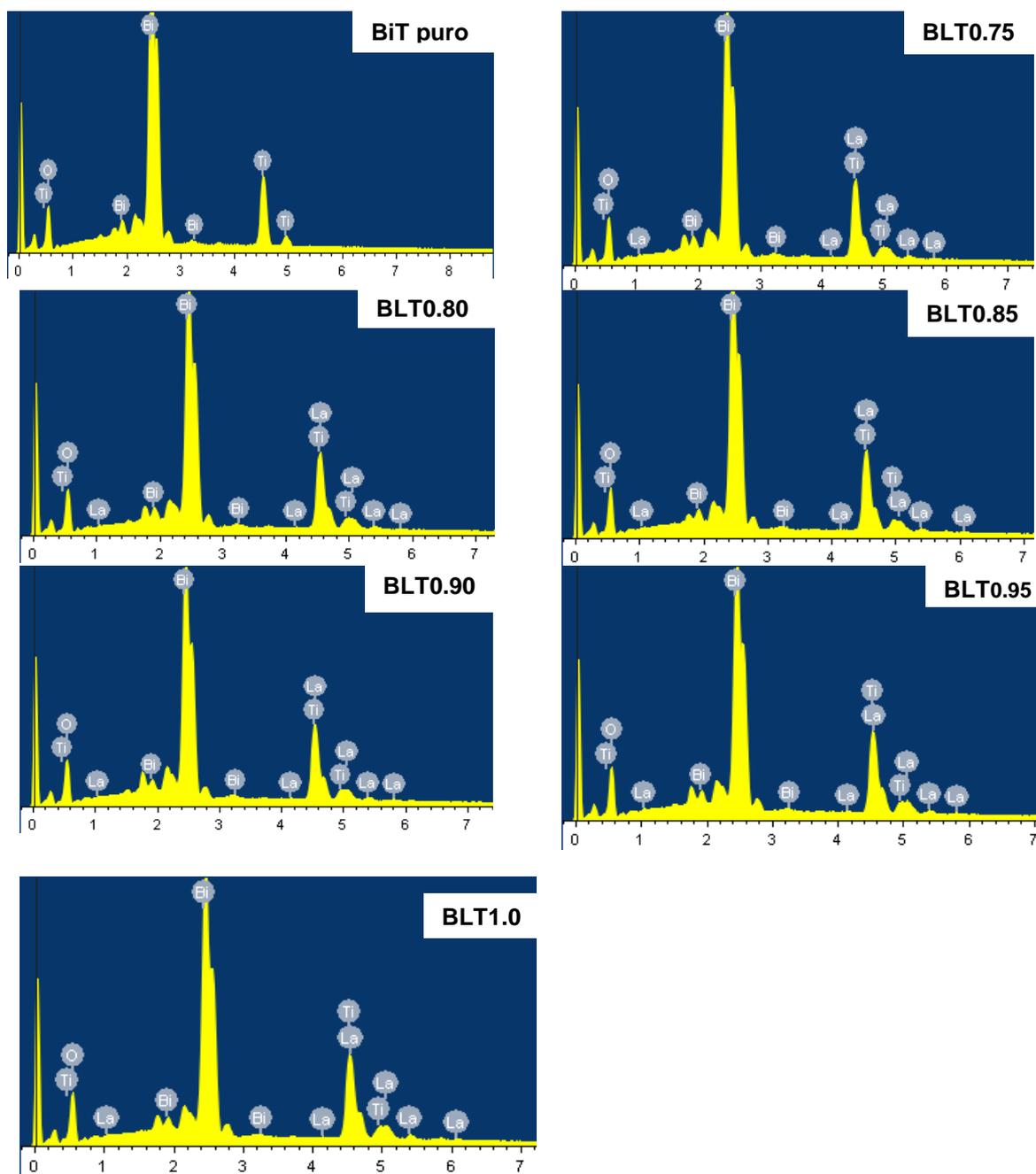
Em cerâmicas perovskitas isotrópicas, a modificação de um dos elementos da estrutura resulta, muitas vezes, em uma redução no tamanho dos grãos⁷⁵. Isso ocorre porque os dopantes normalmente dificultam a difusão e nucleação de regiões vizinhas, resultando em uma redução do crescimento de grãos durante o processo de sinterização, efeito que parece estar ocorrendo no sistema BiT quando modificado com lantânio, substituindo o íon Bi^{3+} . Outra razão para a mudança das características microestruturais pode ser devido à orientação preferencial ao longo do eixo *c*, que é comum em cerâmicas ferroelétricas com camadas de bismuto⁷⁵.

Figura 46: Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura do sistema BiT puro e dopado com La^{3+} (BLT).



Os resultados das medidas de EDS são apresentados na Figura 47 e revelam a identificação de todos os elementos constituintes na estequiometria preparada, conforme esperado.

Figura 47: Espectrometria de energia dispersiva para sistema BiT puro e dopado com La^{3+} (BLT).



Os valores das porcentagens atômicas dos elementos envolvidos obtidos por análise de EDS são apresentados na Tabela 16. Os resultados mostram o aumento do lantânio com

concentrações próximas às esperadas, com a consequente redução da quantidade de bismuto. Os resultados de EDS apresentaram coerência com o esperado pelos cálculos estequiométricos.

A partir dos resultados obtidos, as porcentagens relativas ao elemento dopante foram calculadas e os valores ficaram próximos dos valores esperados para todas as composições analisadas.

Tabela 16: Parâmetros obtidos das medidas de EDS para as cerâmicas BLT

Elemento	% Atômica para os valores de La , na estrutura $Bi_{4-x}La_xTi_3O_{12}$						
	BiT	BLT0.75	BLT 0.80	BLT 0.85	BLT 0.90	BLT 0.95	BLT 1.00
Bi	74.77	57.40	57.38	57.44	55.94	55.21	54.92
Ti	9.73	10.57	10.58	10.55	10.68	10.67	10.68
La	0.0	7.47	7.49	7.55	8.27	8.49	9.02
O	24.4	24.56	24.55	24.46	25.10	25.63	25.37

Fonte: Elaboração do próprio autor

A tabela 17 apresenta os valores para densidades obtidas das amostras de BLT. Observa-se para todos as composições, densidades relativas acima de 93 %, o que confirma a qualidade das amostras, e está em concordância com a baixa porosidade observada nas imagens da microestrutura obtidas por MEV. O valor calculado para a densidade teórica está em perfeito acordo com o reportado na literatura para o BiT puro (ficha cristalográfica ICSD 087808).

Tabela 17: Valores das densidades teórica, experimental e relativa das amostras de BLT

<i>Densidade (ρ) g/cm³</i>			
Amostras	Teórica	Arquimedes	Relativa (%)
BiT	8.02639	7.75823	96.66
BLT0.75	7.68104	7.62426	99.26
BLT0.80	7.65439	7.21477	94.26
BLT0.85	7.64150	7.34854	96.17
BLT0.90	7.61150	7.13082	93.68
BLT0.95	7.58815	7.04583	92.85
BLT1.00	7.56545	7.25574	95.91

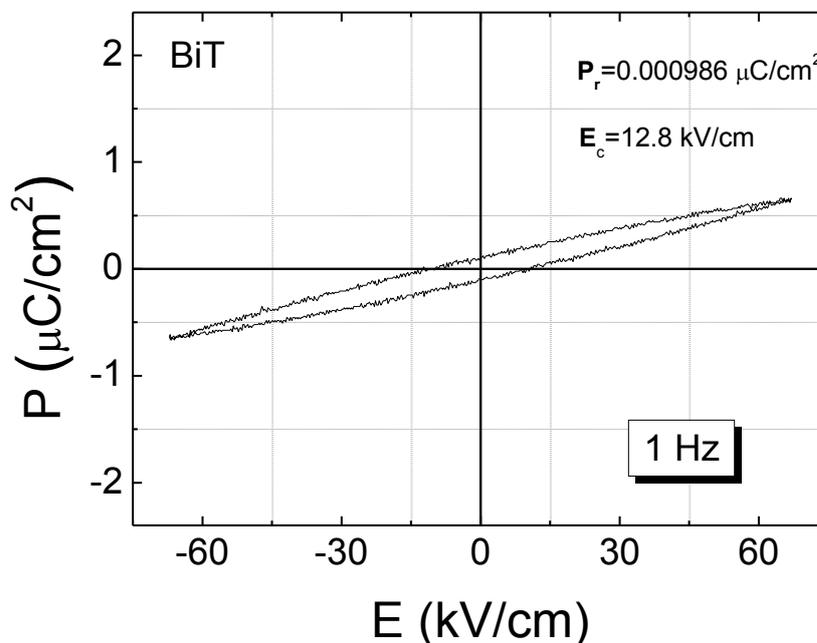
Fonte: Elaboração do próprio autor

4.3.3 Propriedades ferroelétricas

As medidas de histerese ferroelétricas das cerâmicas BLT foram realizadas à temperatura ambiente e reportadas neste trabalho para 1 Hz.

A Figura 48 apresenta o ciclo de histerese ferroelétrica (P - E) para o BiT puro, mostrando um ciclo de histerese de baixa qualidade, com valores de polarização remanescentes e campos coercitivos muito baixos, quando comparados a sistemas ferroelétricos clássicos. Este comportamento é característico em sistemas BiT por possuírem vacâncias de oxigênios, favorecendo a condutividade nas medidas de ferroeletricidade^{53, 105}.

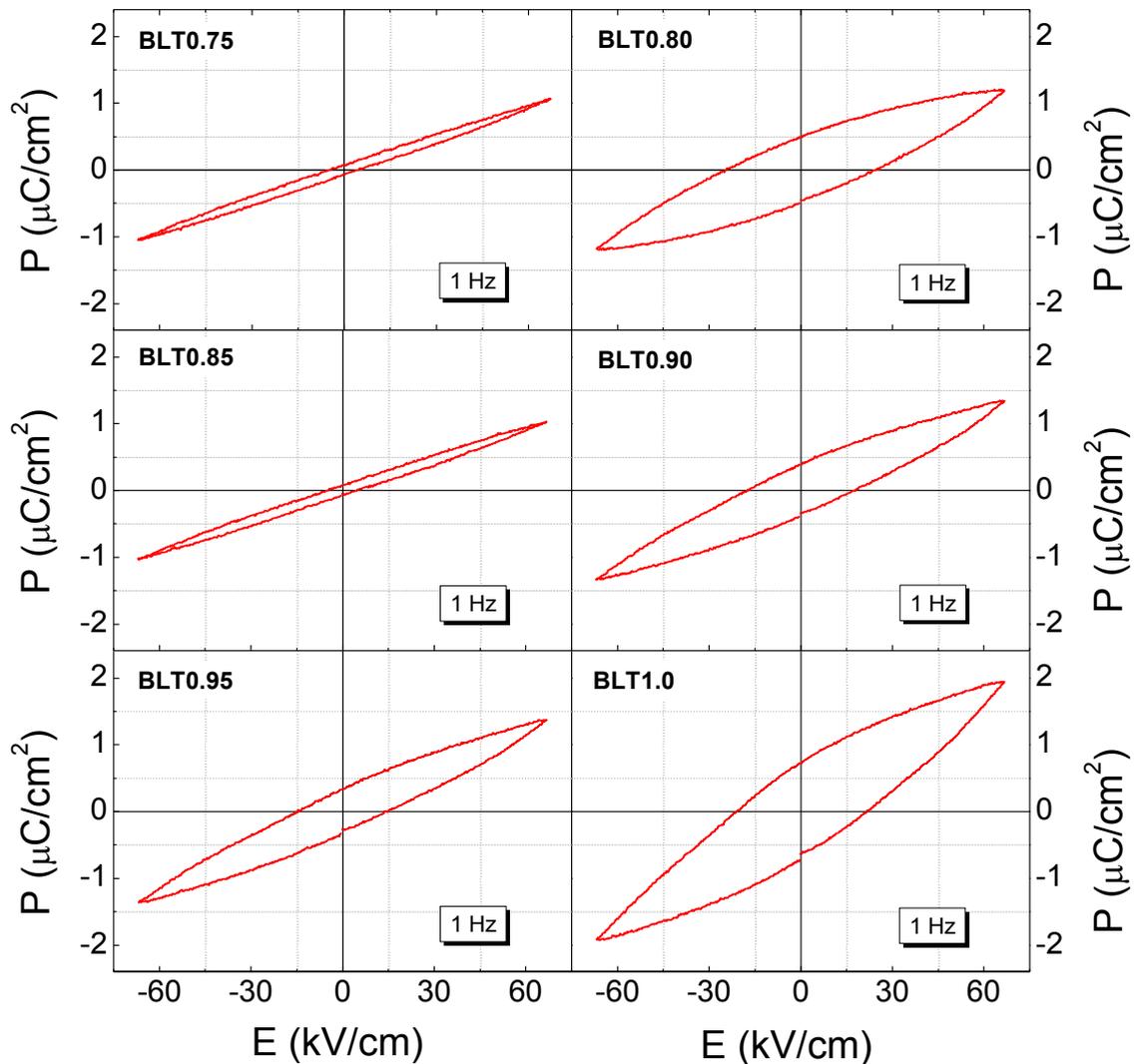
Figura 48: Ciclos de histerese para o sistema BiT puro.



Os ciclos de histerese para as amostras dopadas são mostrados na Figura 49. É possível verificar na dependência da polarização em função do campo, ciclos de histereses característicos de sistemas baseados em BiT, com uma oscilação dos valores da polarização remanescente com o aumento do conteúdo de lantânio, apresentando valores da polarização remanescente próximos de zero e campos coercitivos 6 kV/cm.

O comportamento, um tanto distante do esperado para ferroelétricos convencionais, pode ser atribuído à elevada concentração de vacâncias de oxigênios geradas durante a sinterização do material, devido à fácil volatilização do bismuto. Neste sentido, efeitos condutivos oriundos de mecanismos relacionados às vacâncias de oxigênio, por exemplo, podem afetar o comportamento ferroelétrico nas cerâmicas^{53, 103}.

Figura 49: Ciclos de histerese para as amostras de BLT.



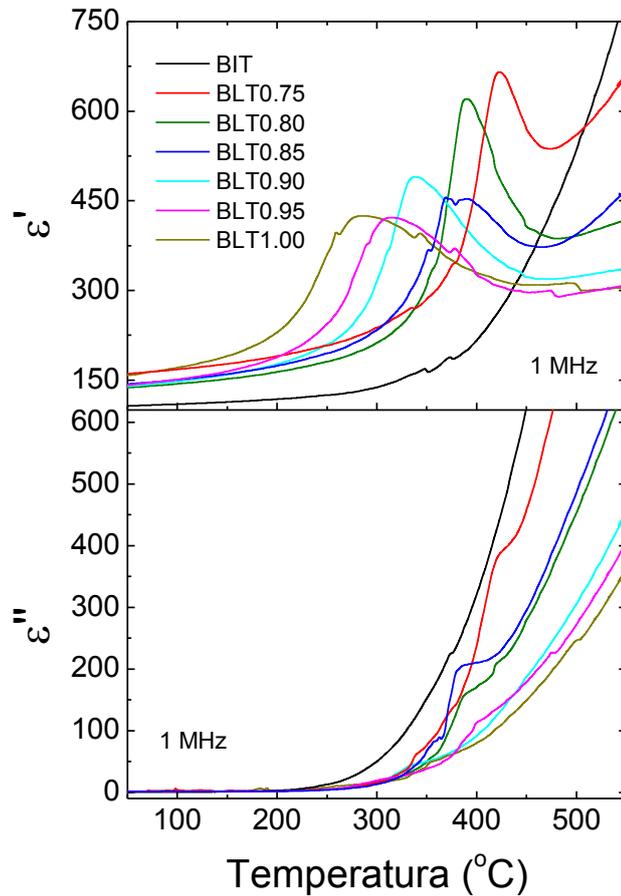
4.3.4 Propriedades dielétricas

Os estudos da permissividade dielétrica real (ϵ') e imaginária (ϵ'') das amostras de BLT estão apresentados na Figura 50 para a frequência de 1 MHz.

Conforme mostrado na Figura 50, os resultados obtidos não permitiram observar a temperatura de máxima permissividade dielétrica, relacionada com a temperatura de transição de fases ferroelétrica-paraelétrica, para o sistema BiT puro. Esse resultado era esperado uma vez que, segundo reportado na literatura, a temperatura de transição de fases ferroelétrica-paraelétrica encontra-se em torno de $675\text{ }^\circ\text{C}^{101}$, valor que está fora do limite de operação do equipamento utilizando neste estudo. A partir da primeira dopagem, no entanto, observa-se o

pico característico da transição de fases para todos os casos, com uma clara diminuição de T_m com o aumento do conteúdo de lantânio, conforme mostrado na figura 50 inserida.

Figura 50: Dependência com a temperatura da permissividade dielétrica real (ϵ') e imaginária (ϵ''), para a frequência de 1 MHz das composições analisadas.



Na Tabela 18, podem ser verificados valores obtidos dos parâmetros dielétricos, à temperatura ambiente em 1 MHz. Pode-se observar que, mesmo com efeitos condutivos revelados nas respostas ferroelétrica e dielétrica, para baixas frequências, as perdas dielétricas acima de 1 MHz são relativamente baixas, quando comparadas às reportadas para o sistema BiT puro e modificado com outros elementos⁸⁵, o que demonstra a viabilidade das cerâmicas estudadas para aplicações práticas, principalmente na região de altas frequências.

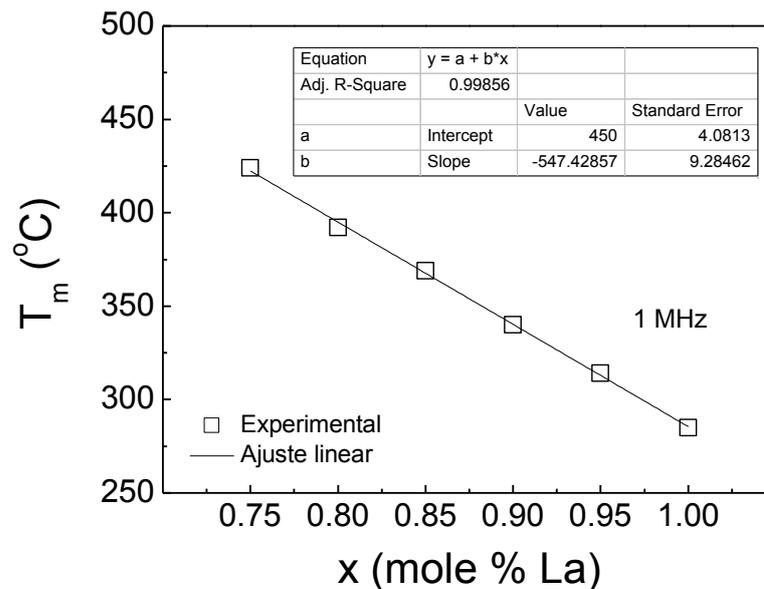
Tabela 18: Valores das permissividades dielétrica real (ϵ'), imaginária (ϵ'') em temperatura ambiente (T_{amb}), temperatura de máxima permissividade dielétrica (T_m) e perdas dielétricas ($\tan\delta$) para as amostras de BLT

Amostras	$f = 1 \text{ MHz}$			
	$\epsilon' (T_{amb})$	$\epsilon'' (T_{amb})$	$T_m \text{ } ^\circ\text{C}$	$\tan \delta$
BiT	106	0.31	675	0.0029
BLT0.75	158	1.35	424	0.0085
BLT0.80	135	0.89	392	0.0066
BLT0.85	141	1.12	369	0.0079
BLT0.90	137	0.65	340	0.0047
BLT0.95	138	0.64	314	0.0046
BLT1.00	154	0.31	285	0.0020

Fonte: Elaboração do próprio autor

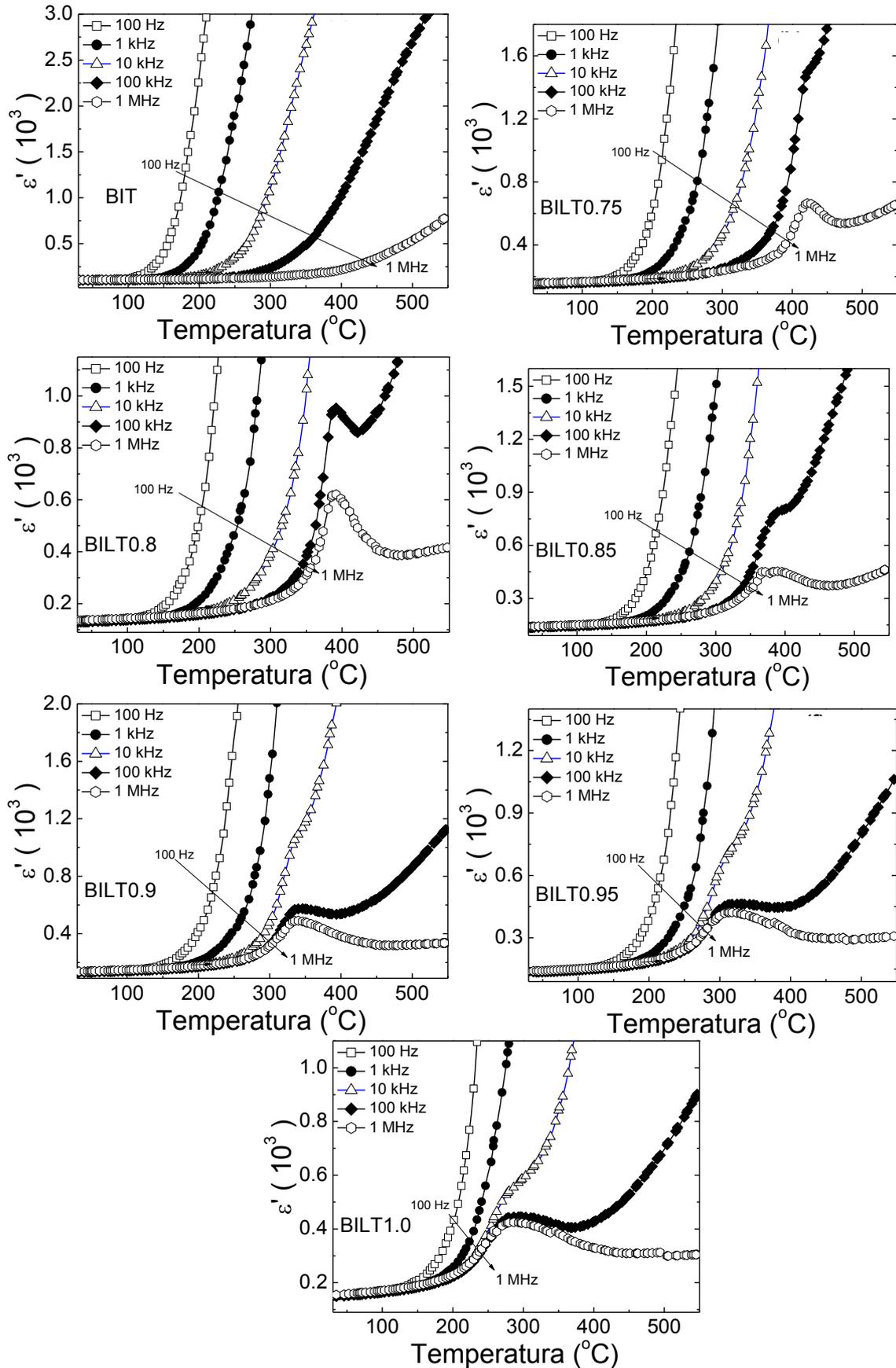
Os resultados mostram que a substituição do Bi^{3+} pelo La^{3+} provoca uma redução da temperatura de transição de fases e, de fato, T_m diminui com o aumento da concentração de La^{3+} . Este efeito pode ser melhor visualizado na Figura 51, com uma redução linear da temperatura de transição de fases com o aumento da concentração de lantânio. Este comportamento está associado novamente à alta solubilidade do lantânio na incorporação do sítio A.

Figura 51: Dependência da temperatura de máxima permissividade dielétrica (T_m) em função da concentração de lantânio para 1 MHz.



A Figura 52 mostra, para todas as composições analisadas, as curvas de permissividade dielétrica em função da temperatura para várias frequências.

Figura 52: Componente real da permissividade dielétrica (ϵ') em função da temperatura das composições estudadas para cinco frequências selecionadas.



Na figura 52, é possível observar que em todos os casos, o pico de máxima permissividade dielétrica não pode ser definido para as frequências mais baixas, fato que pode estar diretamente relacionado a efeitos condutivos de DC oriundos de defeitos intrínsecos das cerâmicas. Estes efeitos, que se refletem diretamente na resposta dielétrica, podem estar relacionados às vacâncias de oxigênio anteriormente mencionadas, que são termicamente ativadas, são característicos de baixas frequências.

Os resultados apresentados na figura 52, portanto, estão em correspondência com os esperados para os materiais ferroelétricos com o pico de máximo da permissividade dielétrica definido para todas as composições dopadas (BLT) estudadas, para frequência de 1 MHz. Os resultados dão indícios ainda que a inserção de La^{3+} na estrutura $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ provoca um alargamento do pico temperatura de transição de fases ferroelétrica-paraelétrica e uma redução desses para valores de temperatura menores⁹⁵.

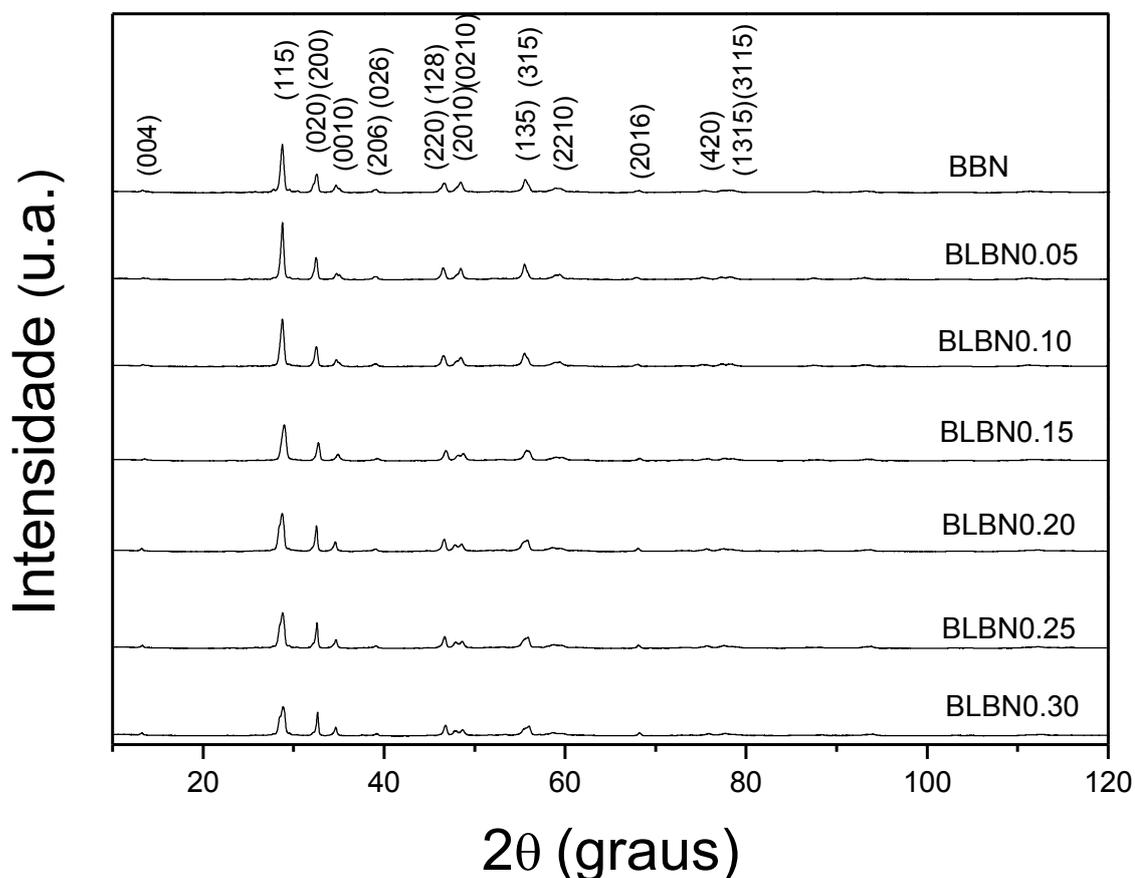
4.4 Sistema BLBN – Transição de fases e comportamento relaxor

Nesta seção, será apresentado o estudo das propriedades físicas do sistema Aurivillius bicamadas (BBN), haja vista que os estudos anteriores para o SBN e SBT, também Aurivillius bicamadas, revelaram tendências de sistemas com características de relaxores para altas composições de lantânio. Neste sentido, uma vez que tais características não foram bem definidas, escolheu-se o sistema BBN modificado com lantânio (BLBN) para investigar detalhadamente as características da transição de fases ferroelétrica-paraelétrica e, em particular, o efeito relaxor.

4.4.1 Propriedades estruturais

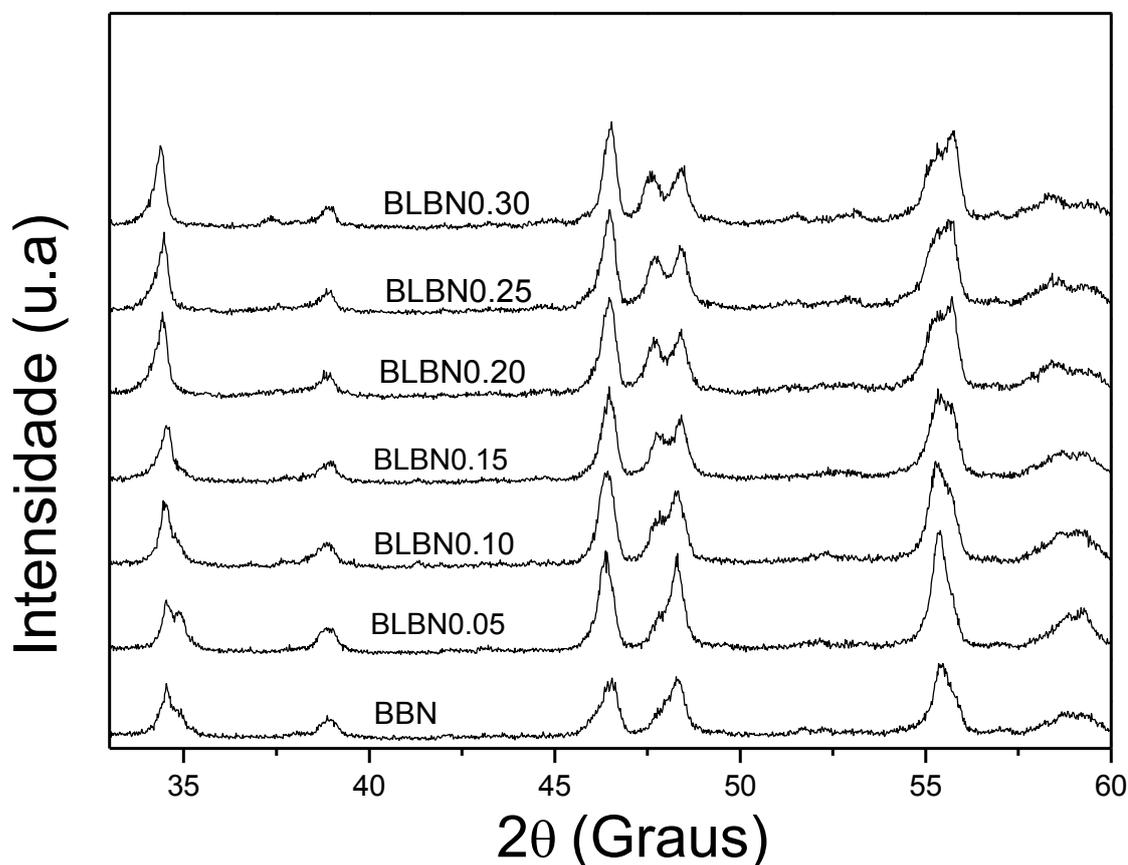
A Figura 53 mostra os padrões de difração de raios-x das cerâmicas de BLBN estudadas, à temperatura ambiente. Para todos os casos, foi confirmada a fase ferroelétrica sem a presença de fases espúrias. A indexação dos picos principais foi realizada com auxílio da ficha cristalográfica do sistema BBN puro (ICSD 082281), de fase ferroelétrica com simetria ortorrômbica e grupo espacial $A2_1am$. As alterações observadas nos picos de difração de raios-x estão associadas a mudanças de fase e, ainda, as diferenças nos valores dos raios iônicos do bário e lantânio⁸⁷.

Figura 53: Padrões de difração de raios-x das cerâmicas de BBN pura e dopadas com La^{3+} (BLBN).



Uma ampliação do padrão de difração para as reflexões entre $2\theta = 34^\circ$ e $2\theta = 60^\circ$, conforme mostrado na Figura 54, revela algumas mudanças estruturais, principalmente observadas em $2\theta = 34.5^\circ$, 48° e 56° . Na região de $2\theta = 34.5^\circ$ ocorre o estreitamento do pico, enquanto para a região de $2\theta = 46.5^\circ$, observa-se uma tendência de mudança de fases dado por uma separação do pico principal em dois picos bem definidos. Já para reflexão em $2\theta = 56^\circ$ observa-se o alargamento do pico com aumento da concentração de lantânio ocupando o sítio *A* da estrutura do BLBN. Resultados preliminares de refinamento revelaram uma estrutura ortorrômbica para as composições BBN pura, BLBN0.05 e BLBN0.010, enquanto para composições a partir de BLBN0.15 observou-se uma estrutura tetragonal de simetria $I4/mmm$. Portanto, essas alterações observadas podem revelar indícios de tendência de uma mudança de simetria estrutural de ortorrômbica (ou monoclínica) para tetragonal com o aumento do conteúdo de lantânio. Estudos mais detalhados poderão ser realizados futuramente no intuito de melhor investigar esse comportamento.

Figura 54: Ampliação da região angular de $2\theta = 34^\circ$ a $2\theta = 60^\circ$ dos difratogramas das cerâmicas de BBN pura e dopadas com La^{3+} (BLBN).



Espectroscopia Raman

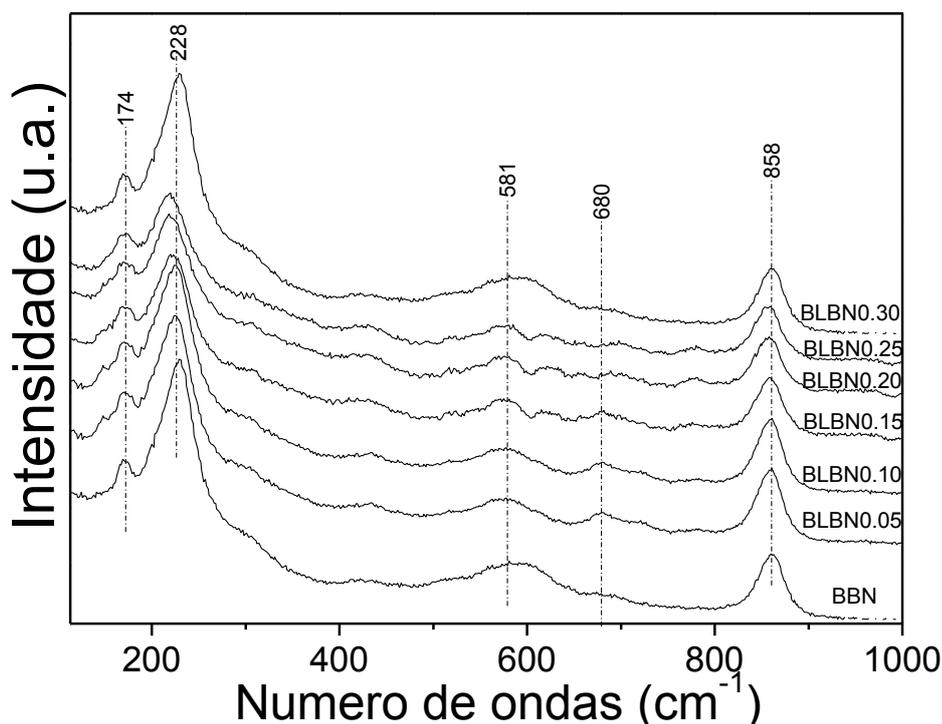
Os resultados de espectroscopia Raman são mostrados na Figura 55 para as cerâmicas de BLBN investigadas nesta seção. Pode ser observada a presença de quatro picos intensos (ou bandas), sendo que duas dessas bandas ocupam posições características das estruturas de camadas de bismuto (174 e 228 cm^{-1}) e as outras duas (581 e 858 cm^{-1}) são dependentes dos íons que ocupam os sítios **A** e **B**. No entanto, tem sido reportado que os modos de baixas frequências podem também ser afetados por adição de elementos de massas atômicas maiores e que normalmente ocupam o sítio **A**⁸¹.

Os modos de mais altas frequências, por sua vez, acima de 500 cm^{-1} , são associados às ligações no octaedro NbO_6 . A banda observada em 863 cm^{-1} , por exemplo, corresponde ao modo de vibração Nb-O, o qual está associado ao estiramento da vibração metal-oxigênio.

Esses resultados estão de acordo com a literatura^{36, 106, 107, 108, 109}. O pico observado na posição 228 cm^{-1} pode ser atribuído às vibrações dos dois íons Bi^{3+} e La^{3+} . Já o pico próximo a 581 cm^{-1} está relacionado com uma sub-rede inflexível de deslocamento de íons positivos e negativos ligeiramente carregados. Os modos localizados nas posições 174 e 228 cm^{-1} , ao contrário do observado para a estrutura bicamadas de SBN (já discutidos anteriormente), não são sobrepostos, permanecendo definidos separadamente mesmo que para maiores concentrações de lantânio.

A literatura afirma que o sistema BBN manifesta um comportamento relaxor já para o material puro e, quando ocorre a inserção de La^{3+} (BLBN), esse dopante contribui para um aumento da região de comportamento relaxor. Isso pode ser constatado na banda de posição próximo a 581 cm^{-1} para as concentrações BLBN0.15, BLBN0.20, e BLBN0.25, um princípio de formação de novas bandas^{36, 87, 106, 107}.

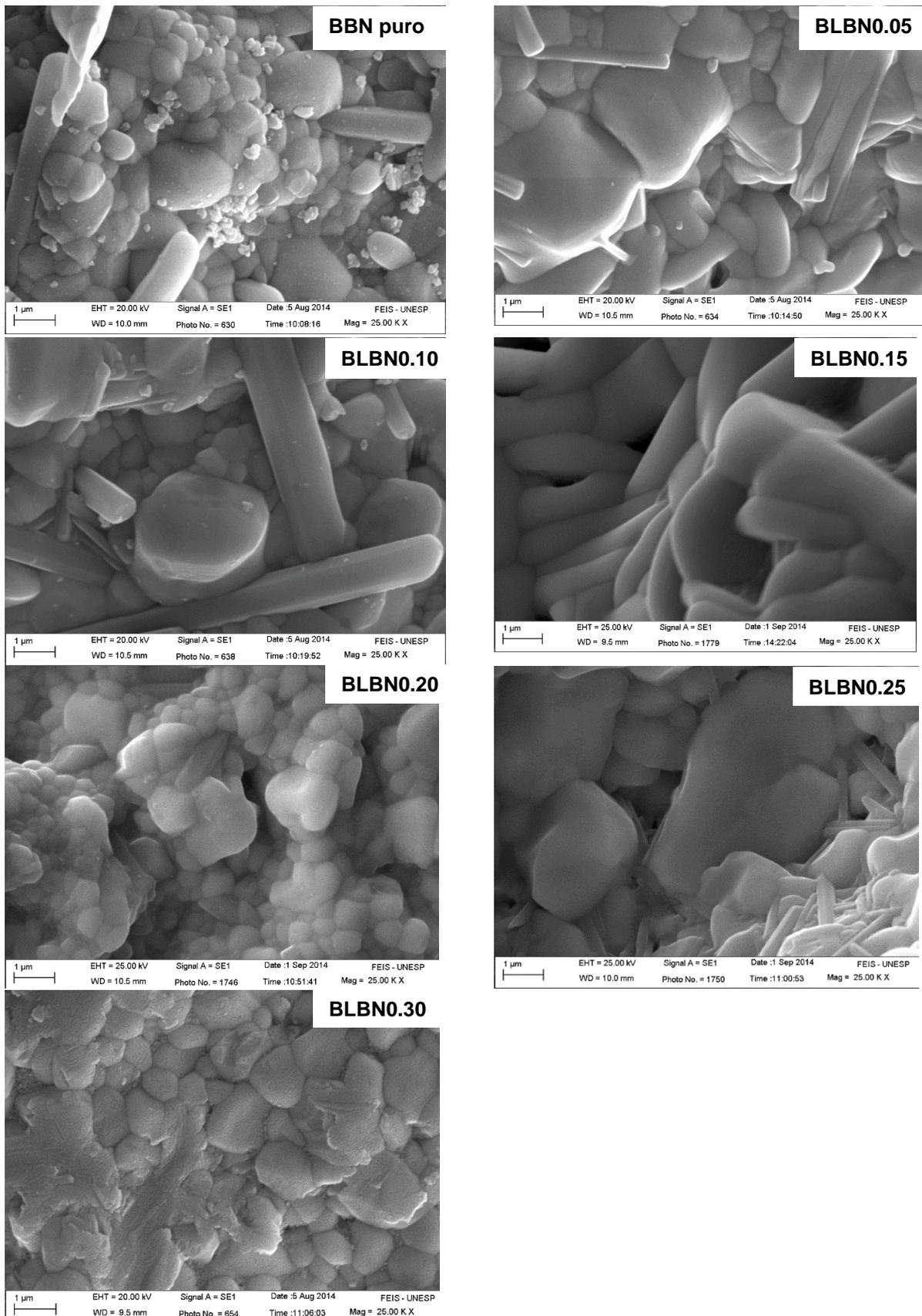
Figura 55: Medidas de espectroscopia Raman para as amostras de BBN pura e dopadas com La^{3+} (BLBN).



4.4.2 Propriedades microestruturais

As medidas de MEV, realizadas com resolução de 25000 vezes, são mostradas na Figura 56, para todas as composições analisadas.

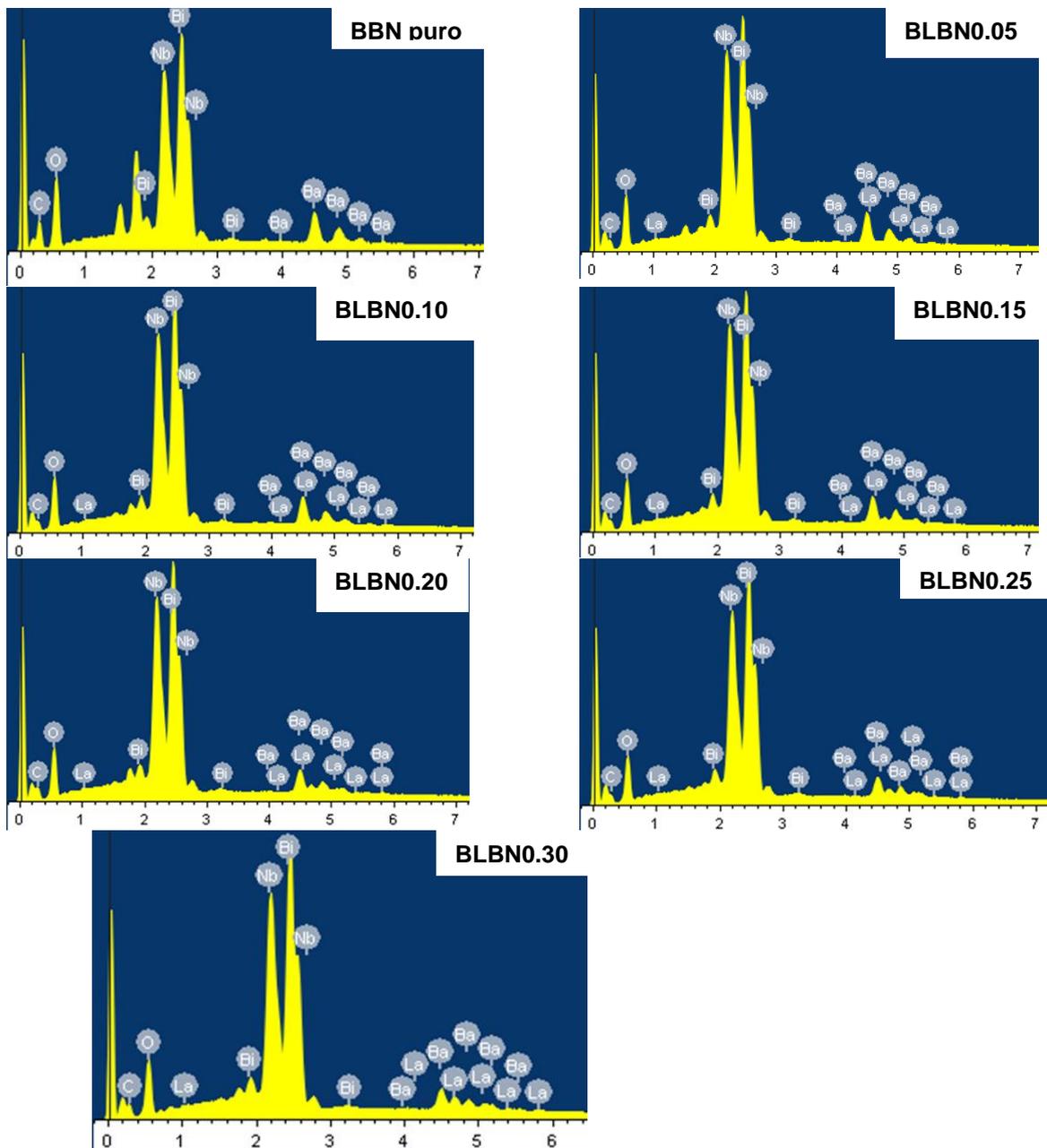
Figura 56: Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura do sistema BBN puro e dopado com La^{3+} (BLBN).



Os resultados mostram grãos bem definidos, com certa tendência de porosidade, com uma tendência de diminuição do tamanho de grão médio com o aumento do conteúdo de lantânio (exceto para a composição BLBN0.20). Os resultados aqui obtidos confirmam reportes da literatura com tamanho médio dos grãos próximos de 2-3 μm , intercalados com poros inter-granulares^{21, 52, 110}.

A concentração de cada elemento componente das composições estudadas foi examinada por EDS. Os resultados, mostrados na Figura 57, indicam a coerência esperada do aumento do dopante, conforme a estequiometria prevista para todos os casos.

Figura 57: Espectrometria de energia dispersiva para sistema BBN puro e dopado com La^{3+} (BLBN).



A Tabela 19 apresenta os resultados das porcentagens atômicas de cada elemento químico para cada composição das cerâmicas de BLBN. É observado que existe uma tendência em redução das porcentagens de bário e aumento na concentração de lantânio, como projetado pelos cálculos estequiométricos. A partir dos resultados obtidos, as porcentagens relativas ao elemento dopante foram calculadas e os valores ficaram próximos dos valores esperados para todas as composições analisadas.

Tabela 19: Parâmetros obtidos das medidas de EDS para as cerâmicas de BLBN

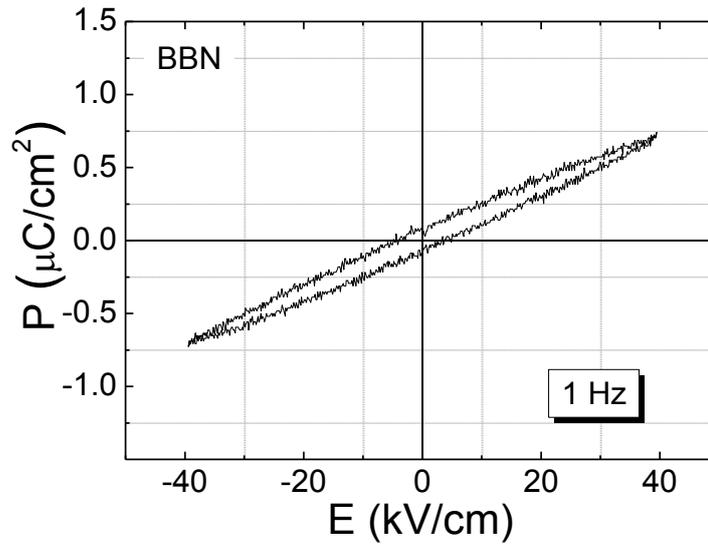
Elemento	Porcentagem de cada elemento na estrutura <i>BLBN</i>						
	BBN	BLBN0.05	BLBN 0.10	BLBN 0.15	BLBN 0.20	BLBN 0.25	BLBN 0.30
Ba	1.69	2.88	2.73	2.59	2.08	2.14	1.69
Bi	4.71	8.78	9.09	9.41	8.58	9.65	8.64
Nb	4.77	8.73	9.10	9.30	8.33	9.38	8.44
La	0.0	0.22	0.38	0.60	0.67	0.87	1.04
O	46.78	58.67	59.50	57.01	54.03	58.31	53.59
C	42.06	20.72	19.21	21.09	26.30	19.65	26.61

Fonte: Elaboração do próprio autor

4.4.3 Propriedades ferroelétricas

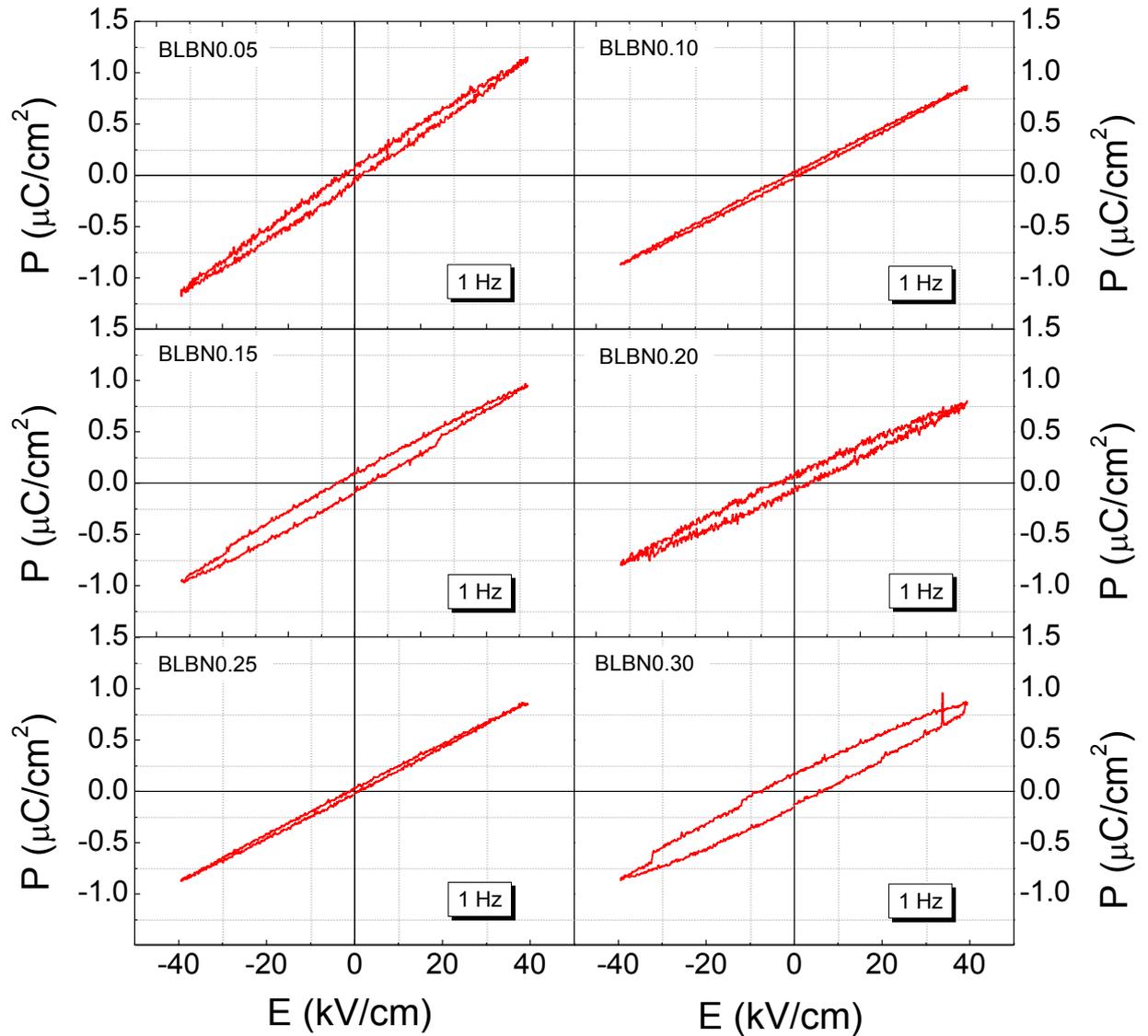
Os ciclos de histerese ferroelétrica (curva *P-E*) das amostras de BLBN analisadas foram obtidos à temperatura ambiente em 1 Hz. A resposta ferroelétrica para o sistema BBN puro é mostrada na Figura 58. Pode-se observar um ciclo de histerese bem distante da saturação com valor de $2P_r$ em torno de $0.28 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, em conformidade com os resultados reportados na literatura para o BBN puro⁸². Ainda de acordo com a literatura, o sistema BBN puro possui características de um sistema relaxor, de maneira que o ciclo bem estreito obtido neste trabalho, revela o comportamento típico de um material com características relaxoras.

Figura 58: Ciclos de histerese para o sistema BBN puro.



A Figura 59 apresenta os resultados das curvas de P - E para as amostras dopadas (BLBN). Analogamente, ciclos de histerese bem estreitos com comportamento longe da saturação, foram observados para todas as composições. A justificativa para a não apresentação do formato da curva característica de histerese para o BBN em temperatura ambiente está associado ao fato da temperatura de congelamento das orientações dipolares está abaixo da temperatura ambiente, permanecendo, portanto, a interação de curto alcance entre as regiões polares à temperatura ambiente com um valor muito baixo de polarização macroscópica¹¹¹.

Figura 59: Ciclos de histerese para as amostras de BLBN.



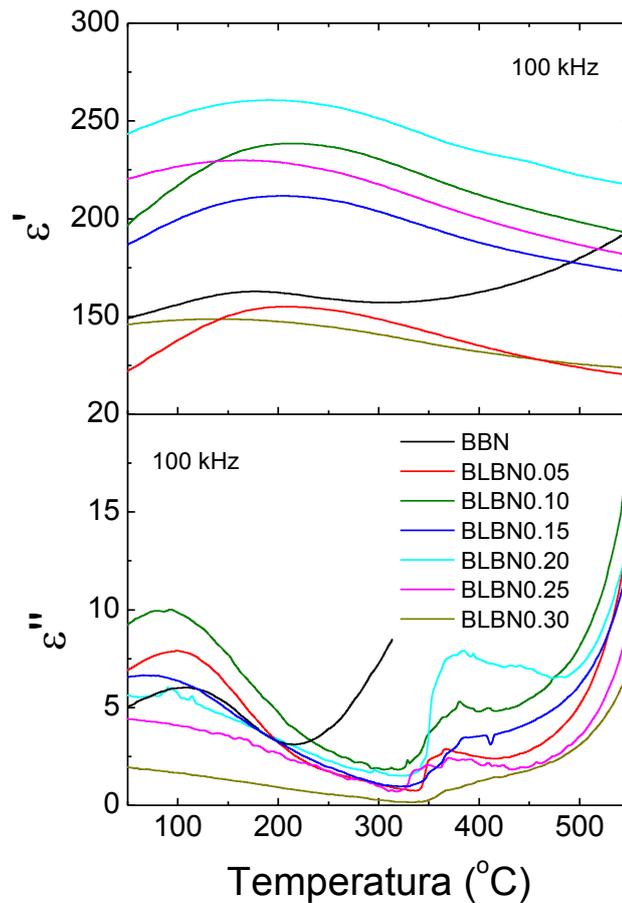
As pequenas contribuições observadas para ferroeletricidade são provenientes das contribuições dos domínios ferroelétricos, sendo, portanto, a polarização afetada pela desordem da estrutura, observada já nas medidas de DRX com picos largos, característico de pouca cristalinidade.

4.4.4 Propriedades dielétricas

A Figura 60 apresenta o comportamento da permissividade dielétrica real (ϵ') e imaginária (ϵ'') na frequência de 100 kHz, para todas as concentrações de BLBN estudadas.

Pode ser observado, diferentemente dos comportamentos dielétricos obtidos para os outros sistemas estudados anteriormente, que as curvas de permissividade dielétrica apresentam um comportamento com um pico bem alargado em torno de T_m . Este efeito, observado para todas as composições, é típico de uma transição de fases difusa e sugere uma inhomogeneidade composicional que se incrementa com a inclusão do lantânio na estrutura do BBN. É conhecido na literatura que sistemas ferroelétricos do tipo Aurivillius nos quais o sítio *A* é ocupado pelo íon bário, tendem a apresentar um comportamento relaxor nas características da transição de fases cujo efeito pode se incrementar ou eliminar com a adição de elementos dopantes no sítio *A*^{46, 112, 113, 114}. O efeito relaxor para o sistema BBN puro está relacionado com a distância de ligação entre o íon de bário e o octaedro BO_6 , o que provoca interações mais fracas facilitando a condução e acentuando o comportamento relaxor¹¹⁴.

Figura 60: Dependência com a temperatura da permissividade dielétrica real (ϵ') e imaginária (ϵ''), para a frequência de 100 kHz das composições analisadas.



Na Tabela 20 são apresentados os parâmetros característicos da resposta dielétrica: valores da permissividade dielétrica real e imaginária em temperatura ambiente, ϵ' ($T_{amb.}$) e

$\varepsilon''(T_{\text{amb}})$, respectivamente, e os valores da temperatura de máximo T_m °C para frequência de 1 MHz. Os valores de ε'' em T_{amb} apresentados na Tabela 20 foram obtidos em frequência de 1 MHz, porém, não houve diferença significativa de valores de ε'' em (T_{amb}) em relação às outras frequências menores. Os valores observados para as diferentes frequências estão em acordo com a literatura.

Tabela 20: Valores das permissividades dielétrica real (ε'), imaginária (ε'') em temperatura ambiente (T_{amb}), temperatura de máxima permissividade dielétrica (T_m) e perdas dielétricas ($\tan\delta$) para as amostras de BLBN

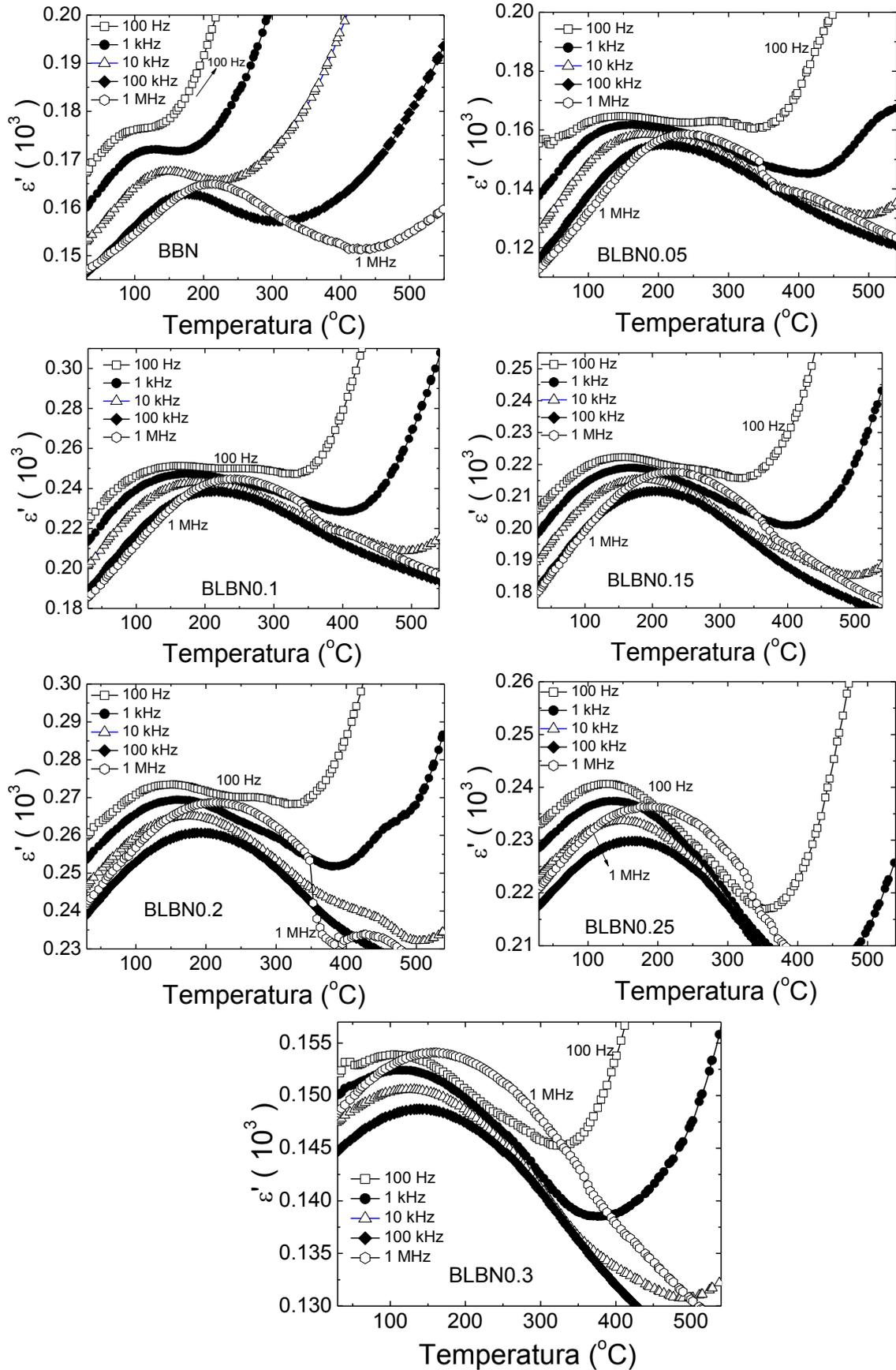
Amostras $x =$	$f = 1 \text{ MHz}$			
	$\varepsilon'(T_{\text{amb}})$	$\varepsilon''(T_{\text{amb}})$	T_m °C	$\tan\delta$
0	147	4.84	210	0.0329
0.05	112	6.75	241	0.0602
0.10	185	10.2	239	0.0551
0.15	179	7.83	217	0.0437
0.20	241	7.51	212	0.0311
0.25	221	7.41	190	0.0335
0.30	147	4.84	158	0.0329

Fonte: Elaboração do próprio autor

Pode ser observado, ainda, que a temperatura de máxima permissividade dielétrica diminui com o incremento do conteúdo de lantânio. A Figura 61 mostra a dependência da permissividade dielétrica com a temperatura para diferentes frequências, de todas as composições estudadas BBN puro e BLBN. Observa-se, para todos os casos, um pico bem alargado em toda a faixa de frequências analisada, o que confirma os indícios de uma transição de fases difusa. Pode-se notar que a temperatura de máxima permissividade dielétrica se desloca para a região de altas temperaturas com o aumento da frequência, o que revela as características relaxoras para estas composições¹¹⁴. Estes deslocamentos de T_m também foram verificados para a parte imaginária da permissividade dielétrica, confirmando os resultados obtidos previamente na caracterização dielétrica.

A inserção do íon de La^{3+} na estrutura do BBN tem uma tendência de aumentar o comportamento relaxor, conforme revelado na Figura 61. Para efeitos de aplicações, este resultado é importante porque, além de diminuir a temperatura de máxima permissividade dielétrica para temperaturas próximas à temperatura ambiente, possibilita aumentar a região de temperaturas onde a permissividade dielétrica permanece com valores muito elevados. Isso permite otimizar a faixa de operação de dispositivos eletrônicos, contendo sistemas ferroelétricos com características relaxoras.

Figura 61: Componente real da permissividade dielétrica (ϵ') em função da temperatura das composições estudadas para cinco frequências selecionadas.



As anomalias apresentadas pelo comportamento relaxor estão associadas às pequenas regiões polares e as interações fracas entre as regiões polares. É importante salientar que as anomalias observadas para o BLBN ocorrem em uma gama de temperaturas mais ampla do que dos relaxores convencionais, efeito que pode estar associado com a distribuição heterogênea do íon de bário e ao desequilíbrio nas estruturas em camadas de bismuto^{108, 109, 115, 116, 117}. Um estudo mais detalhado, tanto do efeito relaxor, quanto da transição de fases difusa deverá ser realizado no intuito de melhor identificar os mecanismos responsáveis por tais efeitos. Assim, características como grau de difusividade e comportamento relaxor, afetadas com o aumento de lantânio, podem ser melhor compreendidas com estas análises.

5 CONCLUSÕES

A proposta deste trabalho foi desenvolver cerâmicas ferroelétricas com estruturas laminares de bismuto (Aurivillius), que possuem altos potenciais para aplicações práticas devido às características apresentadas em suas propriedades físicas. Em particular, foram investigadas as propriedades estruturais, microestruturais, ferroelétricas e dielétricas utilizando recursos diversos para os estudos, cujos propósitos foram alcançados. Em uma etapa inicial, uma vez que os sistemas abordados neste trabalho não foram investigados previamente na literatura com as condições aqui definidas (dopagem, processo de sinterização, etc), foram realizados levantamentos de informações da bibliografia sobre os materiais reportados no intuito de otimizar as condições para a síntese dos sistemas propostos. As conclusões, portanto, podem ser inferidas conforme apresentado a seguir:

- No sistema SLBN as medidas de DRX do apontaram a formação de estruturas monofásicas, com picos bem estreitos, para todos os casos, as medidas de Raman complementaram as análises estruturais, revelando bandas características dos materiais laminares de bismuto. As medidas de MEV apresentaram grãos de formatos lamelares bem definidos para todos os sistemas, as medidas de EDS confirmaram as razões estequiométricas previstas inicialmente. As medidas de histerese ferroelétricas obtidas para o sistema SLBN revelaram ciclos de histerese aquém do regime de saturação. As medidas dielétricas revelaram uma clara contribuição de mecanismos condutivos na resposta dielétrica para o sistema SLBN, revelou-se uma diminuição da temperatura de máxima permissividade dielétrica (T_m) com o aumento do conteúdo de lantânio. Em particular, o sistema SLBN mostrou uma tendência de transição de um comportamento de ferroelétrico normal para um comportamento relaxor com o aumento do conteúdo de lantânio.
- O sistema SLBT apresentou resultados de DRX com picos finos, sem nenhuma presença de novos picos, mesmo nas cerâmicas dopadas, característico de estrutura monofásica, as medidas de Raman complementaram as análises não apresentando alterações significativas com aumento de La^{3+} . As medidas de MEV apresentaram grãos de formatos lamelares bem definidos para todos os sistemas, com um baixo índice de porosidade, com os altos valores de densidades próximos de 90%. Os ciclos de histerese ferroelétrica obtidos para as amostras do sistema SLBT apresentaram-se bem definidos, muito próximos da saturação, mostrando a perfeita evolução da dinâmica dos domínios ferroelétricos com o campo

elétrico aplicado. Os resultados das medidas dielétricas revelaram pouca contribuição de mecanismos condutivos na resposta dielétrica para o sistema SLBT.

- As amostras de BLT apresentaram picos bem estreitos no DRX, com a sobreposição de um pico para as amostras dopadas, as medidas de Raman complementaram as análises estruturais, apresentando ausência de bandas com início da dopagem do lantânio. As medidas de MEV apresentaram grãos de formatos lamelares bem definidos para todas as amostras BLT e os valores de densidades obtidos acima de 90%. As medidas de histerese ferroelétricas obtidas para os sistemas BLT revelaram ciclos de histerese aquém do regime de saturação, fato que pode estar relacionado à influência de efeitos condutivos oriundos de mecanismos de vacâncias que são ativadas termicamente. Os resultados das medidas dielétricas revelaram uma clara contribuição de mecanismos condutivos na resposta dielétrica para o sistema BLT, observou-se, um aumento tanto da componente real da permissividade dielétrica quanto da componente imaginária para a região de altas temperaturas, que está associado a condutividade de DC e revelou-se uma diminuição da temperatura de máxima permissividade dielétrica (T_m) com o aumento do conteúdo de lantânio.
- As amostras de BLBN apresentaram espectros de DRX com picos mais alargados com redução da largura diante aumento do conteúdo de lantânio em algumas posições e separação em dois picos em outra posição com o aumento do conteúdo de lantânio, sugerindo uma mudança de fase ortorrômbica-tetragonal. As medidas de MEV apresentaram grãos de formatos lamelares e as medidas de histerese ferroelétricas das amostras BLBN revelaram ciclos de histerese aquém do regime de saturação, comportamento característico de materiais relaxores. Os resultados das medidas dielétricas para o sistema BLBN evidenciou uma transição de fases difusa, cuja característica se intensificou com o aumento do conteúdo de lantânio. Este fenômeno pode estar associado com a distribuição heterogênea do íon bário e o desequilíbrio na estrutura em camadas de bismuto.

Os resultados encontrados são extremamente relevantes, pois, são novas propostas de dopagens para esses sistemas com as mesmas concentrações em três sistemas bicamadas diferentes e, também, dopagem com valores mais elevados para o sistema tri-camadas. Os resultados obtidos mostram sistemas com excelentes propriedades, indicando materiais com potencial para aplicações práticas.

6 PERSPECTIVAS FUTURAS

A partir dos resultados discutidos neste trabalho, muitas aberturas foram abertas com perspectivas de novas pesquisas, sugerindo a continuidade desse estudo com enfoques não abordados e que podem contribuir para o melhor entendimento de muitos dos comportamentos aqui observados. Propõe-se, portanto, como trabalhos futuros as seguintes linhas:

- Estudar os mecanismos de condução considerando modelos teóricos empíricos pré-estabelecidos, no intuito de identificar os verdadeiros mecanismos que afetam a polarização do material e, assim, separar as contribuições condutivas e dipolares.
- Aumentar as composições dos sistemas SLBN e BLBN considerando maiores concentrações de lantânio, aquelas aqui investigadas, no intuito de aprofundar no estudo do comportamento relaxor observado e transição de fases difusa.
- Ainda, pode-se realizar um estudo do comportamento das propriedades dielétricas das cerâmicas bicamadas com a dopagem controlada de diferentes íons terras raras, associando as alterações das propriedades ao raio iônico do dopante.
- O estudo de amostras de uma mesma composição sinterizadas em diferentes tempos e temperaturas, com atmosfera controlada, é uma nova possibilidade de pesquisa, visto que pode se analisar a influência das vacâncias de oxigênio (controladas pelas condições de sinterização) nas propriedades físicas estudadas.
- E também analisar o comportamento relaxor no sistema BLBN por meio de estudos de curvas C_p versus T , e a dependência da temperatura de Debye. Permitindo assim analisar o comportamento relaxor em relação a sistemas ferroelétricos clássicos.

REFERÊNCIAS

-
- [1] XU, Y. **Ferroelectric materials and their applications**. Amsterdam: North-Holland Elsevier Sci. Publ., 1991.
- [2] JARDIEL, T.; CABALLERO, A. C.; VILLEGAS, M. Aurivillius ceramics: $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ – based piezoelectrics, **Journal of the Ceramic Society of Japan**, Tokyo, v. 116, p. 511 - 518, 2008.
- [3] RICHTMYER R. D., Dielectric Resonators, **Journal of Applied Physics**, Melville, v. 10, p. 391 – 398, 1939.
- [4] 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 Applied Physics**, Melville, v. 55, n. 4, 1092-1099, 1984.
- [5] UCHINO, K. **Ferroelectric Devices**. London: Marcel Dekker Inc., 2000.
- [6] TAGANTSEV, A. K.; SHERMAN, V. O.; ASTAFIEV, K. F.; VENKATESH, J.; SETTE, N. R. Ferroelectric materials for microwave tunable applications, **Journal Electroceramics**, New York, v. 11, p. 5–66, 2003.
- [7] GUERRA, J. D. L. S. et al. Substituição do Pb^{+2} por La^{+3} na rede cristalina do sistema ferroelétrico PZT (53/47): influência nas propriedades estruturais, microestruturais e elétricas. **Cerâmica**, São Paulo, v. 51, n. 317, p. 19-23, 2005.
- [8] DU, X. ; Chen I-W. Ferroelectric Thin Films of Bismuth-Containing Layered Perovskites: Part I, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, **Journal of the American Ceramic Society**, Malden, v. 81, p. 3253–3259, 1998.
- [9] SUBBARAO, E. C. Crystal chemistry of mixed bismuth oxides with layer-type structure. **Journal of the American Ceramic Society**, Westerville, v. 45, n. 4, p. 166 - 169, 1962.
- [10] SONG, T. K.; PARK, S. E.; CHO, J. A.; KIM, M. H. La^{3+} and Y^{3+} doping effects in ferroelectric $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ceramics. **Journal Korean Physical Society**, Seoul, v. 42, p. 1343 - 1346, 2003.
- [11] FORBESS, M. J.; SERAJI, S.; WU, Y.; NGUYEN C. P.; CAO, G. Z. Dielectric properties of layered perovskite $\text{Sr}_{1-x}\text{A}_x\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ferroelectrics (A=La,Ca and x = 0, 0.1). **Applied Physics Letters**, Melville, v. 76, n. 20, p. 2934-2936, 2000).
- [12] JONA, F.; SHIRANE, G. **Ferroelectric crystals**. New York: Pergamon Press, 1962.
- [13] LINES, M. E.; GLASS, A. M. **Principles and applications of ferroelectrics and related materials**. Oxford: Clarendon Press, 1977. 694 p.

-
- [14] GUERRA, J. S. **Dispersão dielétrica em materiais ferroelétricos**. 2004. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2004. Disponível em: <http://www.bdtd.ufscar.br/htdocs/tedeSimplificado//tde_busca/arquivo.php?codArquivo=463>. Acesso em: 05 ago. 2015.
- [15] JONSCHER, A. K. **Dielectric Relaxation of Solids**, London: Chelsea, 1983).
- [16] KAO, K. C. **Dielectric phenomena in solids: with emphasis on physical concepts of electronic processes**. London: Elsevier Academic Press, 2004. 581 p.
- [17] GUERRA, J. D. S.; MCINTOSH R.; M'PEKO-C J.; HERNANDES, A.C., GUO, R.; BHALLA, A.S.; Frequency dielectric response of ferroelectric–magnetic ceramic composites like $\text{PbZr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35}\text{O}_3\text{–BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, **Ceramics International**, Kidlington, v. 41, p. 7091–7096, 2015.
- [18] KIM J. S.; CHOI B. C.; YANG H. K.; JEONG, J. H. Low-frequency dielectric dispersion and electrical conductivity of pure and la-doped $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ceramics. **Journal Korean Physical Society**, Seoul, v. 52, p. 415 – 420, 2008.
- [19] MICHELL, B. S. **An Introduction to Materials Engineering and Science: For Chemical and Materials Engineers**, Hoboken: John Wiley, 2004.
- [20] YAN, H.; ZHANG, H.; UBIC, R.; REECE, M.; LIU, J.; SHEN, Z. Orientation dependence of dielectric and relaxor behavior in Aurivillius phase $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ceramics prepared by spark plasma sintering. **Journal of Materials Science: Material Electronics**, New York, v. 17, n. 9, p. 657 - 661, 2006.
- [21] ZHANG, H.; YAN, H.; REECE, M. J. High temperature lead-free relaxor ferroelectric: intergrowth aurivillius phase $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ – $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ceramics. **Journal Applied Physics**, Melville, v. 107, p. 104111-104111-5, 2010.
- [22] BERTOTTI, G. ; MAYERGOZ, I. D. **The Science of Hysteresis**, New York: Academic Press, 2005. V. 3.
- [23] RABE, K. M. **Topics in Applied Physics**, Heidelberg, v. 105, 2007.
- [24] GOLDSCHIDT, V. M., **Geochemisce Veterlungsgesetze der Element**. Oslo: Norske Videnskap, 1927.
- [25] ÁVILA-BRANDE, D. A. **Fases de sillén-aurivillius: oxihaluros de bismuto y metales de transicion (W, Ti, Mn, Fe, Cu)**. Tesis (Doctorado em Ciências Químicas) – Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, Madrid, 2005. Disponível em: <<http://eprints.ucm.es/tesis/qui/ucm-t29016.pdf>>. Acesso em: 09 set. 2015.

-
- [26] HALUSKA, M. S.; MISTURE, S. T. Crystal structure refinements of the three-layer Aurivillius ceramics $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2x}\text{A}_x\text{Nb}_2\text{TiO}_{12}$ using combined X-ray and neutron powder diffraction. **Journal of Solid State Chemistry**, Maryland Heights, v. 177, n. 6, p. 1965-1975, 2004.
- [27] YUN, W.; FORBESS, M. J.; SERAJI, S.; LIMMER S. J.; CAROLYN T. P. C. Doping effect in layer structured $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ferroelectrics. **Journal Applied Physics**, Melville, v. 90, n. 10, p. 5296-5302, 2001.
- [28] AMORÍN-GONZÁLEZ, H. **Preparation and properties of ferroelectric single crystals and ceramics of bismuth layered perovskites**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro, Universidade de Aveiro, 2005. Disponível em: < <http://ria.ua.pt/handle/10773/4924>>. Acesso em: 10 out. 2015.
- [29] NETTLETON, R. E. Ferroelectric phase transitions a review of theory and experiment. **Ferroelectrics**, New York, v. 2, n. 1, p. 93-96, 1970.
- [30] HOLDEN A. N.; MATTHIAS, B. T.; MERZ, W. J.; REMEIKA, J. P. New class of ferroelectrics. **Physical Review**, New York, v. 98, p. 546, 1955.
- [31] PEPINSKY, R.; VEDAM, K. $\text{LiH}_3(\text{SeO}_3)_2$: New Room-Temperature Ferroelectric, **Physical Review**, New York, v. 114, p. 1217 - 1218, 1959.
- [32] EIBSCHUTZ, M.; GUGGENHEIM H. J. Antiferromagnetic-piezoelectric crystals - BaMe_4 (Me = Mn, Fe, Co and Ni). **Solid State Communications**, New York, v. 6, p. 737 - 740, 1968.
- [33] MESSING, G. L.; TROLIER-MCKINSTRY, S.; SABOLSKY, E. M.; DURAN, C.; KWON, S.; BRAHMAROUTU, B.; PARK, P.; YILMAZ, H.; REHRIG, P. W.; EITEL, K. B.; SUVACI, E.; SEABAUGH, M. M.; OH, K. S. Templated grain growth of textured piezoelectric ceramics. **Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences**, New York, v. 29, n.2, p. 45 - 96, 2004.
- [34] SIVAKUMAR, T.; ITOH, M. New ferroelectric aurivillius oxides: incorporation of Sc^{3+} in stoichiometric compositions. **Chemistry of Materials**, Washington, v. 23, p. 129-131, 2011.
- [35] KONG, L. B.; MA, J.; ZHU, W.; TAN, O. K. Preparation of Bi Ti O ceramics via a high-energy ball milling process. **Materials Letters**, Amsterdam, v. 51, p. 108 - 114, 2001.

-
- [36] DEBASIS, D.; TANMAY, G. K.; PANCHANAN, P. Studies of dielectric characteristics of $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ferroelectrics prepared by chemical precursor decomposition method. **Solid State Sciences**, Amsterdam, v. 9, p. 57 – 64, 2007.
- [37] GUO-ZHEN, L.; HAO-SHUANG, G.; CHUN-CHANG, W.; JIE, Q.; HUI-BIN, L. Dielectric and ferroelectric properties of La-doped $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ceramics. **Chinese Physics Letters**, Beijing, v. 24, p. 2387-2389, 2007.
- [38] FANG, P.; FAN, H.; LI, J.; LIANG, F. Lanthanum induced larger polarization and dielectric relaxation in Aurivillius phase $\text{SrBi}_{2-x}\text{La}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$ ferroelectric ceramics. **Journal Applied Physics**, Melville, v. 107, p. 064101- 064104, 2010.
- [39] LENTE, M. H.; ZANIN, A., ANDREETA, E. R. M., SANTOS, I. A.; GARCIA, D.; EIRAS, J. A., The search dielectric anomalies at cryogenic temperatures in $(1-x)[\text{Pb}(\text{MgNb})\text{O}]-x\text{PbTiO}$ sistema, **Journal Applied Physics Letters**, v. 85, p. 982, 2004.
- [40] SANTOS, I. A.; EIRAS, J. A. Phenomenological description of the diffuse phase transition in ferroelectrics. **Journal of Physics-Condensed Matter**, Bristol, v. 13, p. 11733 – 11740, 2001.
- [41] SAMARA, G. A. The relaxational properties of compositionally disordered ABO_3 perovskites. **Journal of Physics-Condensed Matter**, Bristol, v. 15, p. 367 - 411, 2003.
- [42] PAULING, L. The principles determining the structure of complex ionic crystals. **Journal of the American Chemical Society**, v. 51, p. 1010-1026, 1929.
- [43] SHAW, N. J. Densification and coarsening during solid state sintering of ceramics: a review of the models. **Power Metallurgy International**, Freiburg Im Breisgau, v. 21, p. 16 - 21, 1989.
- [44] SILVA, A. C. **Síntese de cerâmicas ferroelétricas de PLZT: Análise composicional e mecanismos de vacâncias**. 2013. 109 f. (Dissertação em Ciência dos Materiais) - Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2013.
- [45] RAHAMN, M. N. **Ceramic processing and sintering**. 2. ed. New York: Marcel Dekker, 2003.
- [46] HUANG, S.; FENG, C.; CHEN, L.; WEN, X. Dielectric properties of $\text{SrBi}_2\text{K}_x\text{Pr}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$ ceramics ($x=0, 0.04$ and 0.2). **Solid State Communications**, Kidlington, v. 133, p. 375 - 379, 2005.
- [47] WU, Y.; FORBESS, M. J.; SERAJI, S.; LIMMER, S. J. L.; CHOU, T. P. Doping effect in layer structured $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ferroelectrics. **Journal Applied Physics**, Melville, v. 90, n. 10, p. 5296 - 5302, 2001.

-
- [48] MOURE, A.; RICOTE, J.; CHATEIGNER, D.; MILLAN, P.; CASTRO, A.; PARDO, L. Texture and microstructure control in $(\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9)_{1-x} (\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9)_x$, **Journal Ferroelectrics**, New York, v. 270, p. 9 - 14, 2002.
- [49] NOGUCHI, Y.; MIYAYAMA, M.; OIKAWA, K.; KAMIYAMA, T. Cation-vacancy-induced low coercive field in La-modified $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$. **Journal Applied Physics**, Melville, v. 95, n. 8, p. 4261, 2004.
- [50] DHAK, D., DHAK, P., PRAMANIK, P., Influence of substitution on dielectric and impedance spectroscopy of $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_{2+y}\text{Nb}_2\text{O}_9$ ferroelectric ceramics synthesized by chemical route. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 254, p. 3078–3092, 2008.
- [51] BAORANG, L.; LONGTU, L.; XIAOHUI, W. Sintering behavior of bulk $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ prepared by solid-state reaction. **Ceramics International**, Kidlington, v. 29, n. 3, p. 351 – 353, 2003.
- [52] ADAMCZYK, M.; PAWELCZYK, M. Sintering time dependence of $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ceramics properties. **Archives of Metallurgy and Materials**, Krakow, v. 54, p. 979 - 984, 2009.
- [53] YAO, Y. Y.; SONG, C. H.; BAO, P.; SU, D.; LU, X. M. et al. Doping effect on the dielectric property in bismuth titanate. **Journal Applied Physics**, Melville, v. 95, n. 6, p. 3126, 2004.
- [54] KENNEDY, B. J.; QINGDI, Z.; YOSHIKA, K. KENICHI, K. Cation disorder and phase transitions in the four-layer ferroelectric Aurivillius phases $\text{ABi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (A = Ca, Sr, Ba, Pb). **Journal of Solid State Chemistry**, Maryland Heights, v. 181, n. 6, p. 1377 - 1386, 2008.
- [55] SANTOS, V. B.; PEKO, J. C. M.; MIRB, M.; MASTELARO, V. R.; HERNANDES, A. C. Microstructural, structural and electrical properties of La^{3+} -modified $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ferroelectric ceramics. **Journal European Ceramic Society**, London, v. 29, p. 751 - 756, 2009.
- [56] WOLFE, R. W.; NEWNHAM, R. E. Rare earth bismuth titanates. **Journal of the Electrochemical Society: solid state science**, Baltimore, v. 116, p. 832 - 835, 1969.
- [57] ARMSTRONG, R. A.; NEWNHAM R, E. Bismuth titanate solid solutions. **Materials Research Bulletin**, Kidlington, v. 7, p. 1025 - 1034, 1972.
- [58] RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**, Malden, v. 2, p. 65 - 71, 1969.

-
- [59] ALS-NIELSEN, J. ;MCMORROW, D. **Elements of modern X-ray physics**. New York: John Wiley & Sons Ltd., 2001. 434 p.
- [60] BOWEN, D. K.; TANNER, B. K. **High resolution X-ray diffractometry and topography**. London: Taylor & Francis, 1998. 264 p.
- [61] REIS, I. C. **Estudo das propriedades ópticas em função da composição e tratamento térmico de vidros do sistema B₂O₃ – SrO – PbO – TiO₂**. 2015. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Faculdade de Engenharia, Universidade de Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2015.
- [62] VENKATARAMAM, G.; SAHOO, D.; BALAKRISHNAN, V. **Beyond the crystalline state**. New York: Springer – Velarg, 1989.
- [63] FAZZIO, A.; WATARI, K. **Introdução à teoria de grupos com aplicações em moléculas e sólidos**. Santa Maria: Ed. da Universidade Federal de Santa Maria, 1998. 298 p.
- [64] TABACNIKS M. H.; FANTINI M. C. A. Técnicas de raios X e de feixe iônico aplicados à análise de materiais. In: ELLIOTT, E. **Physics of amorphous materials**. Longman Sci. e Tech, 1990.
- [65] CULLITY, B. D. **Elements of X-ray diffraction**. 2. ed. London: Addison-Wesley, 1978.
- [66] KOUR, P.; SINHA S. K. Studies of Sr²⁺ ion substitution on ferroelectric and piezoelectric properties of PZT nanocrystalline. **Ceramics**, Markham, v. 59, p. 34 - 38, 2013.
- [67] IZUMI, F. A., **A rietveld-refinement program RIETAN-94 for angle dispersive X-Ray and neutron powder diffraction**. Disponível em: <http://www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/rietan/fujioizumi/rietan/angle_dispersive/RIETAN-94_manual.pdf>. Acesso em: 21 jan. 2016.
- [68] LARSON, A. C. ; VON DREELE, R. B. **General Structure Analysis System GSAS** Los Alamos National Laboratory, New Mexico, 2004. (Report LAUR 86–748).
- [69] RODRÍGUEZ-CARVAJAL, J.; FULLPROF: a program for rietveld refinement and pattern matching análisis. In: SATELLITE MEETING ON POWDER DIFFRACTION OF THE CONGRESS OF THE IUCr, 15, 1990, France. **Abstracts of the...** France: [s.n.] 1990.

-
- [70] YOUNG, R., A. Introduction to the reitveld method. In: OXFORD UNIVERSITY. **The Rietveld Method**. Oxford: IUCr Monographs on Crystallography, Oxford University Press, Oxford, 1993.
- [71] PAIVA-SANTOS, C. O.; MAZON, T.; ZAGHETE, M. A.; CAMPOS, A. L. ; VARELA, J. A.; FOSCHINI, C. R. Crystal structure of BaBi₂Ta₂O₉. **Powder Diffraction**, New York, v. 15, p. 134 - 138, 2000.
- [72] SPAGNOL, P. D.; ZAGHETE, M. A.; PAIVA-SANTOS, C. O.; ANDRADE, A. V. C.; CAVALHEIRO, A. A.; TEBCHERANI, S. M.; VARELA, J. A. Effect of barium titanate seed particles on the sintering and lattice parameters in the PMN ceramics. **Journal of Materials Research**, New York, v. 17, p. 620 - 624, 2002.
- [73] NELIS, D.; CALDERON-MORENO, J. M.; POPA, M.; BAEL, M. K.; MULLENS, J.; POUCKE L. C. Formation and micro-Raman spectroscopic study of Aurivillius and fluorite-type SrBi₂Nb₂O₉ nanocrystallites obtained using an 'amorphous citrate' route. **Journal European Ceramic Society**, London, v. 26, p. 409 - 415, 2006.
- [74] NOGUCHI, Y.; MIYAYAMA, M.; KUDO, T. Direct evidence of A-site-deficient strontium bismuth tantalate and its enhanced ferroelectric properties. **Physical Review B**, New York, v. 63, p. 214102, 2001.
- [75] MOULSON, A. J.; HERBERT, J. M. **Electroceramics**. London: Chapman and Hall, 1990.
- [76] WILLIAMS D. B.; CARTER, C. B. **Transmission electron microscopy**. New York: Springer Science, 2009.
- [77] RAYLAIGH, L. Phil. Mag., 41, (1871).
- [78] LOMMEL, E. Pogg. Ann., 143, 26, (1871).
- [79] LOMMEL, E. Wiedem Ann., 3, 251, (1878).
- [80] LIU, G. Z.; WANG, C.; GU, H. S.; LU, H. B. Raman scattering study of La-doped SrBi₂Nb₂O₉ ceramics. **Journal Physics D: Applied Physics**, Bristol, v. 40, p. 7817 - 7820, 2007.
- [81] PINYANG, F.; HUIQING, F.; JIN, L.; FUJUN L., Lanthanum induced larger polarization and dielectric relaxation in Aurivillius phase SrBi_{2-x}La_xNb₂O₉ ferroelectric ceramics. **Journal Applied Physics**, Melville, p. 064104, v. 107, n. 106, 2010.
- [82] RAMARAGHAVULU, R.; BUDDHUDU, S., Structural and dielectric properties of BaBi₂Nb₂O₉ ferroelectric ceramic powders by a solid state reaction method. **Ferroelectrics**, New York, v. 460, p. 57 - 67, 2014.

-
- [83] ZHU, J. S.; QIN, H. X.; BAO, Z. H.; WANG, Y. N. X-ray diffraction and Raman scattering study of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ceramics and thin films with $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ addition. **Applied Physics Letter**, Melville, v. 79, p. 3827, 2001.
- [84] OLIVEIRA, R. C.; CAVALCANTE, L. S.; SCZANCOSKI, J. C.; AGUIAR, E. C.; ESPINOSA, J. W. M.; VARELA, J. A.; PIZANI, P. S.; LONGO E. Synthesis and photoluminescence behavior of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ powders obtained by the complex polymerization method. **Journal Alloys Compounds**, Lausanne, v. 478, p. 661 - 670, 2009.
- [85] KRENGVIRAT, W.; SREEKANTAN, S.; NOOR, A. F. M.; CHINWANITCHAROEN, C.; MUTO, H.; MATSUDA, A. Influences of pH on the structure, morphology and dielectric properties of bismuth titanate ceramics produced by a low-temperature self-combustion synthesis without an additional fuel agent. **Ceramics International**, Kidlington, v. 38, p. 3001 - 3009, 2012.
- [86] YAFENG, Q.; XIAOJUAN, W.; JUN, Z.; XIAOBING, C. Microstructure of $\text{Bi}_{3-x}\text{Nd}_x\text{TiNbO}_9$ ($0 < x < 0.75$) bismuth layer-structured ceramics. **Journal of Rare Earths**, Amsterdam, v. 25, p. 240 - 243, 2007.
- [87] SHANNON R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides, **Acta Crystallographica**, Malden, v. 32, p.751-767, 1976.
- [88] PELÁIZ-BARRANCO, A.; GUERRA J. D. S. Dielectric relaxation phenomenon in ferroelectric perovskite-related structures. **Ferroelectrics**, New York, v. 14, p. 165-186, 2010.
- [89] WANG, W.; RAO, J.; KE, H.; MENG, X.; JIA, D.; ZHOU, Y. Domain structures in hot-press sintered $\text{SrBi}_2\text{Ta}_{1.6}\text{Nb}_{0.4}\text{O}_9$ and $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ferroelectric ceramics. **Ceramics International**, Kidlington, v. 38, p. 3963 - 3967, 2012.
- [90] SHRIVASTAVA, V.; JHA, A. K.; MENDIRATTA, R. G. Dielectric studies of La and Pb doped $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ferroelectric ceramic. **Materials Letters**, Amsterdam, v. 60, p. 1459 - 1462, 2006.
- [91] NAGATA, H.; TAKENAKA, T., Additive effects on electrical properties of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ ferroelectric ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, 21, 1299-1302, 2001.

-
- [92] PEKO, J. C. M.; PORTELLES, J.; CALDERON, F.; RODRIGUEZ, G. Dielectric Anomaly and low frequency dispersion in ferroelectric materials at high temperatures. **Journal Materials Science**, New York, v. 33, p. 1633-1637, 1998.
- [93] AMORÍN, H.; KHOLKIN, A. L.; COSTA, M. E. V. Texture development and dielectric properties of SrBi₂Ta₂O₉ ceramics processed by templated grain growth. **Journal of the European Ceramic Society**, London, v. 25, p. 2453 - 2456, 2005.
- [94] NOGUCHI, Y.; KITAMURA, A.; WOO, L.; MIYAYAMA, M. Praseodymium-modified SrBi₂Ta₂O₉ with improved polarization properties at low electric field. **Journal Applied Physics**, Melville, v. 94, p. 6749 - 6752, 2003.
- [95] XIAO-BING, C.; RONG, H.; JUN, Z.; WANG-PING, L.; XIANG-YU, M. Relaxor properties of lanthanum-doped bismuth layer-structured ferroelectrics. **Journal of Applied Physics**, Melville, v. 96, n. 10, p. 5697, 2004.
- [96] HYATT, N. C.; HRILJAC, J. A.; COMYN, T. P. Cation disorder in Bi₂Ln₂Ti₃O₁₂ Aurivillius phases (Ln ¼ La, Pr, Nd and Sm). **Materials Research Bulletin**, Kidlington, v. 38, p. 837 - 846, 2003.
- [97] SUÁREZ, D. Y.; REANEY, I. M.; LEE, W. E. Relation between tolerance factor and T_c in Aurivillius compounds. **Journal of Materials Research**, New York, v. 16, p. 3139 - 3149, 2001.
- [98] CHEN, Y. C. et al. Crystallinity and electrical properties of neodymium-substituted bismuth titanate thin films, **Thin Solid Films**, Amsterdam, v. 513, p. 331-337, 2006.
- [99] LAZAREVIC, Z. et al. Spectroscopy study of Bi₄Ti₃O₁₂ obtained from mechanically activated Bi₂O₃-TiO₂ mixtures, **Journal of Alloys and Compounds**, Amsterdam, v. 453, 499-502, 2008.
- [100] DU, H.; SHI, X.; LI, H. Phase developments and dielectric responses of barium substituted four-layer CaBi₄Ti₄O₁₅ aurivillius, **Bulletin Materials Science**, Bangalore, v. 34, p. 1201 - 1207, 2011.
- [101] ZHANG, S.; SHROUT, T. R.; NAGATA, H.; HIRUMA, Y.; TAKENAKA, T. piezoelectric properties in (K_{0.5}Bi_{0.5})TiO₃-(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO₃-BaTiO₃ lead-free ceramics, **IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control**, Piscataway, v. 54, p. 910-917, 2007.
- [102] VILLEGAS, M.; JAREDIEL, T.; CABALLERO, A. C.; FENÁNDEZ, J. F., Electrical properties of bismuth titanate based ceramics with secondary phases. **Journal of Electroceramics**, New York, v. 13, p. 543 - 548, 2004.

-
- [103] WATCHARAPASORN, A.; SIRIPRAPA, P.; JIANSIRISOMBOON S., Grain growth behavior in bismuth titanate-based ceramics, **Journal of the European Ceramic Society**, London, v. 30, p. 87–93, 2010.
- [104] WU, S.; XU, Q.; ZHAO, X.; LIU, T.; LI, Y., Processing and properties of CeO₂-doped ferroelectric (Na_{0.5}Bi_{0.5})_{0.94}Ba_{0.06}TiO₃. **Materials Letters**, Amsterdam, v. 60, p. 1453 - 1458, 200
- [105] CHEN, X. Q.; YANG, F. J.; CAO, W. Q.; WANG, H.; YANG, C. P.; WANG, D. Y.; CHEN, K. Enhanced multiferroic characteristics in Fe-doped Bi₄Ti₃O₁₂ ceramics. **Solid State Communications**, Kidlington, v. 150, p. 1221-1224, 2010.
- [106] MAO, X.; SUN, H.; WANG, W.; LU, Y.; CHEN, X. Effects of Co substitutes on multiferroic properties of Bi₅FeTi₃O₁₅ ceramics. **Solid State Communications**, Kidlington, v. 152, p. 483 - 487, 2012.
- [107] SUN, L.; FENG, C.; CHEN, L. HUANG, S. Dielectric and piezoelectric properties of SrBi_{2-x}Sm_xNbO₉ (x = 0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3 and 0.4) ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, Ann Arbor, v. 90, p. 3875 – 3881, 2007.
- [108] KARTHIK C. and VARMAK. B. R., Relaxor characteristics of layered Ba_{1-(3/2)x}La_xBi₂Nb₂O₉ ceramics, **Journal of Applied Physics**. Melville, v. 101, p. 014106, 2007.
- [109] SHIMING H., FENG, W. C., CHEN, L., and WANG, Q., Relaxor Behavior of Sr_{1-x}Ba_xBi₂Nb₂O₉ Ceramics, **Journal of the American Ceramic Society**, Malden, v. 89, p. 328, 2006.
- [110] HAN, J.; ZOU, G.; ZHAO, Y., Phase transition of layered compound Ba_{1-x}Bi_{2+x}Ti_xNb_{2-x}O₉. **Solid State Communications**, Kidlington, v. 112, p. 115 - 117, 1999.
- [111] KHOLKIN, A.L.; AVDEEV, M.; COSTA, M. E. V.; BAPTISTA, J. L.; DOROGOVTSEV, S. N.; Dielectric relaxation in Ba-based layered perovskites, **Applied Physics Letters**., Melville, v. 79, p. 662, 2001.
- [112] SUBBARAO, E. C., A family of ferroelectric bismuth compounds. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, Kidlington, v. 23, p. 665 - 676, 1962.
- [113] SOMOLENSKII, G. A.; ISUPOV, V. A.; AGRANOVSKAYA A. I.; POPOV S. N., Ferroelectrics on the Oxygen-Octahedral Type with Layered Structure, **Sov. Physics Solid State**, v. 3, p. 651-655, 1961.

-
- [114] ISMUNANDAR and BRENDAN, J. K., Structure of $ABi_2Nb_2O_9$ ($A = Sr, Ba$): Refinement of Powder Neutron Diffraction Data, **Journal of Solid State Chemistry**, v. 126, p. 135–141, 1996.
- [115] KARTHIK, C.; VARMA, K. B.; MAGLIONE, M.; ETOURNEAU, J., Relaxor characteristics of layered $Ba_{1-(3/2)x}La_xBi_2Nb_2O_9$ ceramics. **Journal of Applied Physics**, Melville, v. 101, p. 014106, 2007.
- [116] SHAVARTSMAN, V. V.; COSTA, M. E. V.; AVDEEV, M.; KHOLKIN, A. L. Relaxor behavior of $BaBi_2Ta_2O_9$ and $BaBi_2Nb_2O_9$ ceramics. **Ferroelectrics**, New York, v. 296, p. 187 - 197, 2003.
- [117] TATSUHIRO, S.; KAZUHIKO, K.; JUNICHI, K.; JUNICHI, T.; HIDENOBU, I. La^{3+} Substitution for $BaBi_2Nb_2O_9$ ceramics. **Journal of Applied Physics**, Melville, v. 45, p. 7382 - 7384, 2006.

Apêndice A – Produção científica relacionada ao trabalho:

Artigos completos publicados e aceitos em periódicos

1. **I. C. Reis**, A. C. Silva, R. Guo, A. S. Bhalla, J. D. S. Guerra. Structural, microstructural and dielectric properties of tri-layered Aurivillius-type structure $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ferroelectric ceramics. *Ceram. Trans.*, 252, 131–136, 2015.
2. **I. C. Reis**, A. C. Silva, E. B. Araújo, R. Guo, A. S. Bhalla and J. D. S. Guerra, Raman scattering and dielectric properties of bi-layered $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ Aurivillius' ferroelectric Ceramics. *Ceram. Trans.* (Aceito para Publicação – Manuscript ID: 93456-259, 2015).
3. J. D. S. Guerra, **I. C. Reis**, A. C. Silva, E. B. Araújo, R. Guo, A. S. Bhalla. Phase Transition Characteristics in A-site La^{3+} modified Bi-layered Aurivillius-type Structure $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ Ferroelectric Ceramics. *Integ. Ferroelectrics*, 166, 150–157, 2015.
4. **I. C. Reis**, A. C. Silva, R. Guo, A. S. Bhalla and J. D. S. Guerra, Doping Effect on the Physical Properties of Bi-layered Aurivillius-type Structure $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ Ferroelectric Ceramics. *IEEE ISAF/IWATMD/PFM*, 99 – 102, (2014). DOI: 10.1109/ISAF.2014.6922982

Trabalhos completos publicados em anais de congressos

1. **REIS, I. C.**; SILVA, A. C.; GUO, R.; BHALLA, A. S.; Guerra, J. D. S. Doping effect on the physical properties of bi-layered aurivillius-type structure $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ferroelectric ceramics: $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ (SBN) aurivillius-type ferroelectric ceramics. In: 2014 Joint IEEE ISAF/IWATMD/PFM, 2014, State College. p. 1-4.

Trabalhos publicados em anais de congressos

1. **I. C. Reis**; A. C. Silva; R. Guo; A. S. Bhalla; J. D. S. Guerra. Effect of the lanthanum doping on the physical properties of bi-layered Aurivillius-type structure $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ferroelectric ceramics. In: XXXVIII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2015, Foz do Iguaçu. Abstracts Book. São Paulo: Sociedade Brasileira de Física, 2015. v. R0511-.

-
2. **I. C. Reis**; A. C. Silva; R. Guo; A. S. Bhalla; J. D. S. Guerra. Doping Effect on the Physical Properties of Bi-layered Aurivillius-type Structure $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ Ferroelectric Ceramics. In: 2014 Join 23rd International Symposium on Applications of Ferroelectrics (ISAF), International Workshop on Acoustic Transduction Materials and Devices (IWATMD) and Piezoresponse Force Microscopy Workshop (PFM), 2014, State College, PA. 2014 Join ISAF/IWATMD/PFM Abstracts Book. State College, PA: The Pennsylvania State University, 2014. v. 1. p. 375-375.
 3. **I. C. Reis**; A. C. Silva; R. Guo; A. S. Bhalla; J. D. S. Guerra. Studies on the phase transition characteristics of La-modified Aurivillius-type structure $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ceramics. In: XIII Brazilian Materials Research Society Meeting, 2014, João Pessoa, PB. Abstracts Book. São Paulo, SP: SBPMat, 2014. v. 1. p. 113.
 4. A. P. Barranco; Y. Gonzalez-Abreu; Y. Gagou; P. Saint-Grégoire; **I. C. Reis**; J. D. S. Guerra. Structural analysis on two-layers Aurivillius phase $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ using Raman spectroscopy. In: XIII Brazilian Materials Research Society Meeting, 2014, João Pessoa, PB. Abstracts Book. São Paulo, SP: SBPMat, 2014. v. 1. p. 113.
 5. **I. C. Reis**; A. C. Silva; R. Guo; A. S. Bhalla; J. D. S. Guerra. Structural, Microstructural and Dielectric Properties of Tri-layered Aurivillius-type Structure $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ferroelectric ceramics. In: Materials Science & Technology 2014 (MS&T-14), 2014, Pittsburgh, PA. Proceedings of MS&T 2014. Westerville, Ohio - USA: American Ceramic Society, 2014. v. 1. p. 146.
 6. **I. C. Reis**; A. C. Silva; R. Guo; A. S. Bhalla; J. D. S. Guerra. Investigation of the physical properties of rare earth modified $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ bi-layered Aurivillius-type structure ferroelectric ceramics. In: XII Brazilian Materials Research Society Meeting, 2013, Campos do Jordão, SP. Abstracts Book. São Paulo, SP: Brazilian Materials Research Society, 2013. p. Ref. 6HST.
 7. A. P. Barranco; Y. Gonzalez-Abreu; **I. C. Reis**; J. D. S. Guerra. Pyroelectricity and mechanisms of conductivity in lead free ferroelectric ceramics. In: XII Brazilian Materials Research Society Meeting, 2013, Campos do Jordão, SP. Abstracts Books. São Paulo, SP: Brazilian Materials Research Society, 2013. p. Ref. 6HPB.

8. **I. C. Reis**; GUO, R.; BHALLA, A. S.; GUERRA, J. D. S.. Substituição parcial do estrôncio por lantânio em cerâmicas ferroelétricas $\text{SrBi}_2\mathbf{B}_2\text{O}_9$ (\mathbf{B} - Nb, Ta). In: SEFIS - Semana da Física - UFU, 2015, Uberlândia -. SEFIS - Semana da Física - UFU, 2015.

9. **I. C. Reis**; SILVA, A. C.; GUO, R.; BHALLA, A. S.; GUERRA, J. D. S.. Propriedades Físicas de Cerâmicas Ferroelétricas Bi-camadas de $\text{ABi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ do Tipo Aurivillius. In: III Encontro de Pesquisadores em Ciência e Engenharia de Materiais, 2015, Ilha Solteira. Abstracts Book, 2015.