

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

Rafael Alves Lozano

***Influência da dopagem de Fe/Co sobre as propriedades dielétricas
no sistema $Bi_{3.25}Nd_{0.75}Ti_3O_{12}$***

SÃO CARLOS - SP

2025

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

***Influência da dopagem de Fe/Co sobre as propriedades dielétricas
no sistema $Bi_{3.25}Nd_{0.75}Ti_3O_{12}$***

Rafael Alves Lozano

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de São Carlos, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Fabio Luis Zabotto.

**SÃO CARLOS - SP
2025**



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Física

Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Rafael Alves Lozano, realizada em 01/04/2025.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Fabio Luis Zabotto (UFSCar)

Prof. Dr. Maycon Motta (UFSCar)

Prof. Dr. Eriton Rodrigo Botero (UFGD)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Física.

Dedico este trabalho a meus pais, Maria Antônia Alves Lozano e Carlos Roberto Lozano, os quais o estimo ao estudo desde a minha educação básica não seria possível alcançar onde hoje estou e ser quem sou. A minha irmã, Carla Alves Lozano, que com todo o seu amor sempre me desejava bons estudos. Sem vocês nada disso teria sentido.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por estar presente em todos os momentos da minha vida. Fica eternizado neste documento, que todas as minhas etapas de minha vida estudantil só assim fazem sentido se não fosse os planos de Deus.

A meus pais meus pais, Maria Antônia Alves Lozano e Carlos Roberto Lozano que sempre me apoiaram em minhas decisões, e nos momentos mais difíceis me deram forças para continuar.

À minha irmã que mesmo sentindo minha falta por todo esse período morando fora e dedicando a vida acadêmica, mas que sempre com muito amor, carinho e sorriso no rosto me desejava boa viagem, bons estudos e bom trabalho.

Muito Obrigado, amo vocês.

Ao Prof. Dr. Fabio Luis Zabotto, primeiramente pela oportunidade, pela paciência, compreensão, orientação e profissionalismo com o qual conduziu este trabalho. Se não fosse o diálogo e a forma ímpar de compreender as limitações enfrentadas na minha trajetória, este trabalho não seria possível.

Ao Prof. Dr. José Antônio Eiras pela contribuição e orientações incondicionais dada a mim e a este trabalho.

Ao Técnico em Eletrônica do Departamento de Física, Luis Roberto Contri Lopes, pelas prestativas e certas manutenções nos equipamentos do laboratório, sobretudo naqueles em que trabalhei e realizei coleta de medidas no período deste estudo. Minhas sinceras admirações pelo conhecimento de manutenção em equipamentos diversos e tão sofisticados.

A Técnica Lais Conservan Nogueira, pelos ensinamentos aos manuseios de equipamentos no Laboratório do nosso grupo, pela amizade desenvolvida e a contribuição dada a este trabalho.

Aos amigos do Grupo de Materiais Ferrosos (GMF), Vitor F. Barbosa, Rodrigo A. R Carvalho, Ricardo Pereira Bonini e Mahmoud. S. Alkathy, aos amigos do Mestrado Simone Macedo Ribeiro e Alexandre Jitsuo Fuzita que possibilitaram com que estes dois anos se torna-se menos difíceis.

A todos que de forma direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

Agradeço à UNIVESP pela oportunidade e pelo apoio recebido através da bolsa concedida dentro do programa "Formação didático-pedagógica para cursos na

modalidade a distância”, que contribuiu significativamente para o aprimoramento da minha prática docente e para o fortalecimento da minha trajetória acadêmica.

À agência de fomento CAPES, FAPESP (#2017/13769-1 e 2022/04153-5) e CNPq (CNPq/Finep/MCTIC 304200/2022-0 e CNPq/MCTI 404538/2021-5) e INCT (MATFERRCE CNPQ 406322/2022-8).

RESUMO

Com as tendências em proteção ambiental, há um interesse e uma demanda crescente no desenvolvimento de materiais ferroelétricos para substituir os materiais a base de chumbo com propriedades adequadas para as variadas aplicações tecnológicas. Neste contexto, o titanato de bismuto ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ - BiT) é um material com estrutura da família Aurivillius, ou de camadas de bismuto, de alto potencial para aplicações em dispositivos e outros aparatos tecnológicos por apresentar propriedades ferroicas e, também, multiferroicas, devido à sua composição, que mimetizam algumas características apresentadas pelo material dominante nessas aplicações, o titanato zirconato de chumbo ($\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ - PZT). Neste caso, é possível sintonizar tanto as propriedades dielétricas e ferroelétricas quanto adicionar propriedades multiferroicas e/ou fotovoltaicas ao sistema BiT por meio de dopagem com elementos químicos de interesse. Neste trabalho, foram preparadas composições do material $\text{Bi}_{3.25}\text{Nd}_{0.75}\text{Ti}_{(3-x)}(\text{Co}_{1/2}, \text{Fe}_{1/2})_x\text{O}_{12}$ (titanato de bismuto modificado com neodímio (Nd) no sítio A e com íons de ferro (Fe) e cobalto (Co) no sítio B, usando a técnica de sinterização convencional. Este trabalho propõe-se explorar os efeitos da co-dopagem de cobalto e ferro nas propriedades dielétricas, piroelétricas e ferroelétricas do sistema $\text{Bi}_{3.25}\text{Nd}_{0.75}\text{Ti}_{(3-x)}(\text{Co}_{1/2}, \text{Fe}_{1/2})_x\text{O}_{12}$, com $0 \leq x \leq 0.4$ (abreviado como BNdTFC-x). Para esse fim, foram exploradas técnicas de espectroscopia de impedância e propriedades piroelétricas em amostras com diferentes composições de dopagem de Fe/Co, submetidas a temperaturas entre 15K e 980K. A análise permitiu identificar transições de fase ferroelétrica-paraelétrica, bem como investigar a influência da co-dopagem nas propriedades elétricas e dielétricas do material. Os resultados demonstraram que a introdução de Fe e Co desloca a temperatura de transição para valores mais altos, mas também influencia nos mecanismos de condução elétrica, impactando a perda dielétrica em determinadas condições. Além disso, a variação da temperatura crítica com a dopagem sugere modificações estruturais relevantes, contribuindo para uma melhor compreensão do comportamento ferroelétrico do sistema. Essas observações tornam o material um candidato interessante para aplicações em dispositivos eletrônicos que operam em altas temperaturas.

Palavra-chave: $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, Co-dopagem Sítio B, Ferroeletricidade, Transição de fase.

ABSTRACT

With the trends in environmental protection, there is a growing interest and demand in the development of lead-free ferroelectric materials to replace lead-based materials with properties suitable for various technological applications. In this context, bismuth titanate ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ - BiT) is a material with a structure of the Aurivillius family, or bismuth layers, with high potential for applications in devices and other technological apparatuses because it presents ferroic and also multiferroic properties due to its compositional manipulation and that mimic some characteristics presented by the dominant material in these applications, lead zirconate titanate ($\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ - PZT). In this case, it is possible to tune both the dielectric and ferroelectric properties and add multiferroic and/or photovoltaic properties to the BiT system through doping with chemical elements of interest. In this work, the material $\text{Bi}_{3.25}\text{Nd}_{0.75}\text{Ti}_{(3-x)}(\text{Co}_{1/2},\text{Fe}_{1/2})_x\text{O}_{12}$ was prepared using the conventional sintering technique, which is a bismuth titanate modified with neodymium (Nd) in the Bi A site and with iron (Fe) and cobalt (Co) ions in the Ti B site. The effects of the Nd dopant confer to the BIT system the improvement of the electrical polarization, while the co-doping with Fe/Co is motivated by the search for control of the crystal structure and properties, mainly inducing multiferroic properties. Furthermore, the presence of Fe and Co in the bismuth titanate matrix can result in unexplored phenomena, such as additional phase transitions and improvement of the magnetic behavior induced by modifications. Thus, this work proposes to explore the effects of co-doping of cobalt and iron on the dielectric, pyroelectric and ferroelectric properties of the system $\text{Bi}_{3.25}\text{Nd}_{0.75}\text{Ti}_{(3-x)}(\text{Co}_{1/2},\text{Fe}_{1/2})_x\text{O}_{12}$, with $0 \leq x \leq 0.4$ (abbreviated as BNdTFC-x). For this purpose, impedance spectroscopy techniques and pyroelectric properties were explored in samples with different Fe/Co doping compositions, subjected to temperatures between 15 K and 980 K. The analysis allowed to identify ferroelectric-paraelectric phase transitions, as well as to investigate the influence of co-doping on the electrical and dielectric properties of the material. The results demonstrated that the introduction of Fe and Co shifts the transition temperature to higher values, but also influences the electrical conduction mechanisms, impacting the dielectric loss under certain conditions. Furthermore, the variation of critical temperatures with doping suggests relevant structural and electronic modifications, contributing to a better understanding of the ferroelectric behavior of the system. These observations make

the material an interesting candidate for applications in electronic devices operating at high temperatures.

Keywords: Bi₄Ti₃O₁₂, Site B co-doping, Ferroelectricity, Phase transition.

Lista de Figuras

Figura 1: Estrutura cristalina do $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, pertencente à família Aurivillius. A imagem destaca a organização das camadas, com os átomos de bismuto (Bi) em roxo, os octaedros TiO_6 em azul e os átomos de oxigênio (O) em vermelho [12].

Figura 2: O gráfico ilustra a dependência da permissividade dielétrica (ϵ) e da condutividade (σ) de um material em relação à frequência do campo elétrico aplicado. Ele também mostra os mecanismos de polarização que ocorrem em diferentes faixas de frequência [17].

Figura 3: Polarização espontânea, polarização na presença de um campo elétrico externo e polarização remanescente quando o campo é retirado. Modificado da referência [21].

Figura 4: Representação esquemática de uma curva de histerese característica do comportamento ferroelétrico, dada pela dependência não linear da polarização com o campo elétrico aplicado [11].

Figura 5: Diagrama esquemático da polarização elétrica e da permissividade real com a temperatura, apresentando os três tipos de transição de fase observados em materiais ferroelétricos e suas temperaturas características: (T_c) temperatura de Curie, (T_d) temperatura de depolarização, (T_{max}) temperatura de máxima permissividade elétrica, (T_f) temperatura de freezing e (T_B) temperatura de Burns [11].

Figura 6: Representação da transição de fase em torno da temperatura de Curie e mudança de estrutura do BIT. Imagem retirada da referência [39].

Figura 7: As constantes dielétricas das cerâmicas BNdT medidas nas frequências de 1 k, 10 k, 100 k e 1 MHz [9].

Figura 9: Ilustração do fenômeno de difração de raios-X (Lei de Bragg) [20].

Figura 10: Circuito elétrico equivalente a um material dielétrico ideal (a esquerda) e outro real (a direita).

Figura 11: Representação esquemática do sistema utilizado para caracterização dielétrica. Imagem retirada da referência [20].

Figura 12: Representação esquemática do sistema utilizado para caracterização pirolétrica. Imagem retirada da referência [16].

Figura 13: (a) Difração de raios-X de pós compostos (BNdTFC-x) medidos à temperatura ambiente e (b) diagrama esquemático da estrutura cristalina do BNdT ortorrômbico. Imagem retirada da referência [36].

Figura 14: Razão entre os parâmetros a e b em função da concentração que forma cada uma das amostras.

Figura 15: Parte real da permissividade elétrica em função da frequência para diferentes temperaturas das amostras (a) BNdTFC0, (b) BNdTFC1, (c) BNdTFC2, (d) BNdTFC3 e (e) BNdTFC4.

Figura 16: Parte real da permissividade elétrica em função da frequência à temperatura ambiente das amostras (a) BNdTFC0, (b) BNdTFC1, (c) BNdTFC2, (d) BNdTFC3 e (e) BNdTFC4.

Figura 17: Tangente de perdas ($tg \delta$) em função da frequência e da temperatura para as amostras (a) BNdTFC0, (b) BNdTFC1, (c) BNdTFC2, (d) BNdTFC3 e (e) BNdTFC4.

Figura 18: Tangente de perdas ($tg \delta$) em função de diferentes temperaturas para as amostras com concentração $x=0\%$, $x=1\%$, $x=2\%$, $x=3\%$ e $x=4\%$.

Figura 19: Permissividade elétrica em função da temperatura e da frequência para as amostras (a) BNdTFC0, (b) BNdTFC1, (c) BNdTFC2, (d) BNdTFC3 e (e) BNdTFC4.

Figura 20: Dependência da condutividade elétrica DC das amostras de (a) BNdTFC0, (b) BNdTFC1, (c) BNdTFC2, (d) BNdTFC3 e (e) BNdTFC4. em função do recíproco ($103/T$) da temperatura.

Figura 21: Parte Real da Impedância complexa em função da frequência e da temperatura para as amostras (a) BNdTFC0, (b) BNdTFC1, (c) BNdTFC2, (d) BNdTFC3 e (e) BNdTFC4.

Figura 22: Parte imaginária da Impedância complexa em função da frequência e da temperatura para as amostras (a) BNdTFC0, (b) BNdTFC1, (c) BNdTFC2, (d) BNdTFC3 e (e) BNdTFC4.

Figura 23: Parte Real da Impedância em função da parte Imaginária e da temperatura para as amostras (a) BNdTFC0, (b) BNdTFC1, (c) BNdTFC2, (d) BNdTFC3 e (e) BNdTFC4.

Figura 24: Parte real do Módulo elétrico em função da frequência e da temperatura para as amostras (a) BNdTFC0, (b) BNdTFC1, (c) BNdTFC2, (d) BNdTFC3 e (e) BNdTFC4.

Figura 25: Parte imaginária do Módulo elétrico em função da frequência e da temperatura para as amostras (a) BNdTFC0, (b) BNdTFC1, (c) BNdTFC2, (d) BNdTFC3 e (e) BNdTFC4.

Figura 26: Permissividade elétrica em função da temperatura e da frequência para as amostras (a) BNdTFC0, (b) BNdTFC1, (c) BNdTFC2, (d) BNdTFC3 e (e) BNdTFC4.

Figura 27: Permissividade elétrica em função da temperatura e da frequência para as amostras (a) BNdTFC0, (b) BNdTFC1, (c) BNdTFC2, (d) BNdTFC3 e (e) BNdTFC4.

Figura 28: Gráfico à esquerda: permissividade elétrica em função da temperatura para uma frequência fixa de 1 MHz para as diferentes concentrações. Gráfico à direita: Temperatura das anomalias T1 e T2 da permissividade elétrica em função da concentração.

Figura 29: Despolarização medida por corrente piroelétrica e permissividade real em função da temperatura para as amostras (a) BNdTFC0, (b) BNdTFC1, (c) BNdTFC2, (d) BNdTFC3 e (e) BNdTFC4.

Figura 30: Gráfico das temperaturas (anomalias) T1 e T2 na curva de permissividade e temperatura de Curie T_c em função da concentração.

Lista de tabelas

Tabela 1: Características dos óxidos precursores utilizados para a síntese do pó cerâmico e fabricação do BNdTFC-x.

Tabela 2: Descrição das amostras obtidas com as respectivas nomenclaturas utilizadas para cada composição.

Tabela 3: Resultados de refinamento de Rietveld de dados de difração de raios-X de $\text{Bi}_{3.25}\text{Nd}_{0.75}\text{Ti}_{(3-x)}(\text{Co}_{1/2},\text{Fe}_{1/2})_x\text{O}_{12}$ (BNdTFC-x), ($0 \leq x \leq 0.4$), medidos em temperatura ambiente.

Tabela 4: Valores de permissividade elétrica e tangente de perdas dielétricas em função da temperatura em 1 MHz.

LISTA DE SIMBOLOS

A	Área de um capacitor de placas paralelas
\vec{D}	Deslocamento elétrico
\vec{E}	Campo elétrico aplicado
Q	Carga elétrica
σ_{ac}	Condutividade AC
σ_{dc}	Condutividade DC
k_B	Constante de Boltzmann
\mathcal{T}	Constante de tempo
E_a	Energia de ativação
ω	Frequência angular
M''	Módulo elétrico (parte imaginária)
M'	Módulo elétrico (parte real)
Y''	Admitância (parte imaginária)
Y'	Admitância (parte real)
Z^*	Impedância complexa
Z''	Impedância (parte imaginária)
Z'	Impedância (parte real)
ε	Permissividade elétrica absoluta
ε_r	Permissividade elétrica relativa ou constante dielétrica
ε''	Permissividade elétrica (parte imaginária)
ε'	Permissividade elétrica (parte real)
ε_∞	Permissividade elétrica de polarização a altas frequências
ε_S	Permissividade estática de baixas frequências
$\tan\delta$	Tangente de perda dielétrica
τ	Tempo de relaxação
ω	Frequência angular
T	Temperatura
V	Volume do capacitor

Sumário

1. INTRODUÇÃO	14
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	18
2.1. Propriedades Dielétricas de Materiais	18
2.2. A ferroeletricidade	23
2.3. Transição de fase em materiais ferroelétricos	25
2.4. O sistema BNdTFC-x	27
2.5. Influência dos mecanismos de condução elétrica nas características dielétricas em sistemas dielétricos	31
2.6. Influência da temperatura no processo de condução	32
2.7. Influência da frequência no processo de condução.....	32
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	34
3.1. Síntese por reação de estado sólido.....	34
3.2. Sinterização Convencional	35
3.3. Caracterização estrutural	35
3.4. Espectroscopia de Impedância	37
3.5. Caracterização Piroelétrica.....	40
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	44
4.1. Síntese do $\text{Bi}_{3.25}\text{Nd}_{0.75}\text{Ti}_{(3-x)}(\text{Co}_{1/2},\text{Fe}_{1/2})_x\text{O}_{12}$ – BNdTFC-x	44
4.2. Caracterização Dielétrica em função de temperatura e frequência.....	48
4.3. Caracterização Piroelétrica.....	74
5. CONCLUSÕES	77
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	79

1. INTRODUÇÃO

A descoberta da ferroeletricidade remonta a 1920, quando Valasek identificou o comportamento ferroelétrico em um material monocristalino, o *tartarato tetra-hidratado de sódio e potássio* $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, que veio a ser conhecido pelo nome Sal de Rochelle, devido a Pier Seignette, da Cidade de La Rochelle-França, o primeiro a realizar sua preparação. [1]. O Sal de Rochelle foi precursor da descoberta da piroeletricidade, uma vez que o material respondia a estímulos elétricos quando aquecido, e piezoeletricidade, surgindo uma resposta elétrica quando o material era submetido a uma pressão externa [1-2]. Os materiais ferroelétricos vêm sendo investigados desde a sua descoberta, e, com mais intensidade após a segunda guerra mundial (1945), quando se produziram um novo cristal ferroelétrico, o *fosfato de potássio e di-hidrogênio* KH_2PO_4 (KDP), amplamente utilizado como transdutor e detector subaquático [2-4].

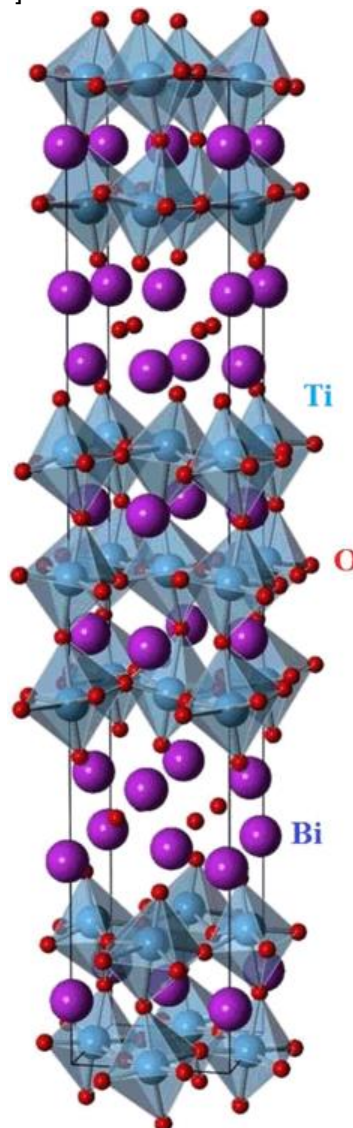
É neste contexto que surge também o composto ferroelétrico *titanato de bário* (BaTiO_3), como um novo tipo de capacitor cerâmico de alto desempenho, atingindo valores de constante dielétrica maiores que 1100, quando o que se conhecia eram valores menores ou iguais a 100 [2-4].

Entre os materiais ferroelétricos mais conhecidos estão os compostos à base de chumbo, como o titanato zirconato de chumbo (PZT), que oferecem propriedades ferroelétricas, dielétricas e piezoeelétricas excepcionais [5]. No entanto, preocupações ambientais e regulatórias têm estimulado a busca por alternativas livres de chumbo ou com baixo teor desse elemento. Desde então, várias outras composições têm sido exploradas, incluindo o titanato de sódio e bismuto ($\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$) [6], materiais ferroelétricos à base de nióbio alcalino, como o KNN ($\text{K}_{1-x}\text{Na}_x\text{NbO}_3$) [7] e sistemas de ferroelétricos estruturados em camadas [3-8], como o titanato de Bismuto (BIT).

O Titanato de bismuto ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) é um dos compostos mais simples da família Aurivillius e tem atraído atenção significativa no campo dos materiais ferroelétricos devido às suas propriedades notáveis. Ele exibe excelente desempenho em aplicações como NvRAMs (Memórias de Acesso Aleatório Não Volátil, do inglês Non-Volatile Random Access Memories), principalmente por sua resistência à fadiga — a degradação do material após repetidos ciclos de polarização — além de apresentar outras propriedades elétricas otimizadas. Além disso, quando comparado a outros

materiais ferroelétricos (BaTiO_3 , $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ etc.), este composto apresenta alta temperatura de Curie (T_c), o que torna útil em uma ampla faixa de temperatura. Sua estrutura cristalina consiste em camadas de fluorita (Bi_2O_2)⁺² e camadas de perovskita ($\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1}$)²⁻ dispostas alternadamente ao longo do eixo c , conforme Figura 1. Devido a aplicabilidade do BIT como dispositivos eletrônicos na indústria de cerâmicas eletrônicas, eles têm desempenhado um papel crucial em várias investigações científicas e tecnológicas devido às suas propriedades únicas, como histerese elétrica, piezoelectricidade e capacidade de armazenar energia. Ao longo das últimas décadas, esses materiais foram amplamente estudados e aplicados em dispositivos como capacitores, sensores, atuadores e memórias ferroelétricas (FeRAM) [9-11].

Figura 1: Estrutura cristalina do $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, pertencente à família Aurivillius. A imagem destaca a organização das camadas, com os átomos de bismuto (Bi) em roxo, os octaedros TiO_6 em azul e os átomos de oxigênio (O) em vermelho [12].



No entanto, o BIT apresenta desafios relacionados a alta condutividade elétrica e baixa polarização remanescente [13]. Na busca por melhorias nas propriedades, diversas modificações foram realizadas neste sistema por meio da substituição de íons nos sítios A e B de sua estrutura. Nesse contexto, a dopagem com neodímio (Nd) em sítios de bismuto e com ferro (Fe) e cobalto (Co) no sítio de titânio (Ti) tem se mostrado uma abordagem eficaz para aprimorar as propriedades dielétricas e ferroelétricas [9,10,12,36]. A substituição de bismuto por neodímio no composto $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ – BNdT) amplia significativamente a polarização remanescente em comparação com o composto puro [12].

Desta forma, este trabalho teve como principal objetivo estudar os efeitos da co-dopagem com Co/Fe no sistema $\text{Bi}_{3.25}\text{Nd}_{0.75}\text{Ti}_{(3-x)}(\text{Co}_{1/2},\text{Fe}_{1/2})_x\text{O}_{12}$, buscando entender as alterações nas propriedades dielétricas em função de temperatura e frequência. A pesquisa também procurou correlacionar essas propriedades com as transições de fases no sistema $\text{Bi}_{3.25}\text{Nd}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ modificado no sítio B. Para isso, este documento foi organizado da seguinte forma:

O Capítulo 2 traz a fundamentação teórica, abordando os conceitos essenciais para compreender o comportamento dielétrico de materiais ferroelétricos. São discutidas as propriedades dielétricas e o fenômeno da ferroeletricidade, além das transições de fase características desses materiais. Em seguida, apresenta-se o sistema BNdTFC-x, detalhando sua estrutura e influências da dopagem na resposta elétrica. O capítulo também explora os mecanismos de condução elétrica e como fatores como temperatura e frequência afetam essa condução.

No Capítulo 3, são descritos os materiais e métodos utilizados na pesquisa. Inicialmente, detalha-se o processo de síntese do material por reação no estado sólido, seguido pela etapa de sinterização convencional. A caracterização estrutural é apresentada, incluindo técnicas para análise da microestrutura do material. Além disso, são explicados os procedimentos de espectroscopia de impedância, fundamentais para investigar as propriedades dielétricas, e a caracterização pirolétrica, que permite avaliar a resposta do material sob variações de temperatura.

O Capítulo 4 apresenta os resultados e discussões, apresentando as análises estruturais para confirmar a formação da fase desejada. Em seguida, são discutidos os resultados da caracterização dielétrica, enfatizando a influência da temperatura e da frequência no comportamento do material. Por fim, os resultados da caracterização

piroelétrica são apresentados, permitindo avaliar o impacto da dopagem na resposta térmica do material.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. Propriedades Dielétricas de Materiais

Quando um campo elétrico é aplicado em um material dielétrico, ocorre um fenômeno conhecido como polarização. Esse processo refere-se ao deslocamento relativo das cargas positivas e negativas presentes em átomos ou moléculas [14-15], e pode ser descrito como o momento de dipolo por unidade de volume:

$$\vec{P} = \frac{\Sigma \vec{\mu}}{V} \quad (1)$$

onde $\Sigma \vec{\mu}$ é o somatório de todos os momentos dipolares apontando ao longo da direção do campo elétrico aplicado, em um volume V do dielétrico [14-15]. Macroscopicamente, essa polarização resulta em um aumento da capacitância de um capacitor, quando um dielétrico é inserido entre as placas condutoras.

Considerando um capacitor de placas paralelas com áreas A e separado por uma distância d , inicialmente preenchido por vácuo, se uma diferença de potencial v é aplicada ao capacitor, suas placas são carregadas com cargas positivas $+q$ e negativas $-q$ por unidade de área ($q = Q/A$) [11, 14-16]. O campo elétrico estabelecido é perpendicular a superfície das placas, com uma intensidade em qualquer ponto entre elas, negligenciando os efeitos de borda em primeira aproximação, de $E = v/d$. A capacitância C_0 deste capacitor é então definida por:

$$C_0 = \frac{Aq}{v} \quad (2)$$

Usando algumas relações básicas da eletrostática podemos reescrever C_0 como:

$$C_0 = \frac{\epsilon_0 A}{d} \quad (3)$$

onde $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} (F/m)$ é a permissividade elétrica do vácuo. Essa relação demonstra que a capacitância C_0 depende apenas da geometria do capacitor e não das cargas ou do campo elétrico aplicado.

Ao inserir um material dielétrico homogêneo entre as placas, a diferença de potencial diminui para uma mesma carga armazenada. Se a diferença de potencial se mantém constante, ocorre um deslocamento de cargas do dielétrico, sendo as cargas negativas $-q$ atraídas em direção a placa carregada positivamente, e as cargas positivas $+q$ atraídas em direção a placa carregada negativamente. Este efeito faz com que surjam cargas ligadas nas superfícies adjacentes as placas, aumentando

assim as cargas das placas em um valor P . Então a capacitância do capacitor com o dielétrico é dada por:

$$C = \frac{A(q + P)}{v} \quad (4)$$

Para dielétricos lineares, a polarização é diretamente proporcional ao campo elétrico \vec{E} no ponto considerado, conforme a relação **[15-16]**:

$$\vec{P} = \chi \varepsilon_0 \vec{E} \quad (5)$$

onde (χ) é a constante de proporcionalidade conhecido como susceptibilidade elétrica (uma grandeza adimensional).

A unidade de polarização no sistema internacional de unidades (SI) é dada por (C/m²), enquanto do produto ($\chi \varepsilon_0$), que é conhecido como susceptibilidade dielétrica absoluta é dado por (F/m). Em casos de dielétricos não lineares, como é o caso dos ferroelétricos (discutidos na seção 2.2.), não ocorre a proporcionalidade linear entre a polarização \vec{P} e o campo elétrico \vec{E} . Em dielétricos isotrópicos a direção dos vetores \vec{P} e \vec{E} coincide em cada ponto e o fator de proporcionalidade entre eles, assim como foi assumido em (5) é uma grandeza escalar. Para dielétricos anisotrópicos, a relação entre \vec{P} e \vec{E} é tensorial, e (5) pode ser escrita como:

$$P_i = \chi_{ik} \varepsilon_0 E_k \quad (6)$$

onde P_i representa a polarização elétrica em função da permissividade do vácuo ε_0 , do campo elétrico E_k e da susceptibilidade elétrica χ_{ik} . De acordo com Maxwell no contexto da eletrodinâmica clássica, o campo elétrico em materiais dielétricos pode ser descrito pelo vetor deslocamento elétrico \vec{D} , que incorpora os efeitos da polarização **[14-16]**:

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (7)$$

Sabendo que também pode ser expresso como:

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \varepsilon \vec{E} \quad (8)$$

podemos relacionar a permissividade à susceptibilidade:

$$\varepsilon = 1 + \chi \quad (9)$$

A equação (9) mostra claramente que a permissividade elétrica de qualquer material é maior que um, pois $\chi \geq 0$, sendo $\chi = 0$ apenas no vácuo. A partir de (9), substituindo $\chi = \varepsilon - 1$ em (5), a polarização pode ser escrita da seguinte forma:

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \vec{E} (\varepsilon - 1) \quad (10)$$

Uma descrição microscópica simples da polarização dielétrica concentra-se no comportamento individual das cargas elétricas presentes nos átomos ou moléculas quando submetidos a um campo elétrico externo. Quando um dielétrico é exposto a esse campo, ocorrem alterações na distribuição eletrônica ao redor dos núcleos atômicos, levando à formação de dipolos elétricos. Dependendo da estrutura molecular do material, esses dipolos podem ser permanentes (como em moléculas polares) ou induzidos (em moléculas apolares) [17-18].

Em materiais isotrópicos, na ausência de um campo elétrico, os dipolos elétricos permanentes encontram-se orientados de forma aleatória devido à agitação térmica, resultando em uma polarização líquida nula. Contudo, sob a influência de um campo elétrico, esses dipolos se alinham parcialmente na direção do campo, aumentando a polarização do material. Em contrapartida, em materiais anisotrópicos, a resposta do material ao campo elétrico depende da direção cristalográfica, o que requer uma análise mais detalhada usando tensores para descrever a relação entre polarização e campo elétrico [19].

A intensidade do momento de dipolo induzido pode ser descrita em termos da polarizabilidade molecular, α , uma grandeza que relaciona o campo elétrico aplicado \vec{E} com o momento de dipolo induzido em cada molécula:

$$\vec{\mu} = \alpha \vec{E} \quad (11)$$

Para um volume contendo N moléculas por unidade de volume, a polarização total será dada por:

$$\vec{P} = N\alpha \vec{E} \quad (12)$$

Considerando a aplicação de um campo elétrico alternado (dependente da frequência), a resposta dielétrica de um material envolve o comportamento do material frente a variações do campo elétrico com o tempo.

O deslocamento elétrico \vec{D} e a polarização \vec{P} podem não responder instantaneamente às variações do campo elétrico aplicado. Isso ocorre porque os dipolos presentes no material levam um certo tempo para se reorganizar, o que depende das características do meio polarizável. Essa defasagem entre o campo e a resposta do material resulta em perdas dielétricas. Como resultado, há um atraso de fase entre o campo aplicado e o deslocamento elétrico. Assim, a variação temporal do campo elétrico pode ser expressa por [16,19-20]:

$$E(t) = E_0 \cos(\omega t) \quad (13)$$

onde E_0 é a amplitude e ω a frequência angular do campo elétrico aplicado. Da mesma forma, o deslocamento elétrico em função do tempo é dado por:

$$D(t) = D_0 \cos(\delta) \cos(\omega t) + D_0 \sin(\delta) \sin(\omega t) \quad (14)$$

Sendo δ a diferença de fase com relação ao campo elétrico.

Considerando a relação entre a frequência e o atraso de fase do deslocamento elétrico, observa-se que a constante dielétrica deve ser tratada como uma grandeza complexa (ε^*), a qual varia conforme a frequência. Ela é expressa pela seguinte equação:

$$\varepsilon^* = \varepsilon'(\omega) - \varepsilon''(\omega) \quad (15)$$

onde $\varepsilon'(\omega)$ é a parte real, que se trata da permissividade relativa, enquanto $\varepsilon''(\omega)$ é a parte imaginária, denominada de fator de perdas dielétricas. Substituindo (14) e (15) em (8), obtemos:

$$\varepsilon'(\omega) = \frac{D_0}{\varepsilon_0 E_0} \cos(\delta) \quad (16)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{D_0}{\varepsilon_0 E_0} \sin(\delta) \quad (17)$$

A partir da relação entre (16) e (17), podemos determinar o ângulo δ , como:

$$\frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon'(\omega)} = \tan(\delta) \quad (18)$$

onde $\tan(\delta)$ é chamado de tangente de perdas dielétricas.

Em uma ampla faixa de frequências, a depender dos diferentes tipos de polarização, observa-se respostas para a parte real e imaginária da permissividade elétrica em regiões de frequências de dispersão distintas. Cada mecanismo é caracterizado por uma frequência crítica, que depende da natureza específica dos dipolos envolvidos. A dissipação de energia, relacionada diretamente às perdas dielétricas, pode ser associada a diferentes fatores, como:

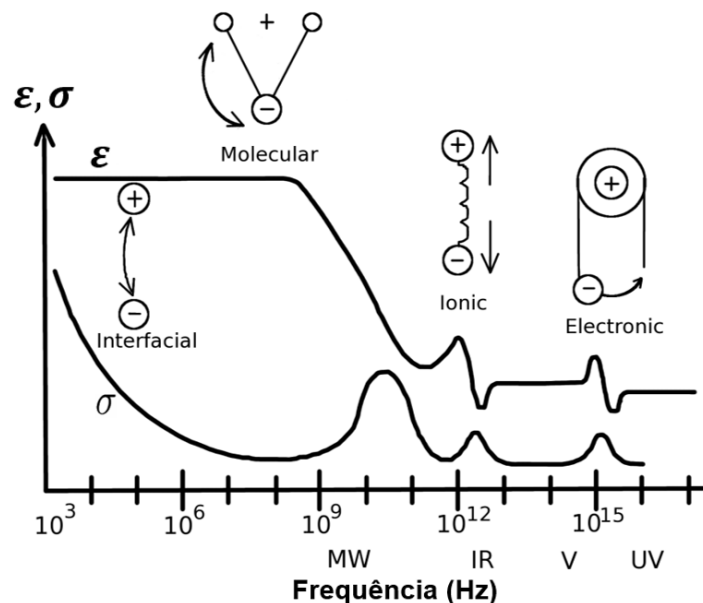
- a) Perdas ressonantes: Decorrentes do deslocamento elástico de íons e elétrons;
- b) Perdas dipolares: Devidas à reorientação de momentos dipolares ou ao deslocamento de íons entre posições de equilíbrio.

A aplicação de um campo elétrico, não representa a instantaneidade da polarização em um dielétrico devido à inércia das cargas elétricas do material. Na Figura 2 é apresentado os principais mecanismos de polarização elétrica, que podem levar à dispersão dielétrica e à dissipação de energia, incluem:

- a) Polarização interfacial: Ocorre em baixas frequências ($\sim 10^3$ – 10^6 Hz) e está associada ao acúmulo de cargas em interfaces, como contornos de grão e barreiras de potencial. Esse mecanismo tem grande influência na permissividade elétrica do material;
- b) Polarização molecular (orientacional): Presente em materiais com dipolos permanentes, ocorre na faixa de micro-ondas ($\sim 10^6$ – 10^9 Hz). Esses dipolos tentam se alinhar ao campo elétrico aplicado, mas sua resposta é limitada pela agitação térmica e pelas interações com moléculas vizinhas;
- c) Polarização iônica: Observada na região do infravermelho ($\sim 10^{12}$ Hz), envolve o deslocamento relativo de íons na rede cristalina sob a ação do campo elétrico. Esse efeito pode ser intensificado com o aumento da temperatura, devido à distorção dos modos normais de vibração da rede;
- d) Polarização eletrônica: Ocorre em altíssimas frequências ($\sim 10^{15}$ Hz, na faixa do ultravioleta) e resulta da deformação das nuvens eletrônicas ao redor dos átomos ou moléculas sob a influência do campo elétrico.

Cada mecanismo contribui de forma única para as propriedades dielétricas, e sua influência é modulada por condições ambientais e estruturais do material.

Figura 2: O gráfico ilustra a dependência da permissividade dielétrica (ϵ) e da condutividade (σ) de um material em relação à frequência do campo elétrico aplicado. Ele também mostra os mecanismos de polarização que ocorrem em diferentes faixas de frequência [17].

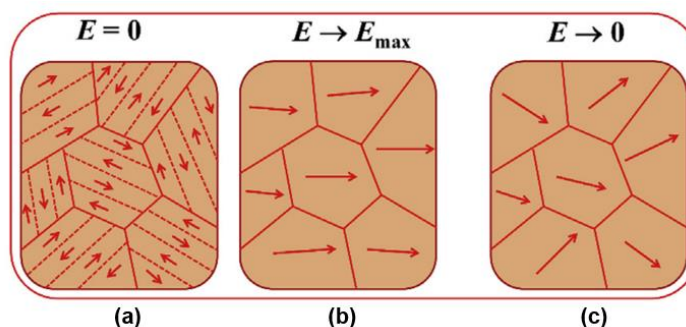


2.2. A ferroeletricidade

Do ponto de vista estrutural, existem 32 grupos cristalinos possíveis para formação de cristais dielétricos, dos quais, 21 deles não apresentam centros de simetria, ou seja, são não-centrossimétricos. Devido a assimetria cristalina neste grupo é possível observar formação de polarização espontânea. Desses, 20 apresentam a característica da piezoeletricidade, caracterizada pela modulação da polarização elétrica pela aplicação de deformação mecânica. Dessa classe, há um subgrupo de materiais que possuem polarização espontânea dependente da temperatura, os denominados cristais piroelétricos[11,21]. Uma pequena parcela desse subgrupo, apresenta como característica interessante a existência de polarização elétrica, em um intervalo de temperatura, controlada e chaveada por campos elétricos. Neste caso, os materiais que apresentam essa possibilidade de manipulação de polarização por campos elétricos são chamados de ferroelétricos. Assim, os materiais ferroelétricos apresentam a propriedade física manifestada pela existência de uma polarização elétrica espontânea, em determinado intervalo de temperatura, que pode ser orientada entre duas ou mais direções cristalográficas distintas através da aplicação de um campo elétrico externo [21-24].

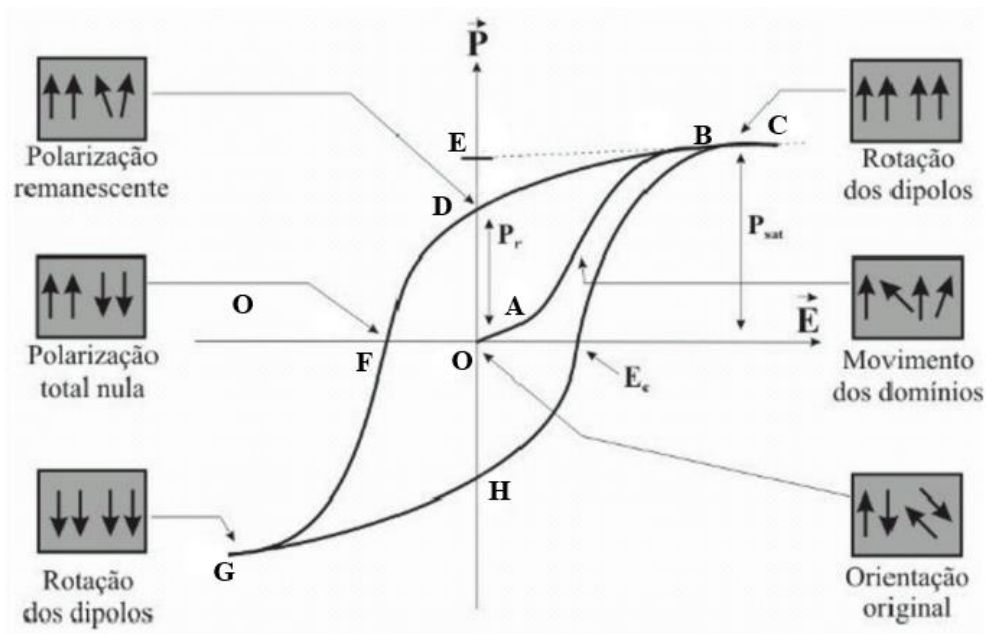
Uma característica fundamental dos materiais ferroelétricos é a presença de domínios, que são regiões onde os dipolos elétricos estão alinhados em uma mesma direção. Na Figura 3 representa-se esquematicamente a disposição dos domínios em um material ferroelétrico. As fronteiras que separam os domínios são chamadas de paredes de domínios [21-25]. Na Figura 3(a) observa-se um ferroelétrico normal no estado inicial (amostra como sinterizada), onde todos os domínios estão orientados aleatoriamente, em que as linhas sólidas representam 3(b) apresenta a estrutura do sistema ferroelétrico ao ser aplicado um campo elétrico ($E \rightarrow E_{\text{máx}}$), onde os domínios ferroelétricos ficarão alinhados na direção do campo elétrico aplicado; e, Figura 3(c), o campo retorna a zero ($E \rightarrow 0$), resultando nas configurações de domínio ferroelétrico após remoção do campo elétrico, onde, apesar de relaxamento da posição máxima, a maioria dos domínios permanecem orientados na mesma direção a qual o campo elétrico foi aplicado. Desta forma, após a aplicação de um campo elétrico, o material ferroelétrico apresenta, portanto, polarização macroscópica efetiva diferente de zero [21-25].

Figura 3: Polarização espontânea, polarização na presença de um campo elétrico externo e polarização remanescente quando o campo é retirado. Modificado da referência [21].



Esse processo de interação entre domínios ferroelétricos e o campo elétrico externo gera, do ponto de vista macroscópico uma curva não linear e típica de um sistema ferroelétrico, a histerese ferroelétrica, conforme apresentado na Figura 4. Para um material que inicialmente apresenta uma distribuição aleatória de seus domínios ferroelétricos (ponto O na Figura 4), a aplicação de um campo elétrico externo (\mathbf{E}) faz com que seus dipolos elétricos comecem a alinhar-se (ponto A) até chegar à configuração onde todos os dipolos ficam orientados na mesma direção do campo elétrico externo (ponto B). Se o campo elétrico aplicado continua sendo incrementado e não se observa alteração da polarização (\mathbf{P}), permanecendo-se constante, indica que o sistema alcançou a polarização de saturação (\mathbf{P}_s) (ponto C) [24,26]. Após a saturação, se o campo elétrico aplicado for invertido e variado, a polarização do material apresentará um valor não nulo quando o campo elétrico for novamente zero, o que indica que o material mantém um certo grau de ordenamento de seus dipolos na ausência do campo elétrico. Esta polarização é denominada de polarização remanescente (\mathbf{P}_r) do material (ponto D). Ao continuar aumentando o campo elétrico (\mathbf{E}) no sentido oposto ao inicial, deve-se obter um valor do campo elétrico onde o material apresente novamente uma polarização total nula (Ponto F), sendo este valor do campo elétrico denominado como campo coercitivo (\mathbf{E}_c) [11,26-27]. Ao continuar aplicando campo na direção oposta, os domínios ferroelétricos são reorientados novamente, e alinhados à direção do novo campo, atingindo a polarização de saturação, mas com sinal oposto ($-\mathbf{P}_r$) (Ponto G). Quando o campo elétrico é novamente invertido, a curva de histerese será fechada, sendo este o comportamento típico de um material ferroelétrico convencional [20,26-30].

Figura 4: Representação esquemática de uma curva de histerese característica do comportamento ferroelétrico, dada pela dependência não linear da polarização com o campo elétrico aplicado [11].



2.3. Transição de fase em materiais ferroelétricos

Fornecendo energia térmica (com o incremento da temperatura), os materiais ferroelétricos sofrem transição de fase pela mudança estrutural entre uma fase com simetria polar de longo alcance (a polarização não é apenas local, mas organizada em todo o as regiões de domínios ferroelétricos) para uma simetria centrossimétrica não polar (desaparecimento da polarização espontânea: ou seja, uma fase paraelétrica). Isto ocorre em uma temperatura conhecida como temperatura de Curie (T_c). Esta mudança de simetria ou transição de fase estrutural pode ser classificada de primeira ordem, segunda ordem ou difusa, dependendo como o material se despolariza em função da temperatura [31-33].

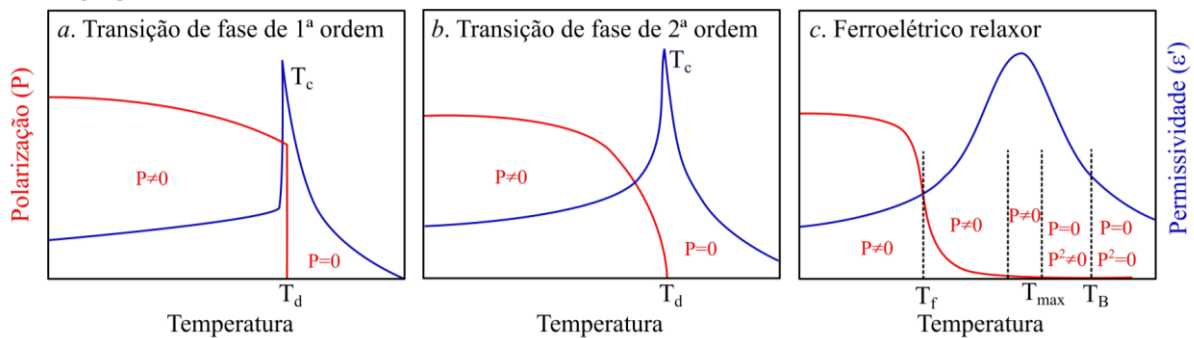
Em alguns materiais, como o *titanato de bário* ($BaTiO_3$) e o *titanato de chumbo* $PbTiO_3$, observa-se que, ao atingir a temperatura de Curie (T_c), a polarização espontânea desaparece abruptamente. Concomitantemente, a curva da parte real da permissividade elétrica apresenta um incremento abrupto, resultando em um pico estreito que é independente da frequência do campo elétrico aplicado nas caracterizações dielétricas, sendo este comportamento denominado como *transição*

de fase de primeira ordem, conforme **Figura 5 (a)**. Outro comportamento que pode ser observado, é quando a queda da polarização espontânea com o incremento da temperatura é contínua, e a parte real da permissividade apresenta um pico máximo alargado, em seguida a transição de fase com o desaparecimento da polarização espontânea, esta é considerada uma transição de fase de segunda ordem, conforme **Figura 5 (b)** [11]. Em materiais que apresentam transições de fase de primeira e segunda ordem, as curvas do inverso da parte real da permissividade elétrica em função da temperatura seguem um comportamento linear desde altas temperaturas até T_c estabelecida pela lei de Curie-Weiss [24,33].

Alguns materiais ferroelétricos apresentam transição de fase ferroelétrica-paraelétrica do tipo difusa (TFD), caracterizada por uma ampla faixa de temperatura onde ocorre a mudança de fase, ao invés de um ponto crítico bem definido. Esse comportamento pode ter origem tanto em fatores intrínsecos quanto extrínsecos do material. Intrinsecamente, a TFD está associada à presença de desordem química ou estrutural no sítio cristalográfico — como ocorre em sistemas co-dopados, nos quais diferentes cátions ocupam posições específicas da rede, induzindo flutuações locais na polarização. Por outro lado, fatores extrínsecos, como variações na microestrutura, defeitos, tensões internas ou gradientes composicionais introduzidos durante o processamento, também podem contribuir para a difusão da transição. Neste caso, uma transição de fase difusa, **Figura 5 (c)**, é caracterizada pela presença de um pico de máxima permissividade amplo que se estende em uma grande faixa de temperatura nas curvas da parte real da permissividade elétrica sem a presença de quebra de simetria, e uma queda contínua da polarização espontânea que desaparece em temperaturas maiores a T_{max} . Este comportamento pode estar relacionado com flutuações composicionais em uma ampla faixa de temperaturas. Um caso típico de transições de fases difusas é observado na classe de materiais ferroelétricos relaxores, devido à existência de regiões ferroelétricas (polares) e paraelétricas (não polares, as quais se tornam macrorregiões polares com a redução da temperatura [34]. Para a TFD pode se observar um aumento da largura no pico de máxima permissividade elétrica em relação ao comportamento observado para um ferroelétrico e, portanto, é comum estudar o comportamento dielétrico em função de uma temperatura de máxima permissividade elétrica (T_m), uma vez que o sistema pode ser analisado como uma função de distribuição de T_c em torno de um valor

médio. Do ponto de vista teórico, estes materiais não satisfazem à lei de Curie-Weiss na fase paraelétrica, apresentando uma dependência quadrática do tipo $\epsilon = (T - T_m)^{-2}$, onde T_m representa a temperatura de máxima permissividade elétrica [11,21-23].

Figura 5: Diagrama esquemático da polarização elétrica e da permissividade real com a temperatura, apresentando os três tipos de transição de fase observados em materiais ferroelétricos e suas temperaturas características: (T_c) temperatura de Curie, (T_d) temperatura de depolarização, (T_{max}) temperatura de máxima permissividade elétrica, (T_f) temperatura de freezing e (T_B) temperatura de Burns [11].



2.4. O sistema BNdTFC-x

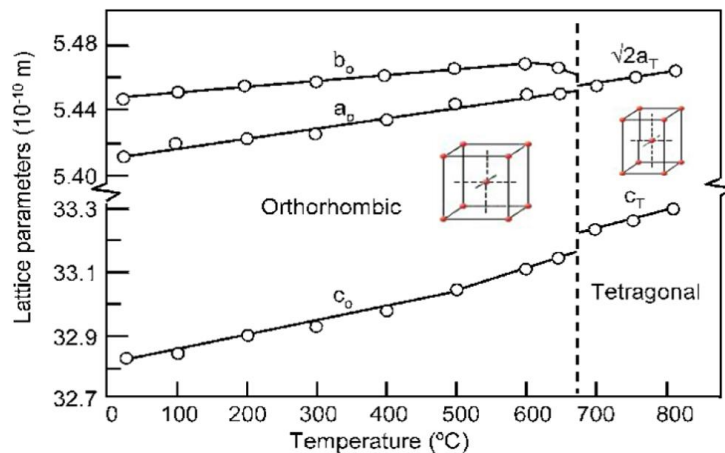
Os compostos baseados na fase Aurivillius, como $\text{Bi}_{3.25}\text{Nd}_{0.75}\text{Ti}_{(3-x)}(\text{Co}_{1/2},\text{Fe}_{1/2})_x\text{O}_{12}$, têm sido amplamente estudados devido às suas propriedades ferroelétricas. No entanto, a introdução de cátions magnéticos em sua estrutura tem despertado grande interesse, uma vez que permite a obtenção de uma ordem ferromagnética à temperatura ambiente, sugerindo um potencial multiferroico significativo.

Nessa classe de materiais, os sítios A são ocupados por cátions de grande raio, como Bi, Sr e Na, enquanto os sítios B são geralmente preenchidos por elementos como Ti, Nb, Mn e Fe. Dessa forma, a dopagem com Fe e Co na estrutura de $\text{Bi}_{3.25}\text{Nd}_{0.75}\text{Ti}_{(3-x)}(\text{Co}_{1/2},\text{Fe}_{1/2})_x\text{O}_{12}$ tem como objetivo não apenas modificar suas propriedades magnéticas, mas também explorar sua aplicabilidade em dispositivos multifuncionais, impulsionando o desenvolvimento de novos materiais multiferroicos.

Na Figura 6, os símbolos a_o , b_o e c_o representam os parâmetros de rede do titanato de bismuto (BiT), que definem as dimensões da célula unitária do material. O

BIT cristaliza em uma estrutura ortorrômbica, na qual os três parâmetros de rede possuem valores distintos ($a \neq b \neq c$), refletindo a anisotropia estrutural do material. Além disso, os ângulos entre os eixos cristalográficos são todos iguais a 90° ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$), o que é característico do sistema ortorrômbico. Neste caso, o sistema é ferroelétrico até a temperatura de Curie ($T_c = 675^\circ\text{C}$). Há uma transição de fase de ortorrômbica não centrossimétrica para tetragonal centrossimétrica, a qual é de grande importância para se compreender as propriedades estruturais e ferroelétricas desse material [35-38]. Esta fase ortorrômbica é estável em temperaturas próximas a 700°C [39-41].

Figura 6: Representação da transição de fase em torno da temperatura de Curie e mudança de estrutura do BIT. Imagem retirada da referência [39].



O sítio A da estrutura perovskita ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) é tipicamente ocupado por cátions grandes como Bi^{3+} . Bi^{3+} tem raio iônico 1.17 \AA , enquanto Nd^{3+} tem 1.109 \AA na mesma coordenação. A substituição de Bi por Nd reduz ligeiramente o volume da célula unitária e diminui a ortorrômbicidade, aproximando a estrutura de uma fase mais simétrica (tetragonal). Isso melhora a estabilidade estrutural e reduz as perdas elétricas devido à menor volatilidade do Bi durante a síntese.

Segundo Ivanov *et al.* (2017) investigaram a dependência da composição nas propriedades multifuncionais das cerâmicas $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ dopadas com Nd e indicando um aumento da polarização remanescente.

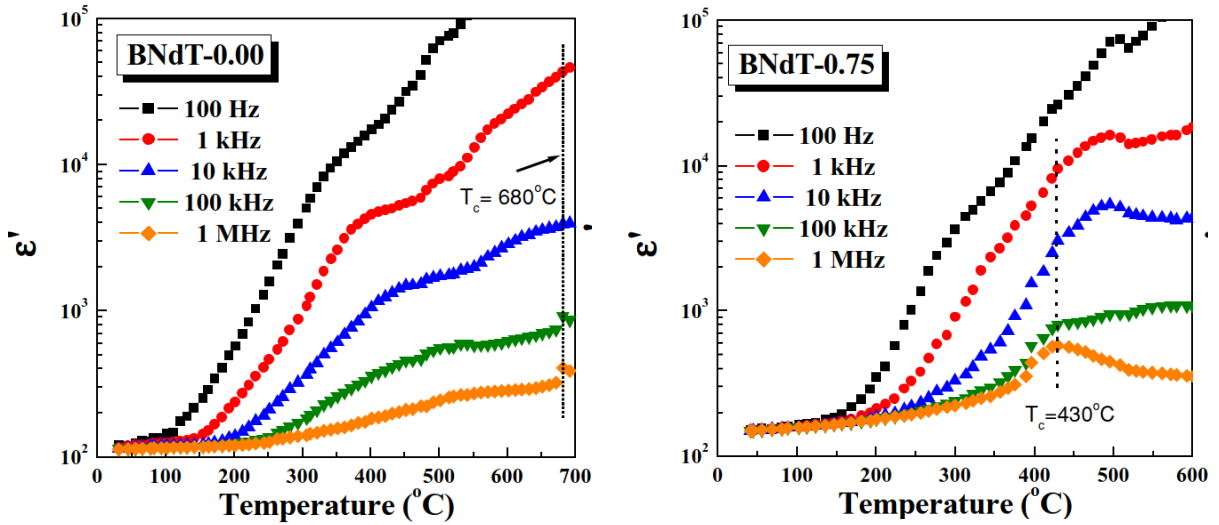
O sistema $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ foi estudado na literatura com o objetivo de investigar as alterações em suas propriedades dielétricas e ferroelétricas causadas pela dopagem de Nd no sítio A. De acordo com a Figura 7, as propriedades dielétricas apresentaram

mudanças significativas com o aumento da substituição de Nd. O aumento na dopagem resultou em uma diminuição na temperatura de Curie (T_c). Por exemplo, no caso do BIT puro ($x=0$), o T_c foi observado próximo a 680 °C, enquanto para $x=0.75$, o T_c caiu para 430 °C. Essa redução é atribuída à substituição parcial de Bi por Nd, que modifica as forças de ligação dentro da estrutura.

Além disso, a dopagem de Nd promoveu o alargamento do pico da constante dielétrica em função da temperatura, indicando uma transição de fase difusa. A transição difusa é evidência de heterogeneidades na estrutura devido à presença de defeitos locais, como vacâncias de bismuto e oxigênio, que aumentam com a dopagem [12]. Outro efeito notável foi a dispersão dielétrica em baixas frequências observadas nas amostras dopadas com Nd. Essa dispersão foi atribuída à movimentação de cargas espaciais e íons dentro do material, fenômeno associado aos defeitos estruturais induzidos pela dopagem. Tais defeitos podem atuar como armadilhas para portadores de carga, influenciando tanto a resposta dielétrica quanto as propriedades de condução do material.

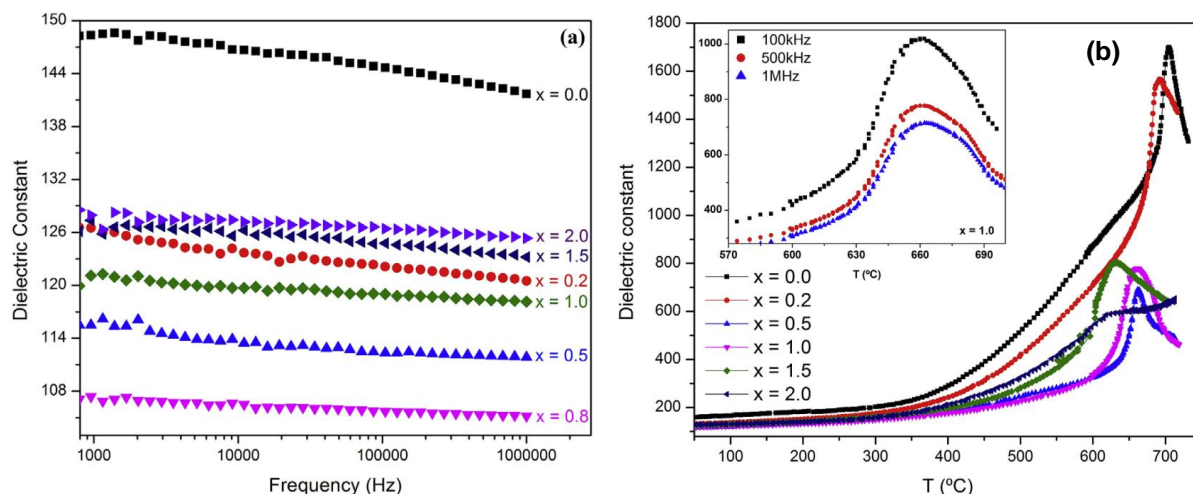
Já o sítio B é ocupado por Ti^{4+} em uma coordenação octaédrica. Com base no tamanho iônico do Ti^{4+} (0.605 Å), Fe^{3+} (0.645 Å) e Co^{3+} (0.61 Å), a substituição parcial por Fe^{3+} e Co^{3+} em Ti causa distorções na estrutura octaédrica, aumentando ligeiramente a tilting (inclinação) dos octaedros TiO_6 , o que influencia a ferroeletricidade e pode induzir acoplamento magnetoelétrico.

Figura 7: As constantes dielétricas das cerâmicas BNdT medidas nas frequências de 1 k, 10 k, 100 k e 1 MHz [9].



Lavado & Stachiotti (2018) [37], estudaram o $\text{Bi}_4\text{Ti}_{(3-x)}(\text{Nb}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})_x\text{O}_{12}$ e mostraram a variação da constante dielétrica (ϵ_r) à temperatura ambiente. O $\text{Bi}_4\text{Ti}_2(\text{Nb}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})\text{O}_{12}$, que representa dopagem no Sítio B com Fe e Nb, por exemplo, tem uma constante dielétrica de aproximadamente 115 enquanto o BIT apresentou um valor de 145. Na Figura 7 (a) é visto que não há um aumento sistemático da constante dielétrica em altas concentrações de Fe/Nb. Na Figura 7 (b) observa-se a dependência da constante dielétrica com a temperatura. Os resultados apresentados indicam que a temperatura de transição de fase ferroelétrica (T_c) diminui com o aumento da concentração de Fe/Nb. Em particular, o sistema $\text{Bi}_4\text{Ti}_2(\text{Nb}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})\text{O}_{12}$ exibe a temperatura de transição aproximadamente 40°C inferior à da matriz BIT, onde os autores relacionaram o comportamento observado à redução das distorções ortorrômbicas no sistema com a co-dopagem (Figura 8).

Figura 8: (a) Gráfico da constante dielétrica em função da frequência e (b) constante dielétrica em função da temperatura. Modificado da referência [37].



2.5. Influência dos mecanismos de condução elétrica nas características dielétricas em sistemas dielétricos

Os mecanismos de condução em materiais dielétricos são frequentemente explicados em termos de processos intrínsecos e extrínsecos. A condução intrínseca ocorre devido à estrutura cristalina do material, enquanto a condução extrínseca está associada a defeitos estruturais, impurezas ou dopantes. No caso de materiais de estrutura perovskita e de camadas de bismuto, a condução frequentemente está relacionada à presença de vacâncias de oxigênio, polarons e outros defeitos estruturais gerados durante a síntese e o processamento térmico [20,42-44].

As vacâncias de oxigênio desempenham um papel crucial no aumento da condutividade elétrica em muitos materiais. Essas vacâncias são frequentemente geradas durante a sinterização em altas temperaturas ou sob baixa pressão parcial de oxigênio. Quando um átomo de oxigênio é removido de seu sítio na rede cristalina, ele deixa dois elétrons no local. Esses elétrons podem ser excitados para a banda de condução, contribuindo para a condutividade elétrica. O processo de ionização ocorre criando elétrons livres que podem interagir com íons metálicos, como Fe^{3+} , levando à formação de pequenos polarons [20]. O mecanismo de condução por polarons envolve o movimento de portadores de carga (elétrons ou lacunas) entre sítios vizinhos. Esse processo, conhecido como "hopping", pode ocorrer entre íons do

mesmo tipo, mas com diferentes estados de oxidação. Os íons de metais de transição, como o ferro, facilitam esse mecanismo devido à sua capacidade de variar facilmente entre diferentes estados de valência.

2.6. Influência da temperatura no processo de condução

No contexto de condução elétrica, a ativação térmica da condução elétrica é um dos processos fundamentais no transporte de carga em materiais dielétricos. Esse mecanismo ocorre devido à excitação térmica de elétrons localizados para estados de energia mais altos. Em materiais com vacâncias de oxigênio, os elétrons podem ser excitados da banda de valência para a banda de condução, resultando em condutividade elétrica [18,20,45]. O processo de hopping associado à ativação térmica é descrito pela relação de Arrhenius, onde a condutividade (σ) depende exponencialmente da temperatura:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (19)$$

onde σ_0 é a condutividade em temperatura altas, E_a é a energia de ativação, k_B é a constante de Boltzmann, e T é a temperatura absoluta. A energia de ativação (E_a) está relacionada à barreira energética que os elétrons precisam superar para se deslocarem entre os sítios de condução. Este comportamento do tipo Arrhenius é caracterizado, por uma linha reta pode ser obtida quando o logaritmo natural (\ln) da condutividade é representado em função do inverso da temperatura. A energia de ativação pode ser determinada a partir da inclinação da reta no gráfico de $\ln(\sigma)$ em função de $1/T$, enquanto a sua interceptação com o eixo y fornece o valor de σ_0 [18,20,45].

Esse mecanismo é particularmente relevante em materiais ferroelétricos dopados, onde defeitos estruturais e vacâncias de oxigênio podem influenciar a resposta dielétrica. Em temperaturas mais altas, a excitação térmica pode fornecer energia suficiente para superar as barreiras associadas aos mecanismos de condução, levando ao aumento da condutividade elétrica.

2.7. Influência da frequência no processo de condução

A condução elétrica AC por hopping, característica de materiais desordenados e semicondutores amorfos, revela um comportamento complexo em função da

frequência aplicada. De acordo com a Lei Universal da Condutividade AC, a condutividade elétrica em materiais dielétricos segue a expressão **[20, 46]**:

$$\sigma_{AC}(\omega) = \sigma_{DC}(\omega) + A\omega^s \quad (20)$$

onde $\sigma_{DC}(\omega)$ é a condutividade contínua (DC), A é uma constante relacionada ao material e à temperatura, ω é a frequência angular ($\omega = 2\pi f$), s é o expoente que caracteriza o mecanismo de condução e varia tipicamente entre 0 e 1.

Esta lei evidencia que a condutividade elétrica AC aumenta com a frequência em processos de condução por hopping, uma vez que a taxa de salto entre sítios energéticos se intensifica com a elevação da frequência oscilante. Em baixas frequências ($\omega \rightarrow 0$), a condutividade se aproxima da condutividade DC, pois os portadores têm tempo suficiente para responder ao campo aplicado. À medida que a frequência aumenta, observa-se uma elevação da condutividade devido ao aumento da taxa de saltos.

Em frequências muito altas, no entanto, ocorre uma saturação ou transição para outro regime de transporte, caracterizada pela diminuição do valor do expoente s , indicando que a influência do campo elétrico oscilante atinge um limite máximo de eficiência na condução **[46-49]**.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo aborda a obtenção e caracterização de materiais cerâmicos, destacando etapas fundamentais como a síntese por reação de estado sólido, a sinterização convencional e as técnicas de caracterização estrutural, dielétrica e piroelétrica. Inicialmente, será descrito o processo de síntese por reação de estado sólido, enfatizando a moagem e a calcinação como etapas essenciais para a formação de novas fases cristalinas. Em seguida, será explorada a sinterização convencional, um processo térmico que promove a densificação do material através da difusão e coalescência das partículas.

A caracterização estrutural será discutida por meio da difratometria de raios-X (DRX), técnica utilizada para identificar as fases cristalinas e os espaçamentos interplanares. Ademais, a espectroscopia de impedância será apresentada como ferramenta para investigar as propriedades dielétricas e a relaxação dielétrica do material, permitindo a análise da permissividade elétrica em função da temperatura e frequência. Por fim, será explorada a caracterização piroelétrica, que avalia a resposta do material a variações de temperatura, fornecendo informações sobre a transição de fase ferroelétrica e seu impacto nas propriedades elétricas do sistema estudado.

3.1. Síntese por reação de estado sólido

A síntese por reação de estado sólido é uma técnica amplamente utilizada na obtenção de materiais cerâmicos devido à sua simplicidade, alta produtividade e capacidade de produzir materiais com propriedades uniformes e reproduzíveis. Essa metodologia envolve processos físicos e químicos fundamentais, como moagem e calcinação, que permitem a formação de novas fases através de reações químicas entre os precursores sólidos [51].

Os pós precursores desempenham um papel crucial no sucesso do processo, pois suas características influenciam diretamente etapas subsequentes, como a conformação do corpo verde e a sinterização, impactando na microestrutura final do material cerâmico [52].

A moagem é a primeira etapa essencial na síntese por reação de estado sólido. Essa etapa tem como principais objetivos reduzir o tamanho das partículas dos pós precursores e garantir a homogeneidade na mistura das fases constituintes [51-52].

Após a moagem, o material é submetido a um tratamento térmico conhecido como calcinação, que ocorre em temperaturas elevadas. O objetivo dessa etapa é promover reações químicas entre os precursores, permitindo a formação das fases desejadas e eliminando impurezas ou subprodutos, como água ou gases adsorvidos [51-53].

3.2. Sinterização Convencional

A sinterização convencional é um dos métodos mais utilizados na densificação de materiais cerâmicos e metálicos. Nesse processo, o pó previamente compactado na geometria desejada é aquecido em um forno a altas temperaturas, promovendo reações de difusão que resultam na coalescência das partículas e na eliminação de porosidade [51]. Este método não utiliza pressão externa durante o aquecimento, sendo o mecanismo de densificação exclusivamente térmico.

Os principais parâmetros que governam a sinterização convencional são a temperatura, o tempo de permanência no patamar térmico e o perfil de aquecimento e resfriamento. Esses fatores determinam diretamente a microestrutura e, conseqüentemente, as propriedades finais do material [51-52]. A temperatura deve ser suficiente para ativar os mecanismos de transporte de massa, como difusão de contorno de grão e difusão em volume, sem atingir o ponto de fusão do material. Temperaturas inadequadas podem resultar em amostras com crescimento excessivo de grãos e o tempo de sinterização é igualmente crítico. Tempos muito curtos podem levar a uma densificação incompleta, enquanto tempos excessivos promovem o crescimento de grãos, reduzindo a resistência mecânica do material [52-53].

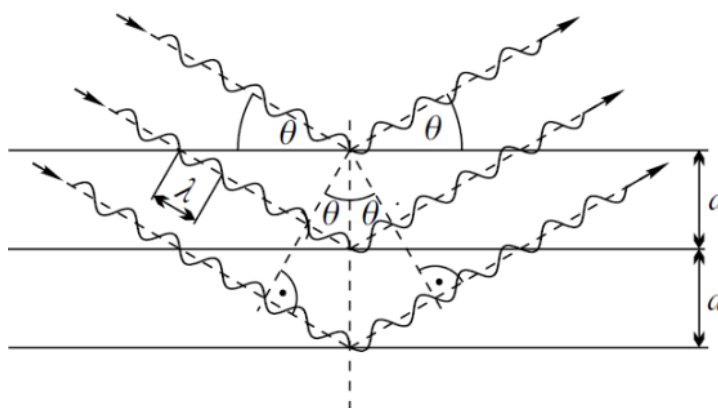
3.3. Caracterização estrutural

A caracterização estrutural de materiais pode ser realizada por meio da técnica de difratometria de raios-X (DRX), que se baseia na interação dos raios-X com a amostra. Raios-X são radiações eletromagnéticas com comprimentos de onda na ordem de 1 Å, capazes de se difratar ao incidir sobre cristais. Esse fenômeno é fundamentado na teoria proposta por W. L. Bragg (1913), que descreveu a difração como um processo de interferência entre os raios-X que são refletidos em planos atômicos paralelos dentro do cristal.

De acordo com Bragg, os átomos no cristal estão dispostos em planos regulares e espaçados por distâncias específicas, chamadas de d . Quando um feixe

de raios-X atinge a amostra, ele reflete de maneira especular, ou seja, o *ângulo de incidência é igual ao ângulo de reflexão* [55]. Esse fenômeno pode ser descrito pelas leis da reflexão, sendo crucial para a observação da difração, conforme ilustrado na Figura 9.

Figura 9: Ilustração do fenômeno de difração de raios-X (Lei de Bragg) [20].



A interferência entre os raios-X refletidos depende da diferença de fase entre eles. Quando a diferença de fase é um múltiplo inteiro de 2π , ocorre uma interferência construtiva, resultando na intensificação do feixe refletido. Caso contrário, se a diferença de fase não for múltipla de 2π , ocorre interferência destrutiva e não se observa feixes espalhados. Isso significa que a difração será observada apenas em ângulos específicos de incidência [55].

Se o feixe incidente incidir com um ângulo θ com o plano do cristal, de acordo com as leis de reflexão, o feixe refletirá com o mesmo ângulo com o plano, de modo que o ângulo de deflexão do feixe incidente é 2θ . A diferença de caminho entre dois raios refletidos a partir dos planos adjacentes é $\Delta s = 2d \sin \theta$. Então, em termos da diferença de caminho Δs , a interferência construtiva ocorre quando Δs é um múltiplo inteiro do comprimento de onda λ . Portanto, o princípio fundamental da difração de raios-X, também conhecido como Lei de Bragg, pode ser expresso pela equação:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (21)$$

onde n é um número inteiro.

Em termos práticos, o DRX é utilizado para estudar a estrutura cristalina de materiais, já que o padrão de difração obtido permite a determinação dos espaçamentos interplanares (d) e, por consequência, a caracterização detalhada da disposição atômica no cristal.

3.4. Espectroscopia de Impedância

A relaxação dielétrica refere-se ao tempo que um sistema leva para retornar à sua configuração original após ser submetido a um campo elétrico externo. Em materiais ferroelétricos, esse fenômeno é investigado por meio da espectroscopia de impedância, uma técnica que permite analisar a dependência da permissividade elétrica em relação à temperatura e à frequência. Existem diferentes tipos de métodos espectroscópicos, cada um relacionado a uma faixa de frequência característica, onde busca-se estudar uma propriedade específica de cada material. Destacam-se, por exemplo, a espectroscopia eletrônica, de micro-ondas, Raman, infravermelho, a espectroscopia de impedância, e espectroscopia dielétrica, dentre outras [56]. Devido ao interesse em estudar as propriedades relacionadas com processos condutivos nos materiais ferroelétricos, os métodos espectroscópicos mais usados são a espectroscopia de impedâncias e espectroscopia dielétrica, cuja resposta de interesse, em frequências, é basicamente na região de 1 kHz até 1 MHz. Em particular, com o uso dessas técnicas é possível obter importantes informações acerca do caráter elétrico e dielétrico, respectivamente, de uma ampla variedade de materiais e dispositivos, informações estas necessárias para o desenvolvimento de novas tecnologias em vários ramos da ciência.

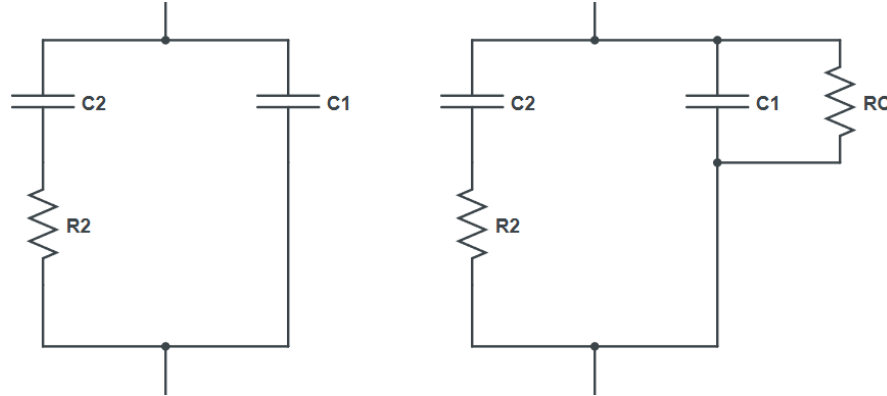
Uma das características essenciais dos materiais ferroelétricos é a transição entre estados polar e não polar, que pode ser identificada através da variação da permissividade elétrica (tanto sua parte real quanto imaginária) e das medições piroelétricas. As propriedades dielétricas desses materiais são determinadas a partir da capacitância de um capacitor de placas paralelas, no qual a amostra é inserida entre as placas [57]. A capacitância C desse sistema é descrita pela seguinte equação:

$$C = \frac{\varepsilon A}{d} \quad (22)$$

onde ε , é a permissividade elétrica do meio, A é área da placa do capacitor, equivalente à área de seção transversal da amostra e d é a distância de separação entre as placas, ou seja, a espessura do material. Nos dielétricos ideais (isolantes), não há condução elétrica porque não há portadores de carga. No entanto, nos dielétricos reais, pode haver uma corrente de condução gerada por cargas, buracos ou defeitos na rede cristalina do material [20,28,57-58]. A análise de dados após a caracterização dielétrica frequentemente requer modelagem de dielétricos, o que é auxiliado por sua representação como circuitos elétricos equivalentes. Um material

dielétrico ideal pode ser modelado por um circuito RC paralelo equivalente, como mostrado na Figura 10.

Figura 10: Circuito elétrico equivalente a um material dielétrico ideal (a esquerda) e outro real (a direita).



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Vamos considerar a admitância (Y) do material que representa o circuito acima, que é o inverso da impedância (Z) e é expressa como:

$$Y = \frac{1}{Z} = \frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2} \quad (23)$$

onde, $z_1 = \frac{1}{i\omega C_1}$ e $z_2 = \frac{1}{i\omega C_2} + R_2$ e considerando a constante de tempo para segmento $R_2 C_2$ como $\mathcal{T} = R_2 C_2$. Portanto, para o sistema de **circuito elétrico ideal**, a admitância total é dada por:

$$Y = \left(i\omega C_0 + \frac{i\omega C_2}{1 + i\omega \mathcal{T}} \right) \quad (24)$$

Um material dielétrico ideal pode ser representado por um circuito com um único capacitor C_2 , por isso, podemos considerar a admitância de um capacitor com uma capacitância geométrica C_0 , sendo:

$$Y = i\omega \varepsilon^* C_0 \quad (25)$$

onde ε^* é a permissividade elétrica complexa relativa do material.

Igualando as equações (24) e (25) e separando a parte real da parte imaginária, tem-se ambas as dependências da permissividade elétrica com a frequência dada pela equação abaixo.

$$\varepsilon' = \varepsilon'_\infty + \frac{(\varepsilon'_s - \varepsilon'_\infty)}{1 + \omega^2 \mathcal{T}^2} \quad (26)$$

$$\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon'_s - \varepsilon'_\infty) \omega \mathcal{T}}{1 + \omega^2 \mathcal{T}^2} \quad (27)$$

Já para um dielétrico real, existe uma corrente de condução. Para representar esse sistema é preciso inserir no circuito um resistor (com condutividade σ) em paralelo com o capacitor C_1 . Sendo que a admitância total para este novo sistema é dado pela equação abaixo:

$$Y = \left(i\omega C_0 + \frac{i\omega C_2}{1 + i\omega\mathcal{T}} \right) + \sigma \quad (28)$$

onde σ é a condutividade.

Realizando a mesma separação que foi feita para um dielétrico ideal, obtém-se uma equação para ε' e ε'' corrigida pela resistividade do meio:

$$\varepsilon' = \varepsilon'_\infty + \frac{(\varepsilon'_s - \varepsilon'_\infty)}{1 + \omega^2\mathcal{T}^2} - \frac{\sigma''}{C_0\omega} \quad (29)$$

$$\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon'_s - \varepsilon'_\infty)\omega\tau}{1 + \omega^2\mathcal{T}^2} + \frac{\sigma'}{C_0\omega} \quad (30)$$

Pode ser observado que em materiais que possuem condução, a permissividade elétrica será influenciada principalmente para baixas frequências. Supondo σ real, somente a parte complexa da permissividade elétrica será influenciada pela condução [28,59].

De modo simples, pode-se considerar a amostra como sendo um circuito RC em paralelo (circuito real). Assim, medindo a admitância complexa (Y), sob a influência de um campo elétrico tem-se que:

$$Y = G + iB \quad (31)$$

com a condutância $G = \sigma(A/d)$ e a susceptância $B = \omega C$, obtém-se que:

$$\varepsilon' = \frac{Bd}{\omega\varepsilon_0 A} \quad (32)$$

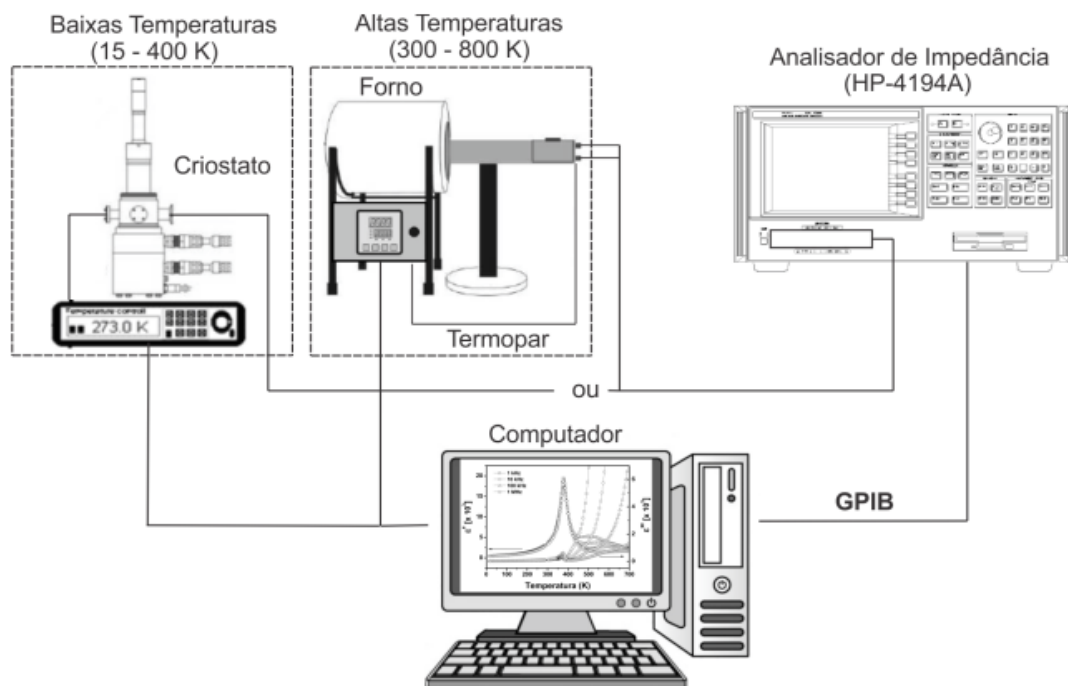
$$\varepsilon'' = \frac{Gd}{\omega\varepsilon_0 A} \quad (33)$$

onde ω é a frequência angular do campo elétrico aplicado e σ é a condutividade elétrica complexa.

Para a realização das medidas foram utilizados um analisador de impedância 4194A (Agilent) pertencente ao Grupo de Materiais Ferroicos (GMF) do DF-UFSCar, que mede as grandezas condutância G e susceptância B em função da temperatura e frequência. As medidas foram realizadas em amostras com superfícies paralelas com eletrodos de prata (depositados manualmente com tinta prata e curado a 590°C/30min) no intervalo de frequência de 100Hz a 1MHz, e de temperatura de 15 K

a 973 K, com taxa de 2 K/min de aquecimento/resfriamento. Para as medidas, utilizou-se o analisador de impedância acoplado a um criostato (APD 201) e um controlador de temperatura DTC 9650 para o intervalo de temperatura entre 15K e 400 K, ou a um forno do tipo mufla, interfaceados a um computador (entre 300 K a 973 K). A Figura 11 apresenta uma representação esquemática do sistema de caracterização dielétrica que está sendo utilizado neste trabalho.

Figura 11: Representação esquemática do sistema utilizado para caracterização dielétrica. Imagem retirada da referência [20].



3.5. Caracterização Piroelétrica

Dado que um material ferroelétrico é também um sistema piroelétrico, eles apresentam polarização espontânea em um certo intervalo de temperatura e em ausência de um campo elétrico externo. Para os materiais ferroelétricos o fenômeno da piroeletricidade aparece somente na região onde a fase é polar, ou seja, até a temperatura de transição de fase paraelétrica-ferroelétrica.

O deslocamento elétrico (D) pode ser escrito como uma função do strain (S) e da temperatura (T) e, por sua vez, o strain é função do stress (X) e da temperatura [28,57-58], assim:

$$dD = \left(\frac{\partial D}{\partial S}\right)_T dS + \left(\frac{\partial D}{\partial T}\right)_\varepsilon dT \quad (34)$$

$$dD = \left(\frac{\partial D}{\partial X}\right)_T dX + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_X d\theta \quad (35)$$

Substituindo agora dS em dD com E constante, tem-se:

$$\left(\frac{\partial D}{\partial \theta}\right)_X = \left(\frac{\partial D}{\partial T}\right)_S + \left(\frac{\partial D}{\partial S}\right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_X \quad (36)$$

onde o primeiro termo a direita da equação corresponde ao efeito piroelétrico primário e o segundo termo ao efeito piroelétrico secundário. Nas condições de strain e campo elétrico constante, o segundo termo da equação desaparece e podemos definir o coeficiente piroelétrico de strain constante como:

$$p^S = \left(\frac{\partial P_S}{\partial T}\right)_{S,E} \quad (37)$$

Portanto, esse coeficiente depende somente da variação da polarização com a temperatura. Em ferroelétricos, é de se esperar que o valor deste coeficiente seja máximo próximo a transição para-ferroelétrica. Porém, em condições reais, um material é livre de deformar-se, e não apresenta strain constante em todo o intervalo de temperatura, uma vez que ele sofre dilatações. Então pode-se escrever [57]:

$$\left(\frac{\partial D}{\partial T}\right)_X = \left(\frac{\partial D}{\partial T}\right)_S + \left(\frac{\partial D}{\partial X}\right)_T \left(\frac{\partial X}{\partial S}\right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_X \quad (38)$$

e considerando o campo elétrico constante, dessa forma:

$$p_i^X = p_i^S + d_{ijk}^T c_{jklm}^{T,E} \alpha_{lm}^\sigma \quad (39)$$

sendo p_i^X o efeito piroelétrico total, p_i^S o efeito piroelétrico primário e o $d_{ijk}^T c_{jklm}^{T,E} \alpha_{lm}^\sigma$ o efeito piroelétrico secundário. Experimentalmente, ao mudar a polarização de um material, aparecerão cargas na superfície, e se for possível medi-las podemos obter a variação da polarização do material.

Considerando a amostra como um capacitor de placas paralelas, um método para se medir a variação de polarização em função da temperatura é medir a corrente gerada entre as placas de um capacitor:

$$i_p = Ap \frac{\partial T}{\partial t} \quad (40)$$

onde A é a área do capacitor, p é o coeficiente piroelétrico e $\frac{\partial T}{\partial t}$ é a taxa de variação da temperatura.

A partir dessa relação para a corrente induzida, a polarização espontânea para as cinco amostras do sistema $\text{Bi}_{3.25}\text{Nd}_{0.75}\text{Ti}_{(3-x)}(\text{Co}_{1/2}, \text{Fe}_{1/2})_x\text{O}_{12}$, foram obtidas a partir das equações abaixo:

$$P = \frac{1}{A} \int i \, dt \quad (41)$$

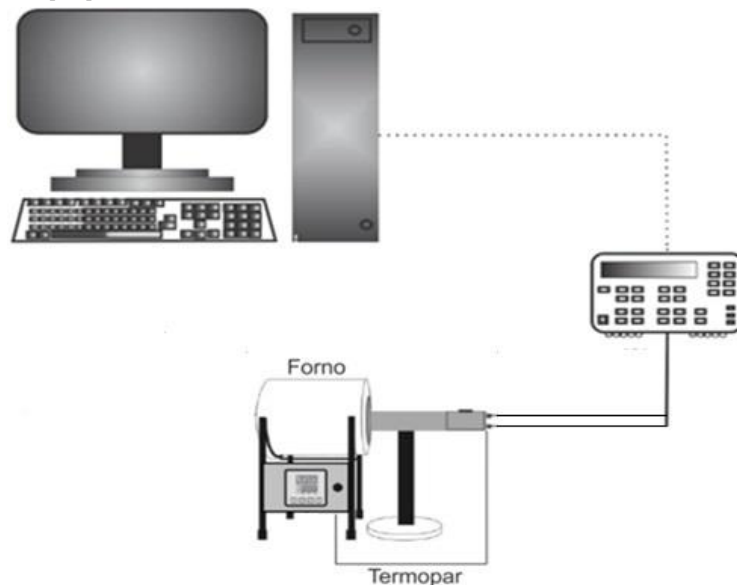
Mas, $\beta = \frac{dT}{dt} \therefore dt = \frac{dT}{\beta}$

Reescrevendo tem-se que:

$$P = \frac{1}{A} \int i \frac{dT}{\beta} = \frac{1}{A\beta} \int i \, dT \quad (42)$$

Para realização das medidas de corrente piroelétrica foi utilizado um eletrômetro programável KEITHLEY 617, cuja faixa de medida de corrente é de 10^{-16} a 10^{-2} A. Primeiramente as amostras foram polarizadas a uma taxa constante de 3 kV/mm, em seguida, o processo se inicia com aquecimento com taxa de aquecimento de 5 K/min. A Figura 12 mostra o esquema do sistema que será usado neste trabalho para realização das medidas de corrente piroelétrica.

Figura 12: Representação esquemática do sistema utilizado para caracterização piroelétrica. Imagem retirada da referência [16].



A análise dos dados obtidos em ambas as técnicas serão correlacionadas entre si e confrontadas com resultados esperados na literatura para os sistemas estudados a fim de se estudar possíveis transições de fases ferroelétricas e ferroicas nos sistemas propostos, assim como a determinação de mecanismos de condução e dispersão nos materiais estudados, viabilizando o entendimento sobre a dinâmica que

rege os processos dielétricos nos sistemas estudados e a sua correlação com o processo de co-dopagem no sitio B da estrutura aurivillius BiT modificado.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos ao longo da pesquisa são expostos nesta seção, sendo embasados por uma revisão bibliográfica recente, dados coletados em laboratório, e medidas realizadas com técnicas específicas disponíveis, seguidas de uma análise detalhada acompanhada das respectivas discussões. A caracterização estrutural, marca o início da apresentação dos resultados. No item 4.1, são apresentados os resultados da caracterização estrutural, com destaque para os dados de difração de raios-X das amostras de BNdTFC-x, onde são identificados e analisados os parâmetros de rede obtidos por meio do refinamento de Rietveld. A caracterização dielétrica é abordada no item 4.2, começando com a aplicação da técnica de Espectroscopia de Impedância no subtópico 4.2.1, onde são apresentados os estudos realizados em diferentes condições térmicas. No subtópico 4.2.2, são detalhadas as medições piroelétricas realizadas a altas temperaturas.

4.1. Síntese do $\text{Bi}_{3.25}\text{Nd}_{0.75}\text{Ti}_{(3-x)}(\text{Co}_{1/2},\text{Fe}_{1/2})_x\text{O}_{12}$ – BNdTFC-x

O material analisado neste estudo foi fornecido pelo pesquisador Dr. Mahmoud Saleh Mohammed Alkathy, colaborador do projeto (com financiamento FAPESP 2017/13769-1 e 2022/04153-5). A presente seção deste trabalho se concentra na breve descrição do processo de fabricação da cerâmica a ser estudada. As amostras de pó foram sintetizadas através do método de **reação do estado sólido, SSR** (*solid-state reaction*). O procedimento inicia-se com os pós precursores, Bi_2O_3 (pureza de 99,97%), TiO_2 (pureza de 99,8%), Nd_2O_3 (pureza de 99,99%) todos fabricados pela Alfa Aesar (EUA) e Co_3O_4 (pureza de 99,8%), Fe_2O_3 (pureza de 99,8%) ambas da Sigma-Aldrich (EUA) – vide tabela 1 - foram empregados como materiais iniciais para a obtenção dos pós dopados com Co/Fe na proporção de $\text{Bi}_{3.25}\text{Nd}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BNdT). As razões estequiométricas dos precursores foram calculadas com base na fórmula: $\text{Bi}_{3.25}\text{Nd}_{0.75}\text{Ti}_{(3-x)}(\text{Co}_{1/2},\text{Fe}_{1/2})_x\text{O}_{12}$, com $x=0$, $x=1$, $x=2$, $x=3$ e $x=4$. Os materiais iniciais foram moídos e subsequentemente secos em forno a 60 °C por 1 hora. Os pós secos foram calcinados a 850 °C utilizando um forno convencional, com uma taxa de aquecimento/resfriamento de 5 °C/min e tempo de permanência de 8 horas. Posteriormente, os pós calcinados foram moídos novamente e peneirados em 60 mesh para confirmar a homogeneidade do tamanho das partículas. As fases presentes nos materiais em pó calcinados foram identificadas por difratômetro de

raios-X de pó utilizando o equipamento Bruker D8. Após essas etapas, os pós são conformados na forma de discos de 10 mm de diâmetro. Os corpos cerâmicos foram, então, sinterizados por prensagem convencional a temperatura de 1200°C/3h para $x = 0$ e 950°C/3h para $0 \leq x \leq 0.4$. Essa metodologia está descrita em [36].

Tabela 1: Características dos óxidos precursores utilizados para a síntese do pó cerâmico e fabricação do BNdTFC-x.

Óxidos	Fabricantes	Pureza (%)
Bi_2O_3	Alfa Aesar, EUA	99,97
TiO_2	Alfa Aesar, EUA	99,8
Nd_2O_3	Alfa Aesar, EUA	99,99
Co_3O_4	Sigma-Aldrich, EUA	99,8
Fe_2O_3	Sigma-Aldrich, EUA	99,8

Fonte: Elaboração do próprio autor.

Foram preparadas cinco amostras do sistema $\text{Bi}_{3.25}\text{Nd}_{0.75}\text{Ti}_{(3-x)}(\text{Co}_{1/2}, \text{Fe}_{1/2})_x\text{O}_{12}$ com variação da concentração de dopantes no sítio B da estrutura. A Tabela 2 apresenta a descrição de cada composição sintetizada, juntamente com a nomenclatura utilizada ao longo deste trabalho para identificação das amostras.

Tabela 2: Descrição das amostras obtidas com as respectivas nomenclaturas utilizadas para cada composição.

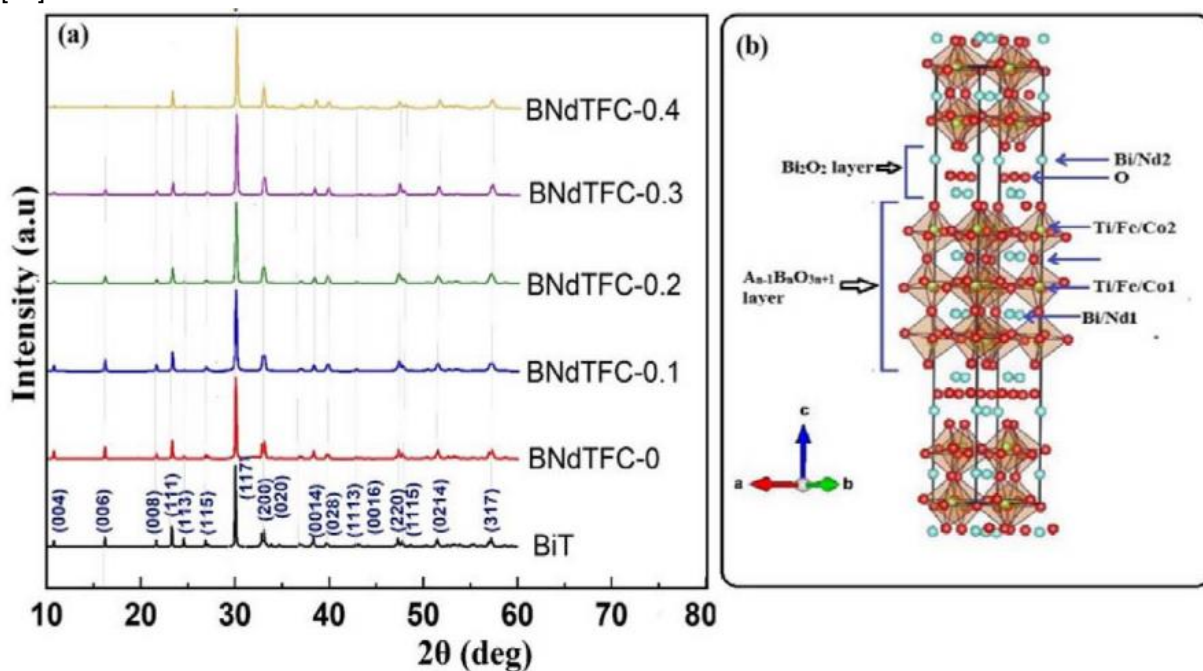
Sistema $\text{Bi}_{3.25}\text{Nd}_{0.75}\text{Ti}_{(3-x)}(\text{Co}_{1/2}, \text{Fe}_{1/2})_x\text{O}_{12}$	Nomenclatura (BNdTFC-x)
$\text{Bi}_{3.25}\text{Nd}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	BNdTFC0
$\text{Bi}_{3.25}\text{Nd}_{0.75}\text{Ti}_{2,9}(\text{Co}_{1/2}, \text{Fe}_{1/2})_{0,1}\text{O}_{12}$	BNdTFC1
$\text{Bi}_{3.25}\text{Nd}_{0.75}\text{Ti}_{2,8}(\text{Co}_{1/2}, \text{Fe}_{1/2})_{0,2}\text{O}_{12}$	BNdTFC2
$\text{Bi}_{3.25}\text{Nd}_{0.75}\text{Ti}_{2,7}(\text{Co}_{1/2}, \text{Fe}_{1/2})_{0,3}\text{O}_{12}$	BNdTFC3
$\text{Bi}_{3.25}\text{Nd}_{0.75}\text{Ti}_{2,6}(\text{Co}_{1/2}, \text{Fe}_{1/2})_{0,4}\text{O}_{12}$	BNdTFC4

Fonte: Elaboração do próprio autor.

A análise estrutural por difração de raios-x do $\text{Bi}_{3.25}\text{Nd}_{0.75}\text{Ti}_{(3-x)}(\text{Co}_{1/2}, \text{Fe}_{1/2})_x\text{O}_{12}$ (BNdTFC-x) com $0 \leq x \leq 0.4$ é apresentada na Figura 13 (a). Os padrões de difração confirmam a natureza policristalina das amostras investigadas. Segundo Alkathy *et al.* [36] foram observadas que as amostras com diferentes concentrações exibem única

fase ortorrômbica com grupo espacial $B2ab$ à temperatura ambiente, conforme dados do padrão do JCPDS (nº 35-0795). A estrutura cristalina do (BNdT) pode ser definida com uma fórmula geral de $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+} (\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10})^2$, que consiste em um empilhamento alternado com uma camada octaédrica tripla de TiO_6 e duas monocamadas $(\text{Bi}_2\text{O}_{12})^{2+}$, conforme mostrado na Figura 13 (b).

Figura 13: (a) Difração de raios-X de pós compostos (BNdTFC-x) medidos à temperatura ambiente e (b) diagrama esquemático da estrutura cristalina do BNdT ortorrômbico. Imagem retirada da referência [36].



A técnica de refinamento estrutural de Rietveld foi empregada para determinar com precisão os parâmetros de rede das cerâmicas BNdTFC-x com base nos padrões de difração de raios-X (XRD) e se estimou o tamanho de cristalito utilizando da fórmula de Scherrer. A partir dos resultados apresentados na Tabela 3 e no gráfico da Figura 14, observa-se que os parâmetros de rede a , b e c , assim como o volume da célula unitária (V), diminuem com o aumento da concentração de íons $\text{Fe}^{3+}/\text{Co}^{3+}$ na estrutura de $\text{Bi}_{3.25}\text{Nd}_{0.75}\text{Ti}_{(3-x)}(\text{Co}_{1/2}, \text{Fe}_{1/2})_x\text{O}_{12}$. Essa tendência de diminuição está associada às diferenças nos raios iônicos dos elementos envolvidos. O raio iônico de Ti^{4+} é de 0,605 Å, enquanto os raios iônicos de Fe^{3+} e Co^{3+} são menores, com valores de 0,545 Å e 0,550 Å, respectivamente.

Devido à substituição progressiva de Ti^{4+} por $\text{Fe}^{3+}/\text{Co}^{3+}$, ocorre a retração da célula unitária, refletida na diminuição dos parâmetros de rede e do volume.

Especificamente, observa-se que o parâmetro a reduz de 5,4490(2) Å (para a amostra sem substituição, BNdTFC0) para 5,4115(2) Å (na amostra com maior concentração de Fe³⁺/Co³⁺, BNdTFC4). Da mesma forma, o parâmetro b decresce de 5,4136 Å para 5,3923(2) Å, e o parâmetro c diminui de 32,8530(2) Å para 32,6014(2) Å. O volume da célula unitária acompanha essa tendência, caindo de 969,1110 Å³ para 951,2979 Å³. Além disso, a razão entre os parâmetros a e b (a/b) (Figura 14) também revela uma tendência linear decrescente na razão entre os parâmetros de rede a/b . Essa diminuição quase linear sugere uma distorção gradual da célula unitária no plano ab , provavelmente resultante da introdução de dopantes no sítio B, como os íons Fe³⁺/Co³⁺, em concentrações crescentes (x). Esse comportamento evidencia uma distorção estrutural progressiva induzida pela substituição iônica, que pode ser atribuída à diferença nos tamanhos dos íons substituintes [36]. Ressalta-se que o gráfico foi apresentado com as respectivas barras de erro associadas à propagação de incertezas, destacando a precisão e confiabilidade dos valores reportados.

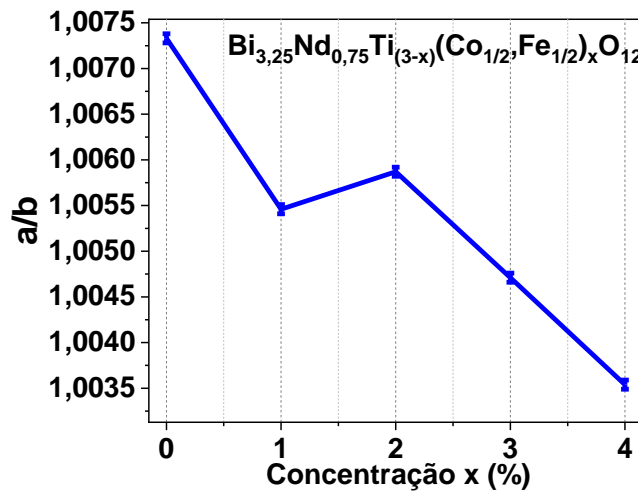
A densidade calculada por DRX, por outro lado, apresenta um aumento progressivo com a substituição, passando de 7,7297 g/cm³ para 7,8325 g/cm³. Esse aumento na densidade pode ser explicado pelo fato de os íons Fe³⁺/Co³⁺ possuírem massas atômicas maiores em comparação com o Ti⁴⁺, resultando em uma estrutura mais compacta e densa, mesmo com a redução dos parâmetros de rede e do volume unitário.

Tabela 3: Resultados de refinamento de Rietveld de dados de difração de raios-X de Bi_{3.25}Nd_{0.75}Ti_(3-x)(Co_{1/2},Fe_{1/2})_xO₁₂ (BNdTFC- x), (0 ≤ x ≤ 0.4), medidos em temperatura ambiente.

Sample	BiT	BNdTFC0	BNdTFC1	BNdTFC2	BNdTFC3	BNdTFC4
a (Å)	5.4490(2)	5.4436(2)	5.4335(2)	5.4328(2)	5.4204(2)	5.4115(2)
b (Å)	5.4136(2)	5.4036(2)	5.4040(2)	5.4011(2)	5.3950(2)	5.3923(2)
c (Å)	32.8530(2)	32.8260(2)	32.8052(2)	32.7704(2)	32.7368(2)	32.6014(2)
V(Å)³	969.1110 ±0.0776	965.5806 ±0.0774	962.7108 ±0.0773	962.1245 ±0.0773	957.3193 ±0.0770	951.2979 ±0.0777
Grupo espacial	B2cb	B2cb	B2cb	B2cb	B2cb	B2cb
Densidade (g/cm³)	7.7297	7.705	7.74937	7.77179	7.80491	7.83258

Fonte: Elaboração do próprio autor.

Figura 14: Razão entre os parâmetros a e b em função da concentração que forma cada uma das amostras.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

4.2. Caracterização Dielétrica em função de temperatura e frequência

Na Figura 15 é mostrado o comportamento da permissividade elétrica real (ϵ') em frequências entre 100Hz e 1MHz para diferentes temperaturas das amostras BNdTFC0, BNdTFC1, BNdTFC2, BNdTFC3 e BNdTFC4.

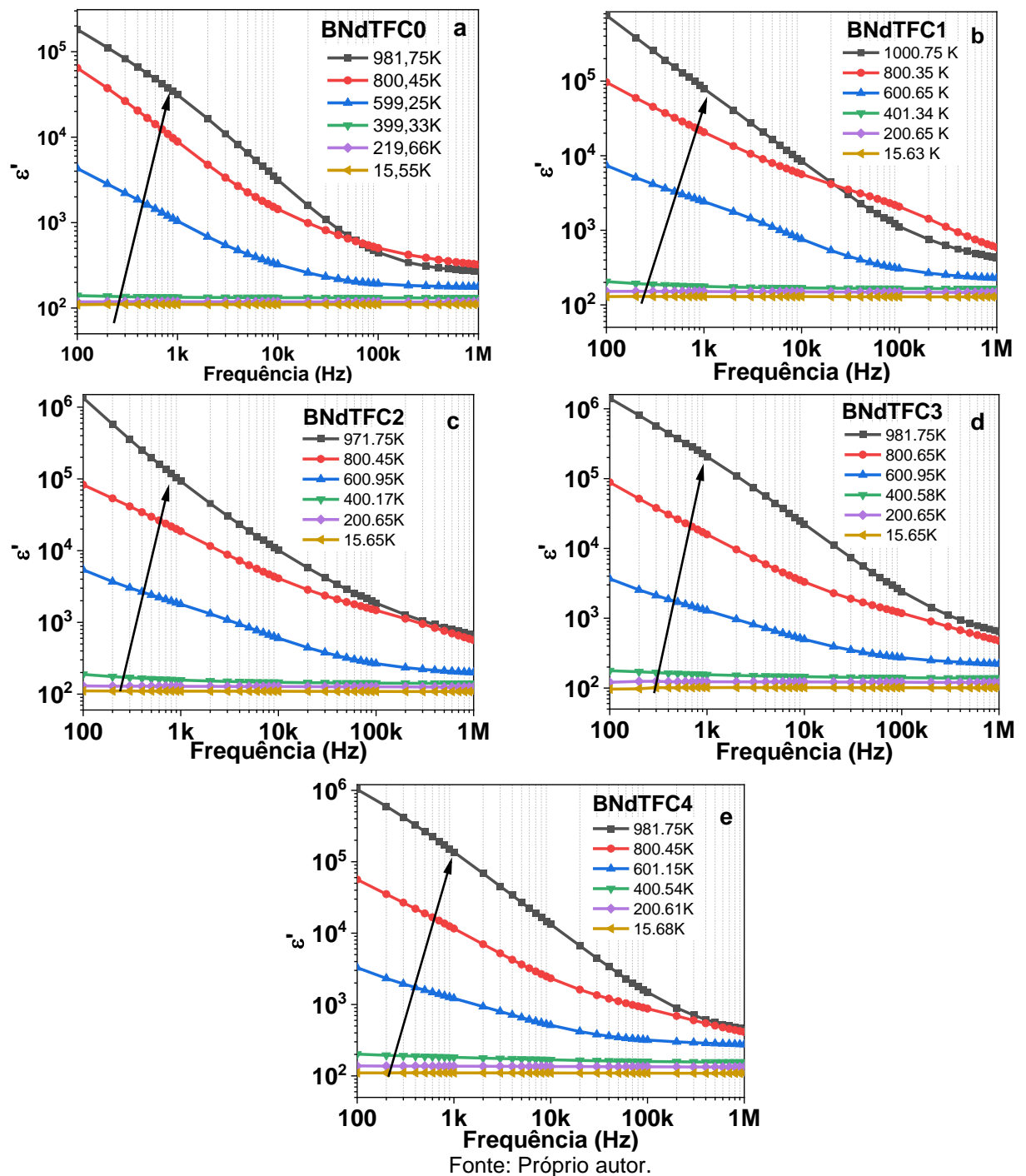
Observa-se que, para todas as amostras, a parte real da permissividade elétrica relativa (ϵ') diminui à medida que a frequência aumenta, principalmente para temperaturas superiores a 400 K, resultando em comportamento de relaxação dipolar. A variação da constante dielétrica com a frequência é um comportamento característico de materiais dielétricos porque, dependendo da frequência do campo elétrico aplicado, os dipolos elétricos no material podem ou não acompanhar suas oscilações, a depender da natureza dipolar e da sua inércia em relação a frequência do campo elétrico de excitação [10,58]. Esse processo de relaxação pode ser explicado pela natureza do processo de medição, onde, em baixas frequências, os dipolos elétricos conseguem responder às variações do campo elétrico externo, mas, conforme a frequência aumenta, a depender do tipo de polarização, a inércia dos dipolos impede que eles acompanhem as rápidas oscilações do campo, resultando em uma redução da permissividade [58]. Nas amostras deste estudo, verifica-se que o processo de relaxação dielétrica torna-se mais evidente em temperaturas elevadas. Esse comportamento está relacionado ao aumento da mobilidade dos portadores de carga termicamente ativados, que passam a contribuir significativamente para a

resposta dielétrica do material. Nessa faixa de temperatura, os processos condutivos se tornam proeminentes, pois a energia térmica disponível é suficiente para ativar mecanismos como condução por íons oxigênio ou hopping de pequenos polarons entre centros dopantes (por exemplo, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ou $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$). Isso provoca um aumento nas perdas dielétricas e uma maior dispersão da permissividade com a frequência.

Nas Figuras 15a e 15b, observa-se que, para as amostras BNdTFC0 e BNdTFC1, as curvas de ϵ' obtidas a 800 K e 981 K (ou 1000 K, no caso da amostra 1) apresentam um comportamento cruzado em determinadas faixas de frequência. Esse cruzamento ocorre devido à superposição de diferentes mecanismos de polarização presentes no material, os quais apresentam distintas respostas em função da frequência e da temperatura.

À medida que a frequência aumenta, a resposta da polarização se torna menos efetiva, enquanto mecanismos como a polarização dipolar, com menor constante de tempo, passam a dominar. Assim, em frequências intermediárias, a curva a 800 K — onde os efeitos da condução e relaxação ainda coexistem de forma mais equilibrada — pode apresentar valores de ϵ' superiores àqueles da curva a 981 K, resultando no cruzamento observado.

Figura 15: Parte real da permissividade elétrica em função da frequência para diferentes temperaturas das amostras (a) BNdTFC0, (b) BNdTFC1, (c) BNdTFC2, (d) BNdTFC3 e (e) BNdTFC4.



A Figura 16 apresenta a permissividade elétrica relativa (ϵ') em função da frequência, medida a temperatura ambiente (300 K), para diferentes amostras de $\text{Bi}_{3.25}\text{Nd}_{0.75}\text{Ti}_{(3-x)}(\text{Co}_{1/2}, \text{Fe}_{1/2})_x\text{O}_{12}$ com variações na concentração de íons $\text{Fe}^{3+}/\text{Co}^{3+}$.

Observa-se que, em todas as amostras, a permissividade dielétrica diminui gradativamente com o aumento da frequência, fenômeno característico de materiais

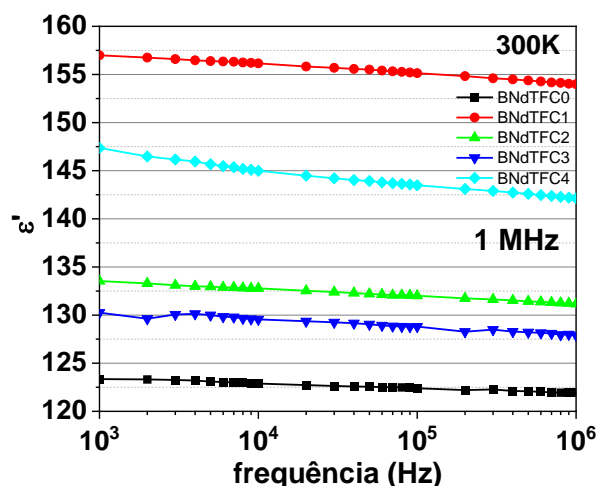
ferroelétricos e multiferroicos, associado à resposta dos dipolos elétricos frente ao campo alternado. Percebe-se que a amostra BNdTFC0 (representada pelos pontos pretos) apresenta a menor permissividade dielétrica, variando aproximadamente de 120 a 125 na faixa de frequência analisada. Por outro lado, a amostra BNdTFC1 (representada pelos pontos vermelhos) exibe a maior permissividade dielétrica, mantendo-se em torno de 155 a 157.

A variação da permissividade dielétrica entre as amostras pode ser atribuída à introdução dos dopantes $\text{Fe}^{3+}/\text{Co}^{3+}$ no sítio B da estrutura, que alteram a estrutura local e favorecem a formação de dipolos elétricos adicionais. Esses dipolos, induzidos por distorções na rede cristalina e possíveis defeitos como vacâncias de oxigênio, contribuem para uma maior polarização do material sob campo elétrico externo. Como resultado, a amostra BNdTFC1 apresenta maior permissividade dielétrica em relação à BNdTFC0, que possui estrutura menos modificada e, portanto, menor resposta à polarização.

A partir dessas observações, pode-se concluir que a adição inicial de $\text{Fe}^{3+}/\text{Co}^{3+}$ na amostra resulta em um aumento significativo da permissividade dielétrica, alcançando um valor máximo na amostra BNdTFC1. No entanto, à medida que a concentração de $\text{Fe}^{3+}/\text{Co}^{3+}$ aumenta (amostras BNdTFC2 e BNdTFC3), a permissividade dielétrica diminui, mas volta a aumentar em BNdTFC4.

Essa variação na permissividade pode estar relacionada ao efeito combinado de distorções estruturais e alterações na polarização espontânea causadas pela substituição iônica. Inicialmente, a introdução de pequenas quantidades de $\text{Fe}^{3+}/\text{Co}^{3+}$ pode favorecer a formação de domínios ferroelétricos mais polarizáveis, aumentando a permissividade. Entretanto, com concentrações mais altas, as distorções estruturais se tornam mais significativas, prejudicando a mobilidade dos dipolos e reduzindo a polarização, o que resulta em uma queda na constante dielétrica [60].

Figura 16: Parte real da permissividade elétrica em função da frequência à temperatura ambiente das amostras (a) BNdTFC0, (b) BNdTFC1, (c) BNdTFC2, (d) BNdTFC3 e (e) BNdTFC4.



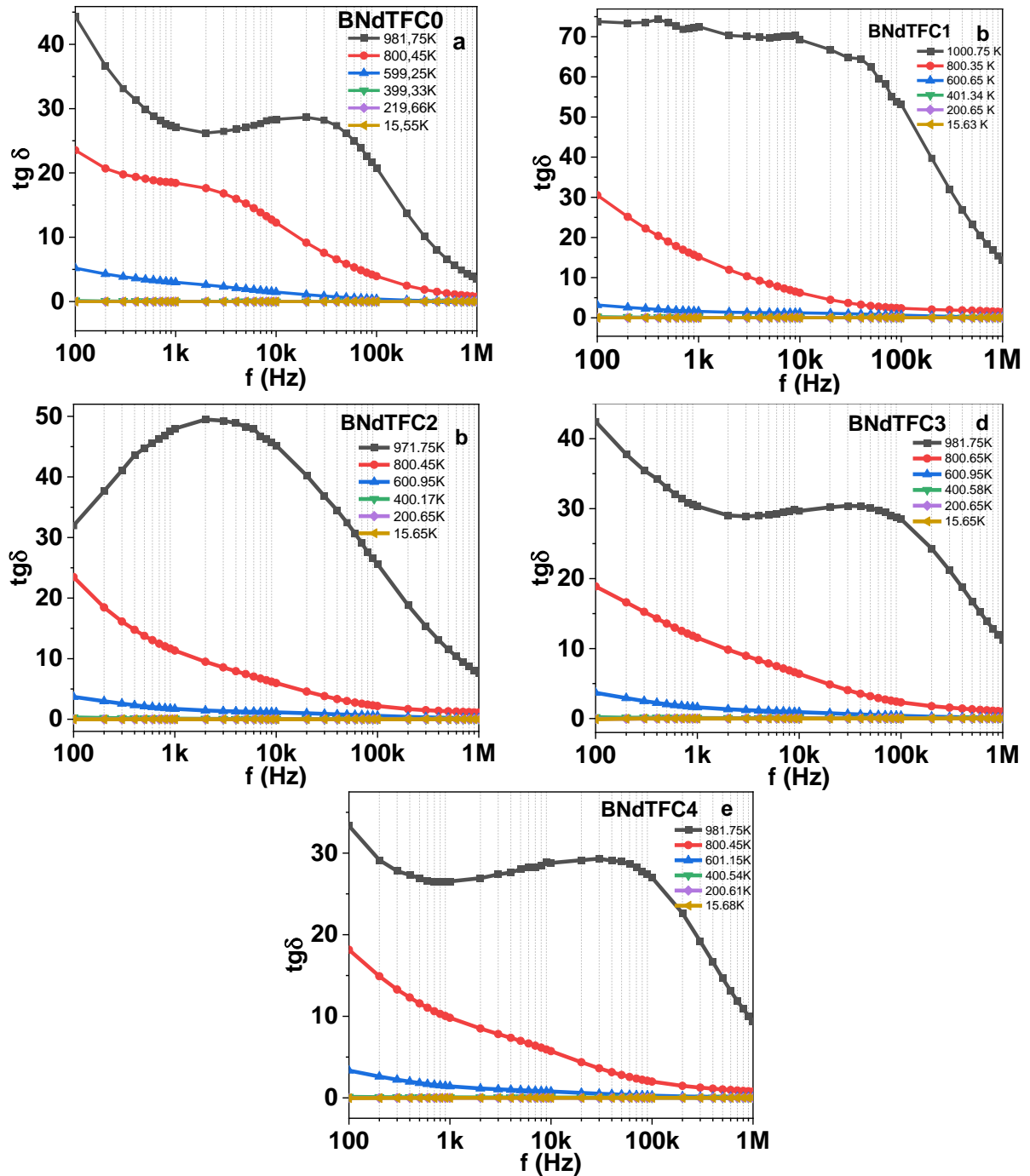
Fonte: Elaboração do próprio autor.

A parte real da permissividade elétrica está relacionada com o armazenamento de energia do material enquanto a parte imaginária está associada com a energia dissipada. A Figura 17 mostra como a tangente de perdas, descrito como a razão entre a energia dissipada com a energia armazenada representado $\tan \delta = \varepsilon''/\varepsilon'$ (equação 18), varia com a frequência e a temperatura para todas as amostras analisadas. Observa-se que, principalmente em baixas frequências o valor da tangente de perda ultrapassa 1, indicando que a quantidade de energia elétrica dissipada pelo material é maior do que a energia que ele consegue armazenar [18-61]. Esta condição reflete os altos valores de permissividade elétrica imaginária encontrados, os quais podem ter sido mascarados pela condução elétrica. Como essa característica foi observada em baixas frequências, independentemente da composição, é possível associá-la à polarização de cargas interfaciais ligadas (principalmente em baixas temperaturas) e a processos de condução termicamente estimulados (em altas temperaturas). Observa-se também que, independentemente da concentração de Fe/Co existe um “ombro” no comportamento da $\tan \delta$, que caminha com o aumento da concentração de Fe/Co, que será mais bem investigado por meio das representações de módulo elétrico e impedância.

No geral, nota-se que a tangente de perdas dielétricas aumentou com a elevação da temperatura para todas as amostras na frequência de 1 MHz, conforme apresentado na Figura 18. Esse comportamento indica que, em temperaturas mais altas, há uma maior dissipação de energia elétrica no material [62]. Além disso, as

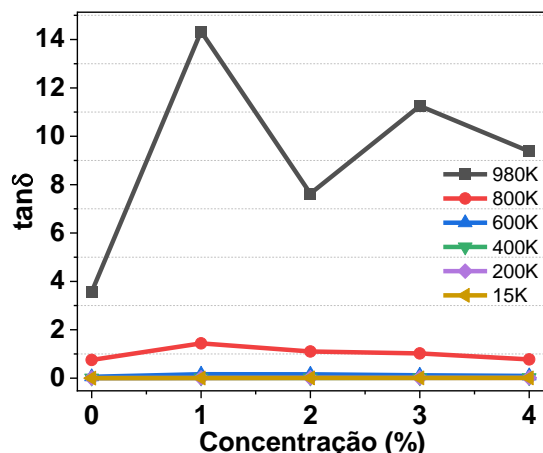
amostras BNdTFC2 e BNdTFC3 se destacaram por apresentarem os maiores valores de permissividade elétrica combinados com os menores valores de tangente de perdas, o que sugere que essas composições possuem melhor desempenho dielétrico na faixa de temperatura analisada.

Figura 17: Tangente de perdas ($tg \delta$) em função da frequência e da temperatura para as amostras (a) BNdTFC0, (b) BNdTFC1, (c) BNdTFC2, (d) BNdTFC3 e (e) BNdTFC4.



Fonte: Próprio autor.

Figura 18: Tangente de perdas ($tg \delta$) em função de diferentes temperaturas para as amostras com concentração $x=0\%$, $x=1\%$, $x=2\%$, $x=3\%$ e $x=4\%$.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

A Tabela 4 mostra um resumo dos valores da permissividade elétrica real e da tangente de perdas dielétricas das amostras analisadas em diferentes temperaturas, variando de 15 K a 980 K, considerando uma frequência fixa de 1 MHz. Verifica-se que a permissividade elétrica (ϵ') aumenta com o aumento da temperatura, embora algumas amostras, como BNdTFC0 e BNdTFC1, apresentem uma leve redução em temperaturas mais altas (980 K). A tangente de perdas dielétricas ($tg \delta$) tende a aumentar com a elevação da temperatura, indicando maior dissipação de energia em temperaturas elevadas, embora variações pontuais também sejam observadas.

Tabela 4: Valores de permissividade elétrica e tangente de perdas dielétricas em função da temperatura em 1 MHz.

Amostras	BNdTFC0		BNdTFC1		BNdTFC2		BNdTFC3		BNdTFC4	
	ϵ'	$tg \delta$	ϵ'	$tg \delta$	ϵ'	$tg \delta$	ϵ'	$tg \delta$	ϵ'	$tg \delta$
980	269,89	3,57018	426,92	14,3307	663,86	7,6313	643,16	11,2556	447,31	9,3765
800	323,34	0,75337	589,74	1,4398	565,40	1,1008	476,95	1,0201	412,29	0,7746
600	177,40	0,05692	228,66	0,1621	200,16	0,1582	221,81	0,1192	275,68	0,0930
400	131,80	0,00372	165,11	0,0082	141,49	0,0079	138,73	0,0135	156,38	0,0154
200	117,97	0,00202	146,72	0,0098	125,48	0,0103	120,23	0,0137	133,05	0,0142
15	110,59	0,00031	128,09	0,0048	108,69	0,0061	101,01	0,0094	109,14	0,0086

Fonte: Próprio autor.

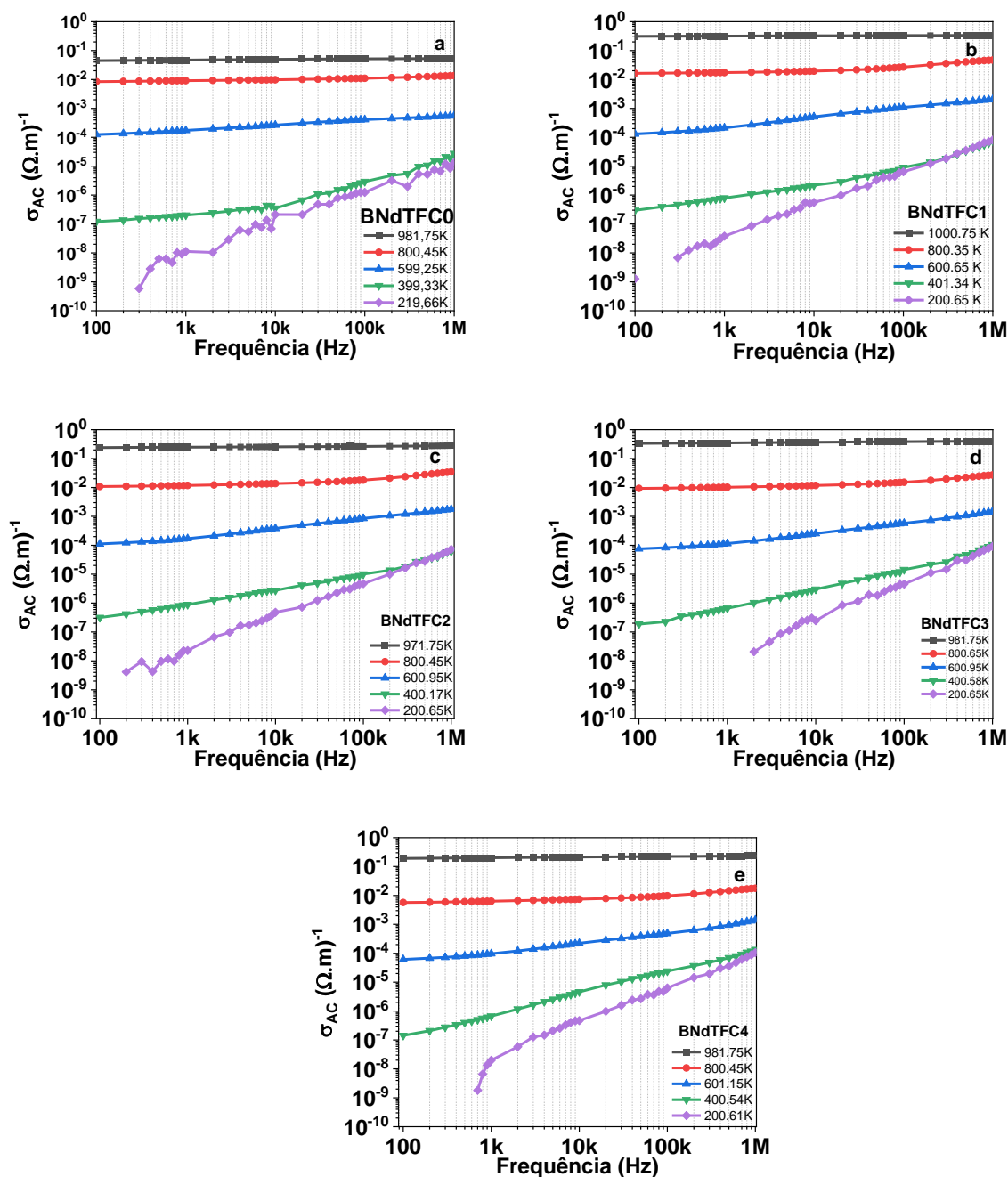
Na Figura 19, observa-se o comportamento da condutividade elétrica AC em função de frequência e temperatura para as amostras de BNdTFC0, BNdTFC1, BNdTFC2, BNdTFC3 e BNdTFC4. A condutividade (σ) foi calculada a partir dos dados

dielétricos usando a relação, $\sigma = \omega \varepsilon_0 \varepsilon_r'' = \omega \varepsilon_0 \varepsilon_r' \tan \delta$, onde ω é a frequência angular e ε_0 é a permissividade livre do espaço. A condutividade elétrica das amostras varia conforme a frequência. Verifica-se que independente da composição a condutividade elétrica aumenta com o aumento da temperatura.

Além disso, de acordo com a Lei Universal da Condutividade AC (equação 20), existe um único tipo de processo condutivo em todas as composições no intervalo caracterizado. Isso significa que o mecanismo físico responsável pela condução elétrica é o mesmo para todas as amostras analisadas, ainda que os valores específicos da condutividade variem. Esse processo condutivo predominante está relacionado ao fenômeno de *hopping* entre sítios locais, em que os portadores de carga realizam saltos entre posições energéticas próximas, especialmente em materiais desordenados e semicondutores amorfos.

Portanto, a elevação da condutividade com a temperatura indica que o aumento da agitação térmica favorece o movimento dos portadores de carga, mantendo o mecanismo de transporte elétrico em todas as composições.

Figura 19: Permissividade elétrica em função da temperatura e da frequência para as amostras (a) BNdTFC0, (b) BNdTFC1, (c) BNdTFC2, (d) BNdTFC3 e (e) BNdTFC4.



Fonte: Próprio autor.

A dependência da condutividade elétrica DC em função da temperatura, para as amostras de BNdTFC0, BNdTFC1, BNdTFC3, BNdTFC4 e BNdTFC5 a partir da relação entre a condutividade DC (σ_{DC}) e a temperatura, seguindo um comportamento Arrhenius são apresentadas na Figura 20, na forma logarítmica em função do

recíproco da temperatura ($1000/T$), permitindo a extração das energias de ativação (E_a) associadas ao processo de condução elétrica.

Verifica-se que a linearidade da curva não é uniforme em toda a faixa de temperatura, sugerindo a existência de múltiplos regimes de condução. Para identificar com precisão os trechos de comportamento ativado, foi aplicada uma análise da derivada numérica da curva $\ln(\sigma_{DC}) \times 1/T$, de modo a localizar os intervalos de temperatura onde o comportamento é aproximadamente linear (constância da derivada). Essa abordagem permitiu a separação em duas regiões distintas: uma em altas temperaturas, onde os processos condutivos dominam, e outra em baixas temperaturas, associada a mecanismos de condução ativada mais localizados, como hopping de portadores. A escolha desses intervalos evita distorções na extração de E_a que ocorreriam se o ajuste fosse realizado sobre toda a curva com comportamento não-linear, resultando em uma energia de ativação média sem significado físico claro.

Em altas temperaturas (acima de 800 K) se observa que as amostras de BNdTFC1 e BNdTFC2 apresentam valores de energia de ativação próximos a 0,43 eV, bem como o BNdTFC3 e BNdTFC4 com energia de ativação em torno de 0,50 eV.

Esses valores de energia de ativação obtidos indicam a existência de diferentes mecanismos de transporte de carga ao longo da faixa de temperatura estudada. Em particular, os valores de $E_a < 0,4$ eV são indicativos de condução por hopping eletrônico, mecanismo típico de materiais com elétrons localizados, como óxidos contendo cátions em estados de valência mista. Já os valores de E_a na faixa de 0,5 a 1,0 eV sugerem a ocorrência de condução iônica, geralmente associada ao movimento de íons (como oxigênio ou lítio) sob influência de gradiente térmico ou elétrico.

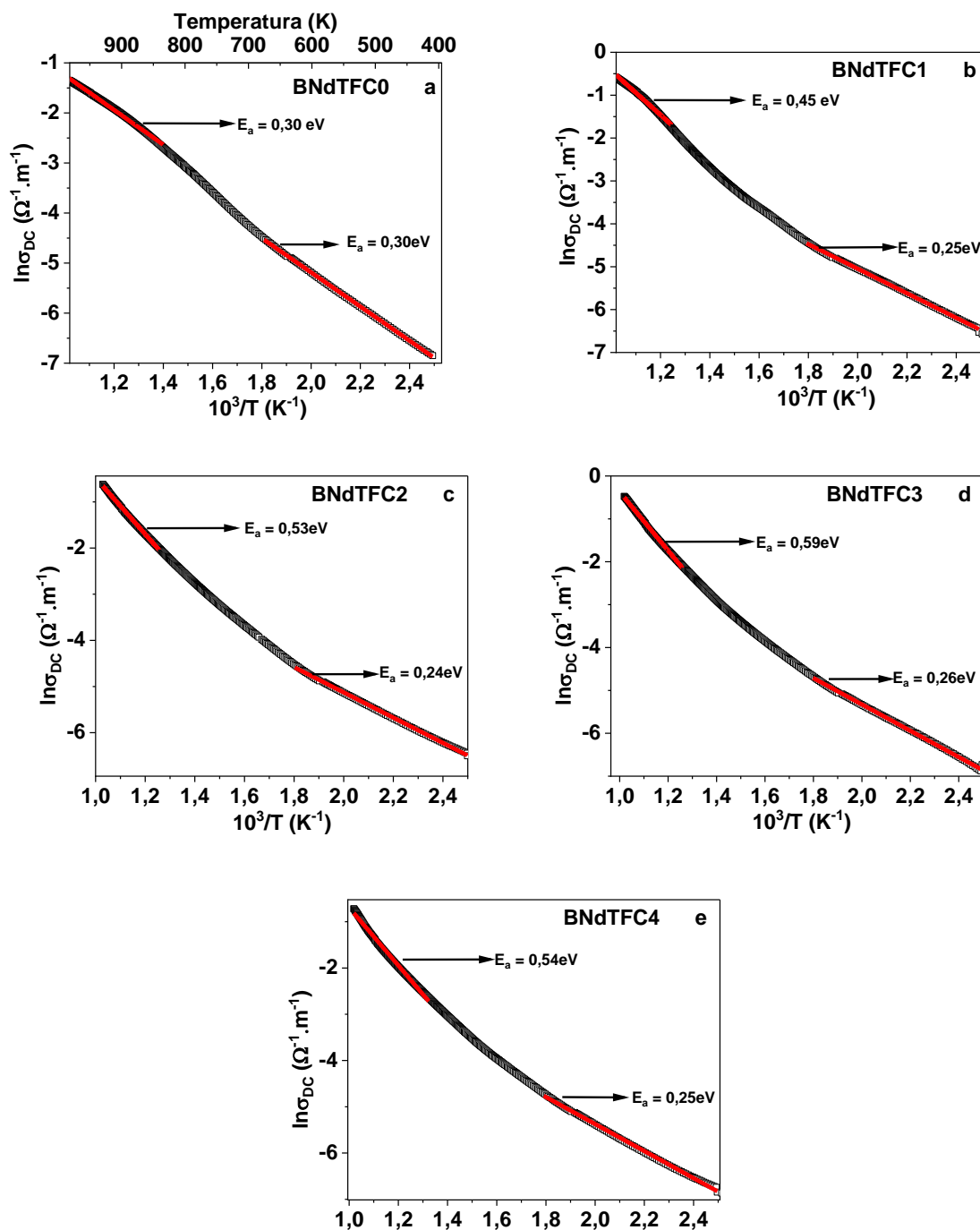
Todas as amostras apresentaram dois valores distintos de E_a , sugerindo uma transição entre mecanismos condutivos em diferentes faixas de temperatura. De modo geral, os valores variam entre 0,24 e 0,59 eV, o que está de acordo com processos de condução ativados termicamente, como o transporte por hopping de portadores de carga entre sítios locais.

Os resultados da Figura 20 podem ser correlacionados com os dados apresentados na Tabela 4, que mostram a variação da permissividade elétrica (ϵ') e da tangente de perdas dielétricas ($\tan \delta$) em função da temperatura. O aumento da permissividade com a temperatura, observado para todas as amostras, sugere que a

maior mobilidade dos dipolos e a contribuição da condutividade elétrica impactam diretamente as propriedades dielétricas do material. A leve redução na permissividade em temperaturas elevadas para BNdTFC0 e BNdTFC1 pode estar relacionada à diminuição da densidade de portadores disponíveis ou a efeitos estruturais como mudanças na ordem local dos íons.

Além disso, a tangente de perdas dielétricas aumenta com a temperatura, indicando maior dissipação de energia devido à condução elétrica e possíveis transições dipolares de relaxação.

Figura 20: Dependência da condutividade elétrica DC das amostras de (a) BNdTFC0, (b) BNdTFC1, (c) BNdTFC2, (d) BNdTFC3 e (e) BNdTFC4. em função do recíproco ($10^3/T$) da temperatura.



Fonte: Próprio autor.

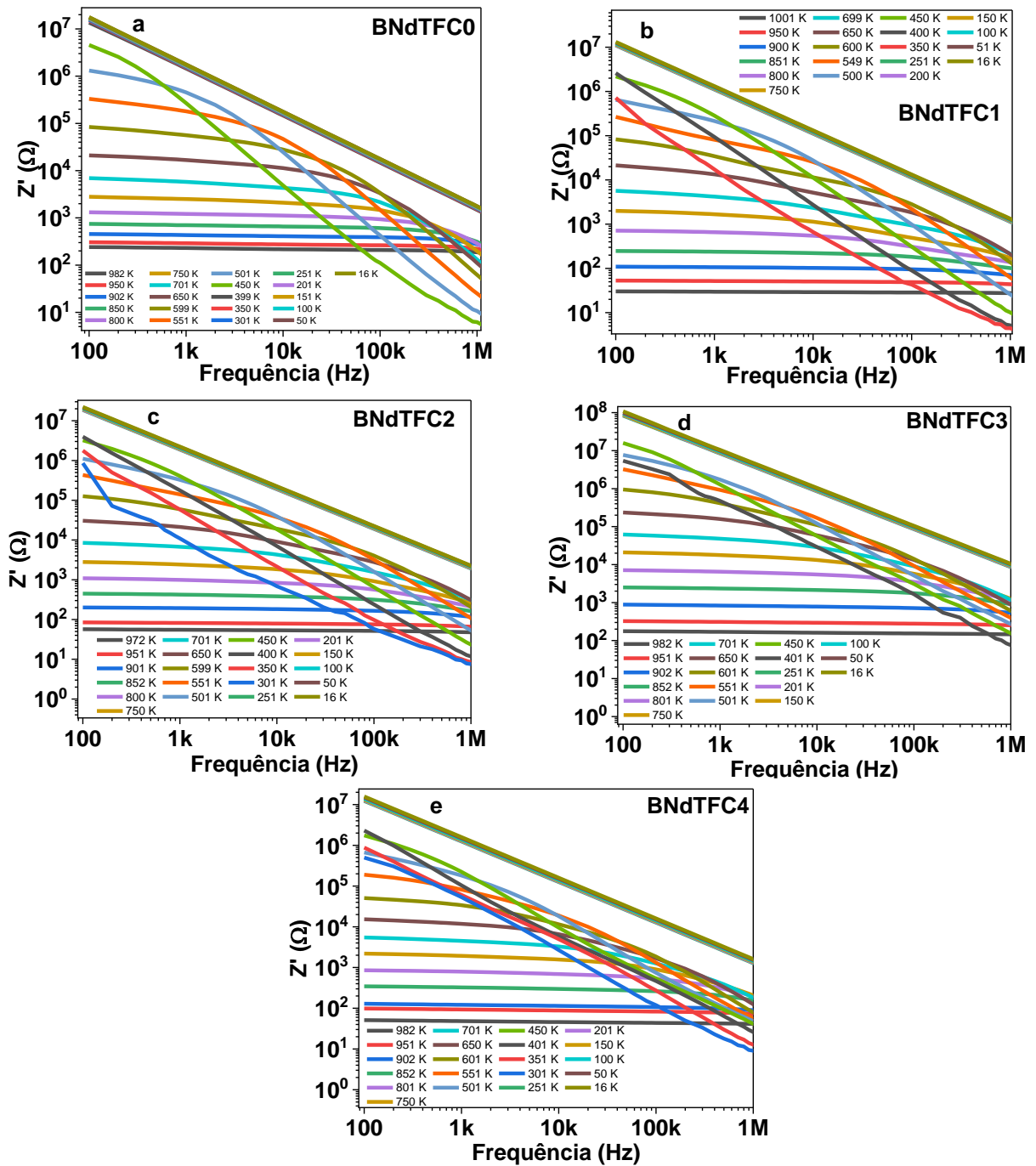
As Figura 21 e 22 mostram, respectivamente, a variação da parte real e imaginária da impedância complexa em função da frequência e da temperatura para todas as amostras estudadas. Para a parte real da impedância, há uma clara diminuição nos valores de impedância com o aumento da frequência, isso ocorre

devido ao aumento da condutividade. Os valores da parte real da impedância, ou resistência, diminuem com o aumento da temperatura em todas as amostras analisadas. Isso acontece porque com o aumento da temperatura, há uma maior mobilidade aos portadores de carga do material e isso faz com que a *impedância real diminua*. A convergência dos valores da impedância real no domínio de alta frequência acontece devido à liberação de possíveis cargas espaciais ou, conseqüentemente, a diminuição da barreira de energia de separação dos portadores de cargas nos materiais [62].

A Figura 22 apresenta a variação da parte imaginária da impedância (Z'') em função da frequência para diferentes temperaturas. Nos gráficos, observa-se a presença de picos de relaxação a partir de 650 K, com um segundo pico tornando-se perceptível a partir de 800 K. Em temperaturas mais altas, ambos os picos se tornam bem definidos. Além disso, é evidente que a intensidade dos picos diminui e eles se deslocam para frequências mais altas à medida que a temperatura aumenta, como indicado pelas setas nos gráficos. Esses comportamentos sugerem que os processos de relaxação dielétrica são dependentes da temperatura, com os picos indicando a presença de múltiplos processos no material em cada curva de temperatura.

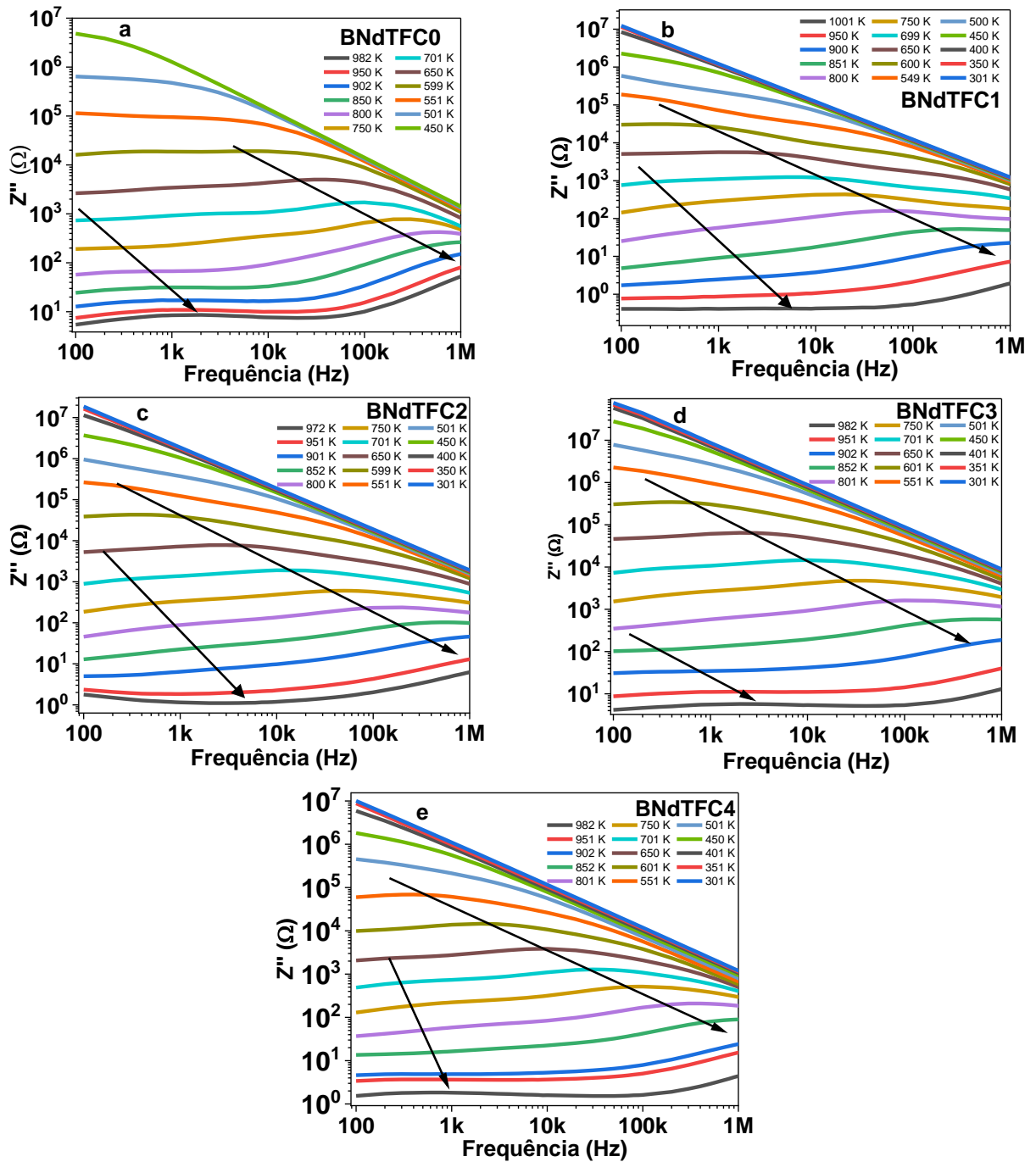
A variação de Z'' também revela que, com o aumento da temperatura e da frequência, há uma diminuição nos valores de impedância, o que é um indicativo de processos termicamente ativados [66-67]. Além disso, as curvas de impedância convergem em altas frequências, o que pode ser atribuído à liberação de cargas espaciais.

Figura 21: Parte Real da Impedância complexa em função da frequência e da temperatura para as amostras (a) BNdTFC0, (b) BNdTFC1, (c) BNdTFC2, (d) BNdTFC3 e (e) BNdTFC4.



Fonte: Próprio autor.

Figura 22: Parte imaginária da Impedância complexa em função da frequência e da temperatura para as amostras (a) BNdTFC0, (b) BNdTFC1, (c) BNdTFC2, (d) BNdTFC3 e (e) BNdTFC4.



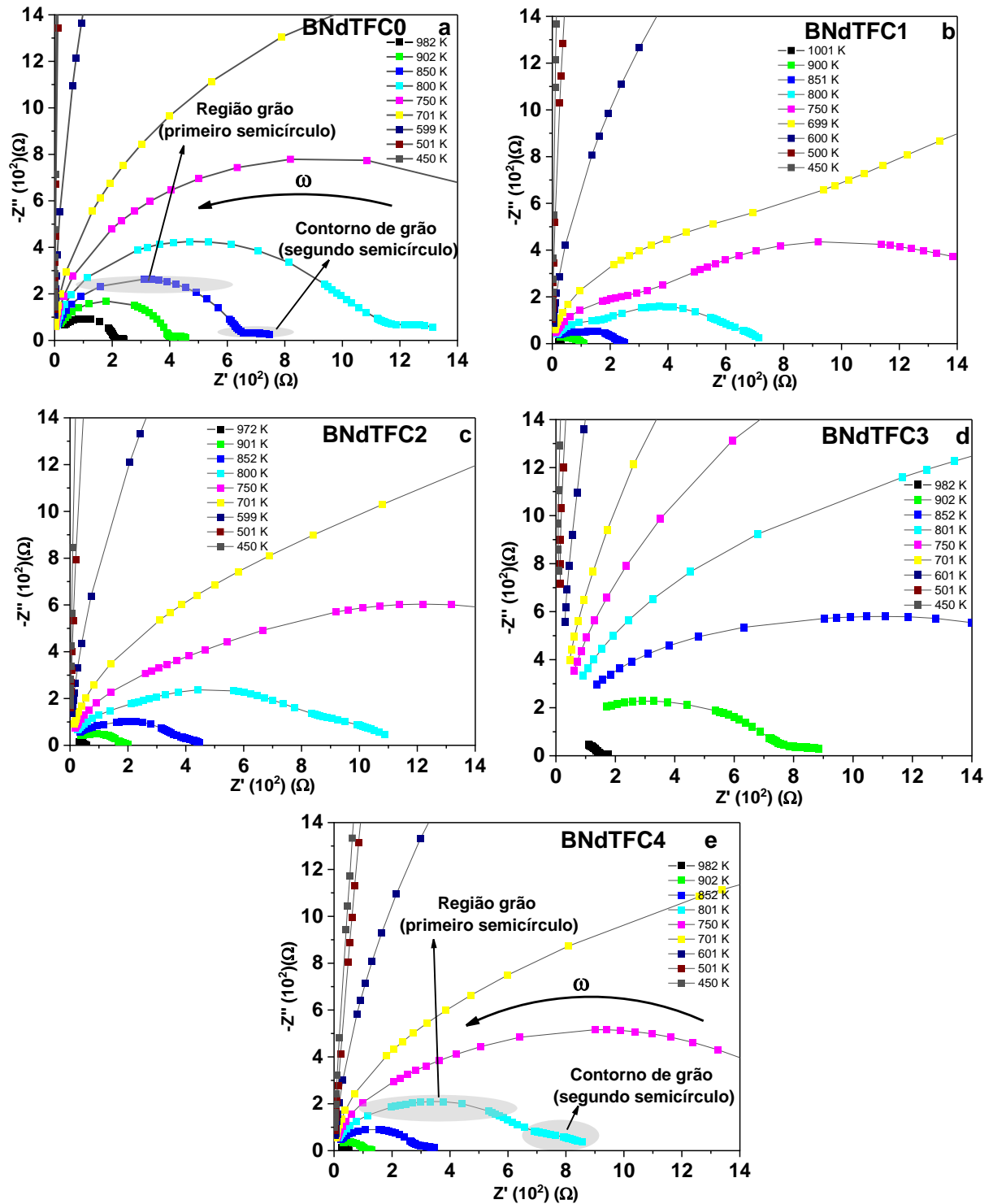
Fonte: Próprio autor.

A Figura 23 apresenta os diagramas de Argand da Impedância complexa em função da temperatura, para todas as amostras estudadas. Essa representação de impedância fornece informações importantes sobre os processos elétricos que ocorrem em materiais policristalinos. Quando se representa a parte imaginária da impedância elétrica negativa ($-Z''$) em função da parte real (Z'), pode-se observar a separação entre os efeitos do grão e do contorno de grão, caso dois semicírculos distintos apareçam na curva.

O primeiro semicírculo, localizado na região de alta frequência, está relacionado à resposta elétrica do grão do material, ou seja, à condução dentro dos cristais individuais. Já o segundo semicírculo, que aparece em baixas frequências, corresponde à contribuição do contorno de grão, que é a interface entre os cristais. Esse segundo efeito está diretamente ligado aos fenômenos de condução e, muitas vezes, apresenta uma resistência elétrica maior do que a do grão, pois as fronteiras de grão podem atuar como barreiras para o transporte de carga [63].

Analisando as amostras BNdTFC0, BNdTFC1, BNdTFC2, BNdTFC3 e BNdTFC4, fica evidente que todas apresentam dois semicírculos em diferentes temperaturas. Isso confirma a presença de dois mecanismos distintos de resposta elétrica: um associado ao grão e outro ao contorno de grão. No entanto, nota-se que a amostra BNdTFC0 apresenta a maior contribuição do efeito de condução relacionado ao contorno de grão, pois seu segundo semicírculo tem uma amplitude maior do que nas demais amostras. Esse resultado sugere que, nesta composição, o transporte de carga nas fronteiras dos grãos tem um papel mais relevante na impedância total do material.

Figura 23: Parte Real da Impedância em função da parte Imaginária e da temperatura para as amostras (a) BNdTFC0, (b) BNdTFC1, (c) BNdTFC2, (d) BNdTFC3 e (e) BNdTFC4.



Fonte: Próprio autor.

Para contribuir, realizou-se a análise do módulo dielétrico, que é uma ferramenta eficaz para investigar os mecanismos de transporte elétrico em materiais dielétricos. Diferente da análise baseada na permissividade elétrica, que destaca processos de armazenamento de carga, o módulo dielétrico enfatiza a resposta do material ao movimento das cargas elétricas no seu volume interno, ou seja, dentro dos grãos [63-64]. Essa abordagem é particularmente útil para distinguir os efeitos do grão e do contorno de grão no processo de condução elétrica.

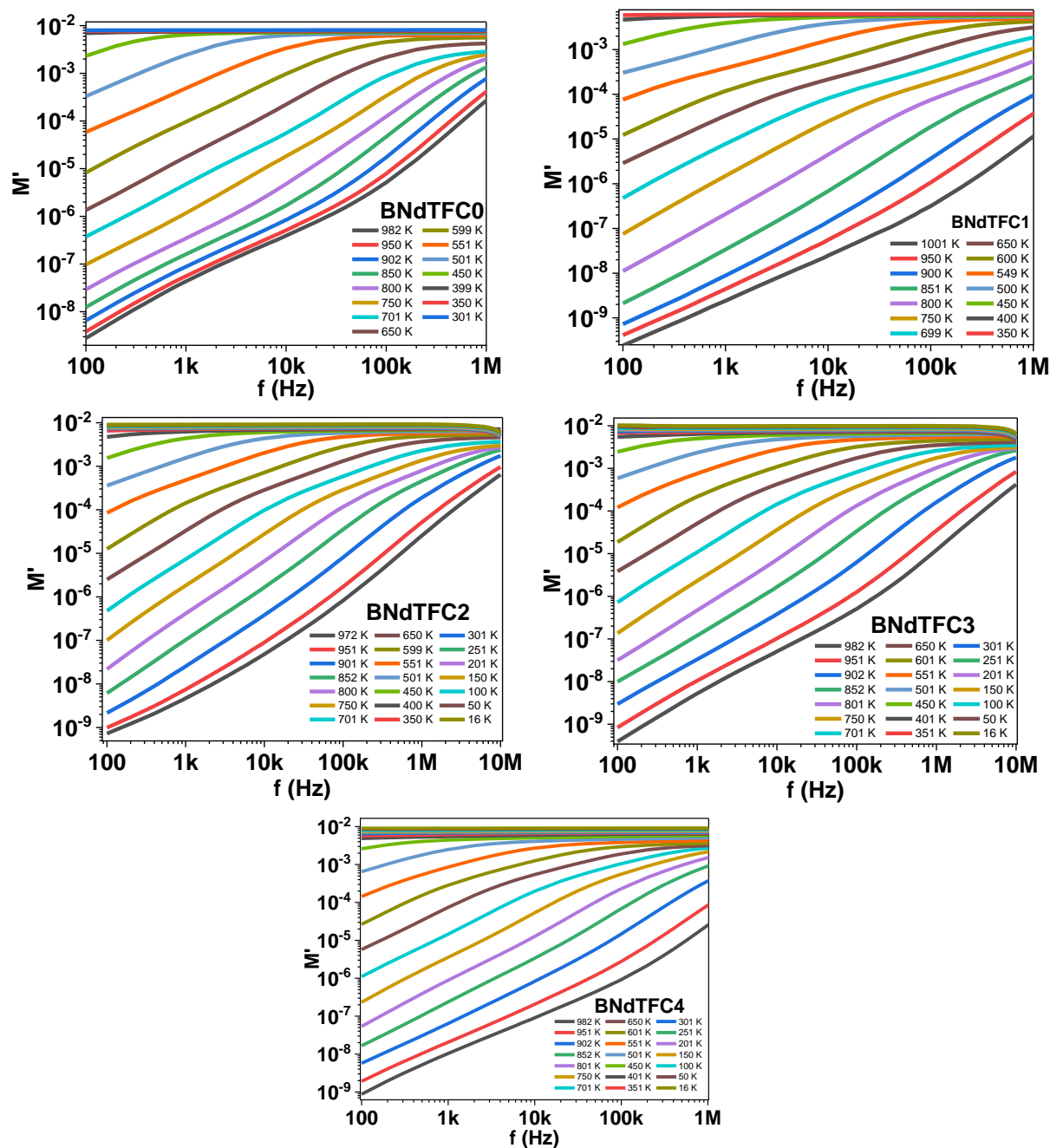
Nos sistemas dielétricos que apresentam baixa capacitância, as curvas do módulo dielétrico se tornam mais expressivas, pois enfatizam a resposta dos portadores de carga à aplicação do campo elétrico. Isso ocorre porque, para materiais com alta capacitância, a resposta dielétrica pode ser dominada pela polarização interfacial, mascarando os efeitos intrínsecos dos grãos [10].

As Figuras 24 e 25 ilustram as variações da parte real (M') e da parte imaginária (M'') do módulo dielétrico em função da frequência e da temperatura para todas as amostras investigadas. Essas variações foram determinadas a partir das equações 43 e 44. A análise dessas curvas permite identificar a presença de fenômenos de relaxação dielétrica, que podem estar associados a efeitos como a migração de portadores de carga e a presença de estados de defeito na estrutura cristalina do material.

$$M' = \frac{\varepsilon_r'}{\varepsilon_r' + \varepsilon_r''} \quad (43)$$

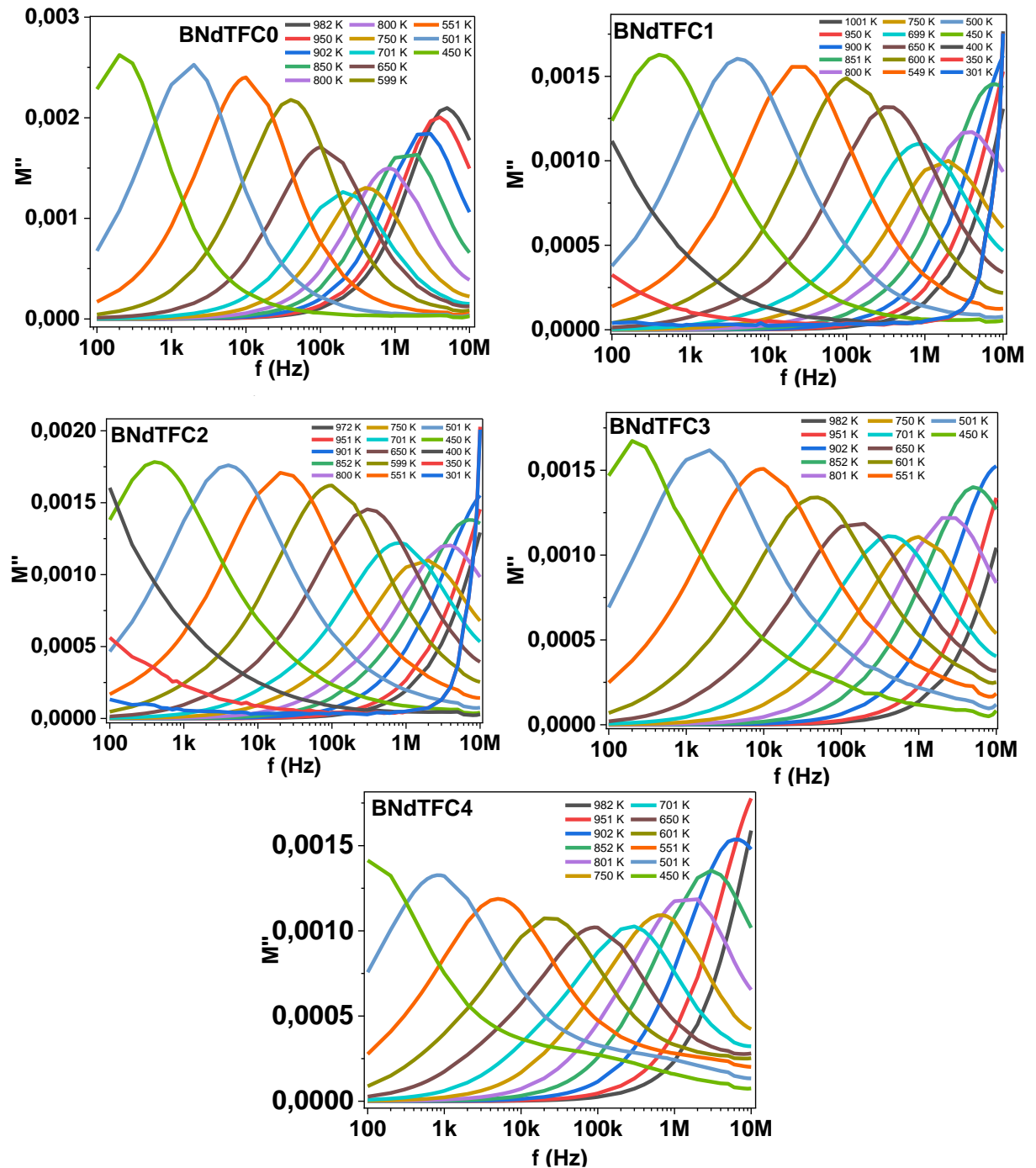
$$M'' = \frac{\varepsilon_r''}{\varepsilon_r' + \varepsilon_r''} \quad (44)$$

Figura 24: Parte real do Módulo elétrico em função da frequência e da temperatura para as amostras (a) BNdTFC0, (b) BNdTFC1, (c) BNdTFC2, (d) BNdTFC3 e (e) BNdTFC4.



Fonte: Próprio autor.

Figura 25: Parte imaginária do Módulo elétrico em função da frequência e da temperatura para as amostras (a) BNdTFC0, (b) BNdTFC1, (c) BNdTFC2, (d) BNdTFC3 e (e) BNdTFC4.



Fonte: Próprio autor.

Analisando a Figura 24, verifica-se que, para todas as amostras os valores de M' em baixas frequências são muito reduzidos, tendendo a valores próximos de zero. No entanto, à medida que a frequência vai aumentando, o valor de M' cresce gradativamente até atingir um valor assintótico, definido como $M_\infty = 1/\epsilon_\infty$ para frequências mais altas, onde ϵ_∞ representa a permissividade elétrica em altas

frequências. A baixa resposta de M' em frequências menores sugere que os efeitos da polarização interfacial, particularmente aqueles associados à polarização de eletrodos, são pouco expressivos no material. Normalmente, em materiais onde a polarização de eletrodos tem influência significativa, há um aumento abrupto de M' em baixas frequências, devido ao acúmulo de cargas nas interfaces entre os eletrodos e o material dielétrico [10].

Esse tipo de resposta dielétrica também reforça a presença de mecanismos condutivos relacionados à movimentação dos portadores de carga no material. Em baixas frequências, esses portadores possuem um tempo de relaxação longo, permitindo sua migração por distâncias maiores antes de serem capturados ou recombinados, o que reduz a resposta do módulo dielétrico. Já em altas frequências, o tempo disponível para a realocação das cargas é reduzido, resultando no aumento dos valores de M' e na aproximação ao valor assintótico M_{∞} .

Na Figura 25, os valores de M'' em função da frequência e da temperatura apresentam picos de relaxação em todas as amostras. Os padrões de picos na parte imaginária do módulo fornecem uma variedade de informações relativas ao processo de transporte dos portadores de carga, tais como, mecanismos de transporte elétrico, relaxação dielétrica e dinâmica de íons em relação à frequência. A presença de pico de relaxamento do lado de frequência mais elevada representa a possibilidade de que íons estejam espacialmente confinados em poços potenciais fazendo movimentos localizados [64]. A região de frequências abaixo da frequência de pico, determina a faixa na qual os portadores de carga podem se mover por longas distâncias e a região de frequências acima da frequência de pico, corresponde à faixa em que os portadores de carga estão confinados em poços de potencial e podem se mover apenas em pequenas distâncias. Portanto, a região onde o pico aparece é indicado como sendo uma área de transição de faixa de mobilidade longa para curta [65]. É percebido que, em todas as amostras, existem picos de relaxação se deslocando para região de maior frequência com o aumento de temperatura.

A análise dos gráficos de M'' vs. f em diferentes temperaturas revela um comportamento típico de relaxação dielétrica ativada termicamente. Inicialmente, o deslocamento dos picos para altas frequências com o aumento da temperatura indica uma menor constante de tempo de relaxação, associada à maior mobilidade dos portadores. No entanto, acima de 600 K, observa-se uma redução na amplitude dos

picos, sugerindo uma região de depleção de portadores de carga, possivelmente causada por recombinação ou saturação dos mecanismos de condução. O reaparecimento dos picos em temperaturas mais baixas pode estar relacionado a uma transição entre diferentes processos de relaxação dielétrica, como efeitos de borda de grão e condução iônica. Essa dinâmica sugere uma competição entre mecanismos de polarização e condução, impactando diretamente as propriedades elétricas do material.

A fim de se investigar a influência da adição de Fe/Co sobre a transição de fase no sistema BNdTFC-x, foram analisadas a dependência da permissividade elétrica real com a temperatura para as frequências de 1kHz, 2kHz, 5kHz, 10kHz, 20kHz, 50kHz, 100kHz, 200kHz, 500kHz e 1MHz.

Na Figura 26 como pode ser observado, a permissividade elétrica depende fortemente da temperatura, apresentando mudanças significativas à medida que ela aumenta. Outro ponto importante é que, em temperaturas mais baixas, ocorrem fenômenos de dispersão dielétrica, já discutidos anteriormente. Esses fenômenos resultam em um aumento na perda dielétrica. Desta forma, nesta parte do trabalho a investigação da parte imaginária da permissividade elétrica foi omitida.

A amostra BNdTFC0 (Figura 26 a) exibe um pico na curva de permissividade elétrica a 1 MHz, por volta de 731 K (458 °C). Segundo Kim & Kim (2006), uma composição semelhante, chamada BNdT-0,75 (equivalente ao BNdTFC0 neste estudo), sofre uma transição de fase para o estado paraelétrico em aproximadamente 430 °C (T_c). Isso significa que, nessa temperatura, a estrutura do material muda, fazendo com que ele perca suas propriedades ferroelétricas.

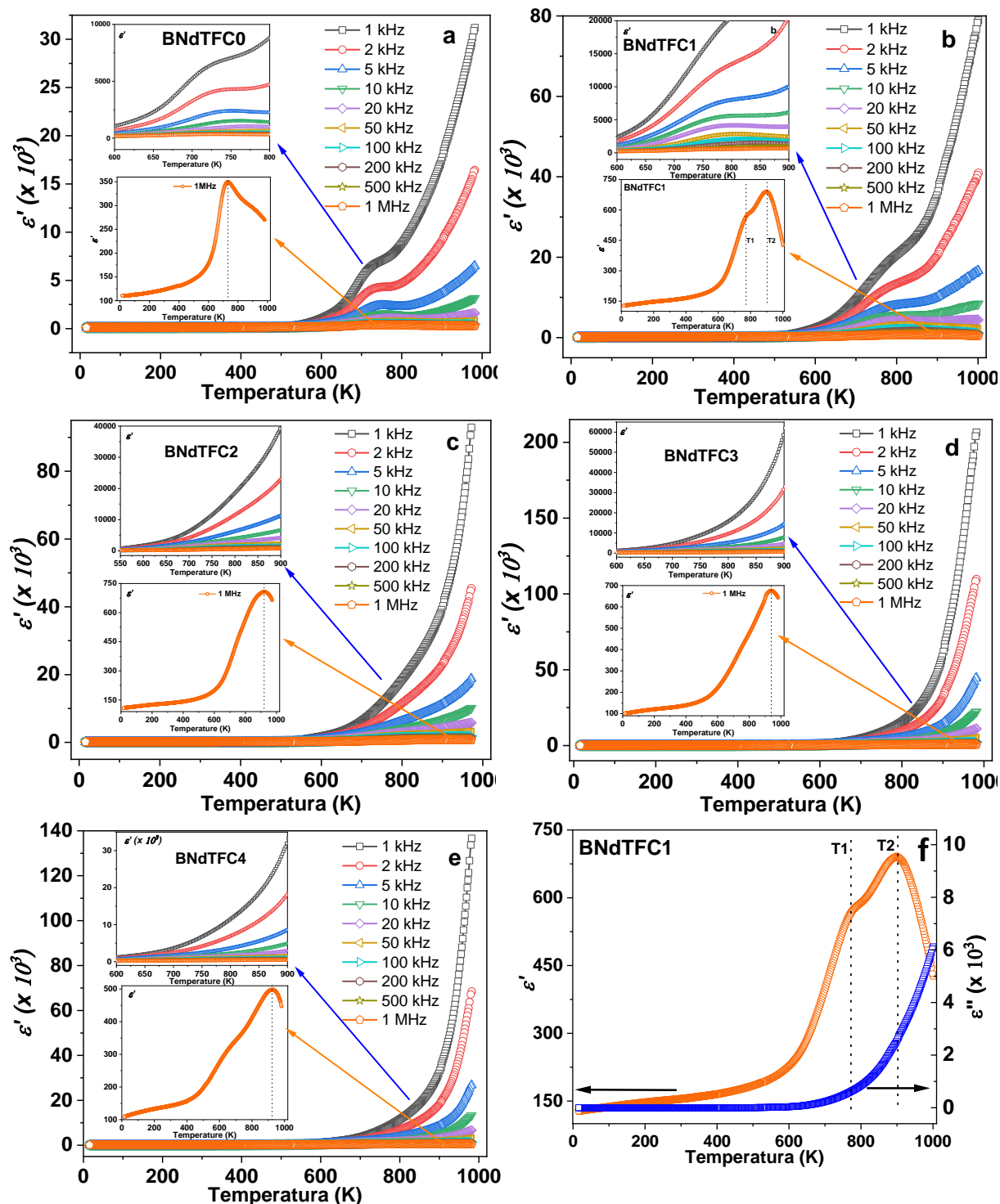
Apesar de a composição química ser teoricamente idêntica entre $\text{Bi}_{3.25}\text{Nd}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BNdT-0,75) e $\text{Bi}_{3.25}\text{Nd}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BNdTFC-0), observa-se uma redução de aproximadamente 30°C na temperatura de transição entre os materiais sintetizados nos diferentes estudos. Essa diferença pode ser explicada por diversos fatores relacionados às condições de síntese e processamento, incluindo temperaturas de calcinação e sinterização. Diferenças nas temperaturas e tempos de tratamento podem impactar a densidade, a estrutura e os defeitos cristalinos, afetando diretamente a temperatura de transição. A estequiometria real dos materiais causadas por volatilização do Bi_2O_3 durante a sinterização, podem impactar as propriedades estruturais e elétricas. Dessa forma, mesmo com a mesma composição química,

fatores microestruturais e de processamento podem justificar a diferença observada na temperatura de transição entre os dois estudos.

Para as amostras BNdTFC1, BNdTFC2, BNdTFC3 e BNdTFC4, não há pesquisas anteriores detalhando suas transições de fase. Por isso, neste trabalho, foi realizada uma análise dos comportamentos específicos dessas composições. Estudos anteriores de Kim & Kim (2006) com materiais à base de titanato de bismuto dopado com neodímio ($\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, onde x varia de 0 a 1,0) indicaram a presença de saliências ou anomalias nas curvas dielétricas, semelhantes às observadas aqui nas amostras BNdTFC1, BNdTFC3 e BNdTFC4.

Com o objetivo de interpretar de forma mais precisa as anomalias observadas nas curvas de permissividade elétrica (ϵ'), duas temperaturas características foram definidas e denominadas T1 e T2. Essas temperaturas não foram diretamente associadas à temperatura de transição de fase (T_c), mas sim tratadas como anomalias. A identificação de T1 e T2 foi realizada por meio da deconvolução das curvas obtidas. Tal procedimento permitiu uma separação mais clara dos eventos sobrepostos, contribuindo para uma interpretação mais refinada do comportamento dielétrico das amostras, como apresentado na Figura 26f.

Figura 26: Permissividade elétrica em função da temperatura e da frequência para as amostras (a) BNdTFC0, (b) BNdTFC1, (c) BNdTFC2, (d) BNdTFC3 e (e) BNdTFC4.



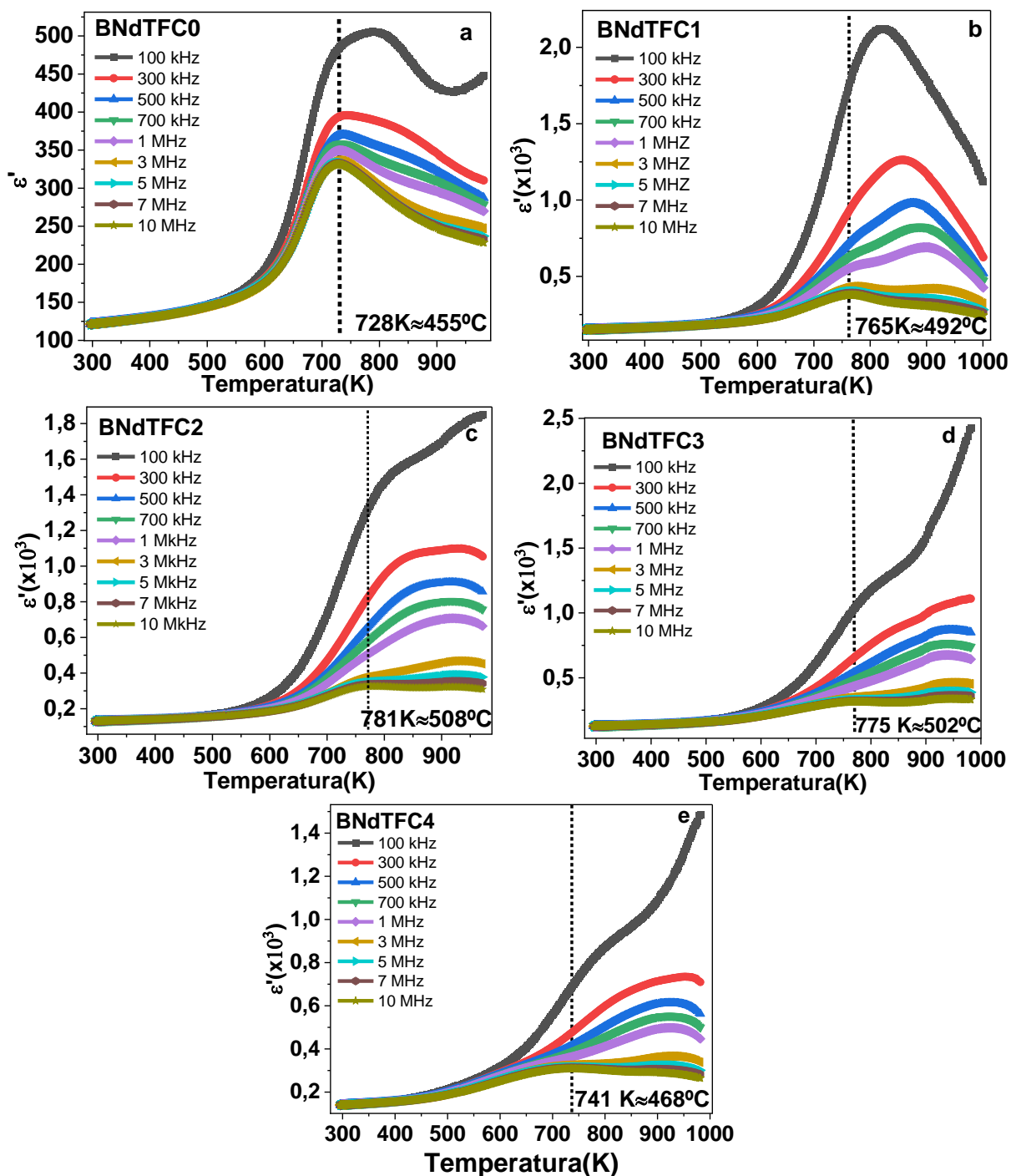
Fonte: Próprio autor.

Complementando a análise apresentada na Figura 26, a Figura 27 destaca o comportamento dielétrico das amostras BNdTFC em frequências superiores a 1 MHz, permitindo uma avaliação da resposta térmica do material nesta faixa. As curvas de

permissividade elétrica (ϵ') revelam que o pico principal identificado em cada amostra, denominado T1, mantém-se praticamente inalterado com o aumento da frequência, evidenciado pelas linhas verticais pontilhadas em cada gráfico da Figura 27. Esse comportamento confirma que T1 está associado à transição de fase ferroelétrica-paraelétrica do material, uma vez que não apresenta dispersão com a frequência, característica típica de transições de fase de ordem bem definida.

Por outro lado, a anomalia identificada, designada como T2, evidencia um deslocamento sistemático em direção a temperaturas mais elevadas conforme a frequência aumenta, o que é típico de processos de relaxação. A distinção clara entre T1 e T2, evidenciada nas curvas em altas frequências, reforça a validade da abordagem adotada neste estudo para separar eventos térmicos sobrepostos por meio da deconvolução dielétrica. Dessa forma, confirma-se que T1 representa efetivamente a temperatura de transição de fase do sistema, enquanto T2 refere-se a fenômenos secundários de natureza relaxacional.

Figura 27: Permissividade elétrica em função da temperatura e da frequência para as amostras (a) BNdTFC0, (b) BNdTFC1, (c) BNdTFC2, (d) BNdTFC3 e (e) BNdTFC4.

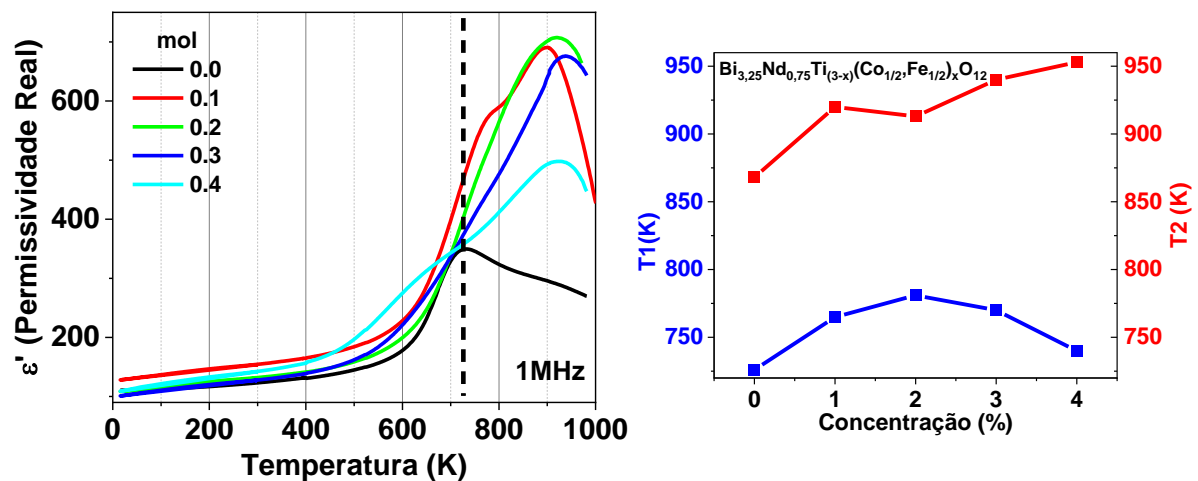


Fonte: Próprio autor.

Como pode ser visto, existem várias anomalias dielétricas nas curvas de permissividade elétrica que podem ser controladas pela adição de Fe/Co, onde, inicialmente o acréscimo de Fe/Co resulta em crescimento do valor máximo de permissividade elétrica a 1MHz até a composição BNdTFC3. Aliado a este fato,

aparentemente a temperatura de máximo valor também se desloca para temperaturas superiores, conforme pode ser visto no gráfico da Figura 27. Dada a contração dos parâmetros de rede do sistema, conforme discutido na seção 4.1, não é esperado grande acréscimo da temperatura de transição de fase do sistema. Ao contrário, conforme reportado na literatura [68-69], a existência de retração dos parâmetros de rede e do volume da célula unitária resultaria em decréscimo da temperatura do sistema para composições de PZT (53/47), por exemplo. De acordo com a característica observada, foi realizada a caracterização das propriedades piroelétricas visando melhor entender e correlacionar processos intrínsecos de transição de fase e o comportamento das anomalias observadas pela caracterização dielétrica.

Figura 28: Gráfico à esquerda: permissividade elétrica em função da temperatura para uma frequência fixa de 1 MHz para as diferentes concentrações. Gráfico à direita: Temperatura das anomalias T1 e T2 da permissividade elétrica em função da concentração.



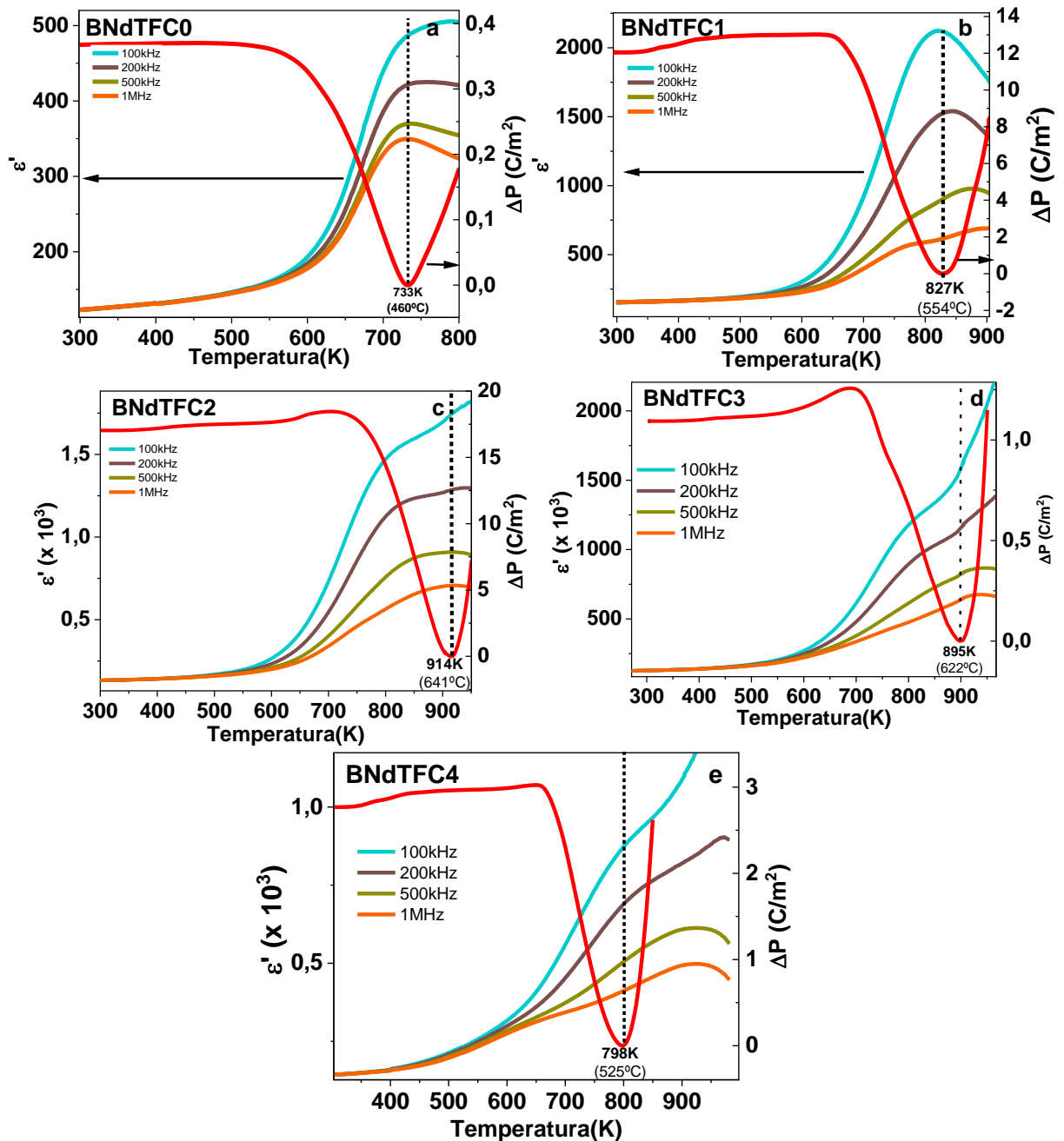
Fonte: Próprio autor.

4.3. Caracterização Piroelétrica

A fim de se determinar se as anomalias encontradas nos estudos de permissividade elétrica em função de temperatura podem ser relacionadas à transição de fase Ferroelétrica-paraelétrica do sistema BNdFT, foram realizadas as caracterizações piroelétricas. A caracterização piroelétrica é fundamental para compreender a resposta dielétrica e a estabilidade da polarização espontânea em materiais ferroelétricos. Na Figura 29 é apresentado a variação da polarização em função da temperatura para as cinco amostras analisadas. Os gráficos indicam a diminuição da polarização espontânea com o aumento da temperatura, sugerindo a

ocorrência de transição de fase ferroelétrica-paraelétrica em diferentes temperaturas críticas (T_c) dependendo da composição da dopagem. Para validar as temperaturas de perda de polarização, apresentamos na mesma figura os gráficos de permissividade elétrica real (ϵ') em função da temperatura para as mesmas amostras.

Figura 29: Despolarização medida por corrente piroelétrica e permissividade real em função da temperatura para as amostras (a) BNdTFC0, (b) BNdTFC1, (c) BNdTFC2, (d) BNdTFC3 e (e) BNdTFC4.

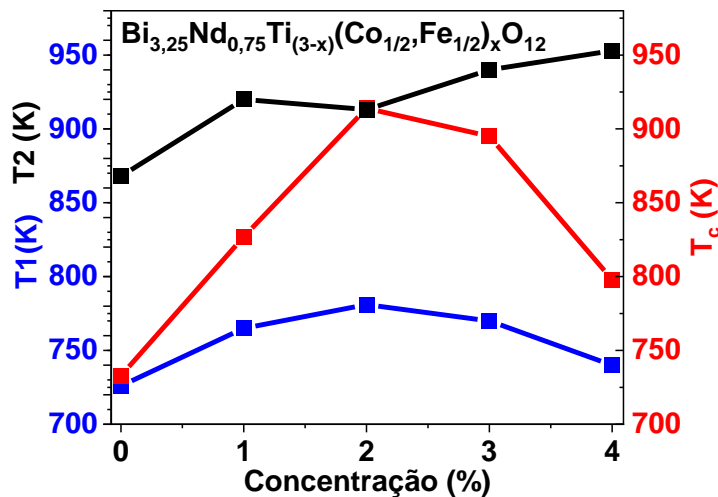


Fonte: Próprio autor.

Na Figura 30, é possível comparar a discrepância entre T_1 e T_2 , obtidos a partir da deconvolução das curvas de permissividade dielétrica, e T_c , determinado pela

corrente piroelétrica, pode ser atribuída à natureza distinta dos fenômenos medidos em cada caso. Enquanto a corrente piroelétrica capta diretamente a perda de polarização espontânea e, portanto, marca com precisão a temperatura de transição de fase ferroelétrica-paraelétrica (T_c), a permissividade elétrica (ϵ') é influenciada por múltiplos fatores, incluindo efeitos de relaxação, acoplamentos estruturais e a dinâmica da resposta dielétrica do material. As anomalias observadas nas curvas de permissividade indicam o início da transição de fase estrutural, refletindo mudanças na simetria cristalina antes da completa perda da polarização. Em materiais ferroelétricos, a transição de fase pode ocorrer em etapas, com um pré-aquecimento da rede cristalina e alterações progressivas nas interações dipolares antes da completa transição para a fase paraelétrica.

Figura 30: Gráfico das temperaturas (anomalias) T1 e T2 na curva de permissividade e temperatura de Curie T_c em função da concentração.



Os resultados indicam que a dopagem de Fe/Co modifica o comportamento ferroelétrico do material, tornando a transição de fase mais difusa e alterando as temperaturas críticas. A correlação entre as medidas de polarização e permissividade elétrica confirma a interdependência entre os mecanismos dielétricos e ferroelétricos, fornecendo subsídios para otimização das propriedades do material.

5. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos para o sistema $\text{Bi}_{3.25}\text{Nd}_{0.75}\text{Ti}_{(3-x)}(\text{Co}_{1/2},\text{Fe}_{1/2})_x\text{O}_{12}$ demonstraram que a dopagem com cobalto e ferro exerce um efeito significativo nas propriedades dielétricas e na transição de fase do material. A análise estrutural revelou que todas as amostras apresentaram uma fase única ortorrômbica, confirmando a estabilidade da estrutura mesmo após a dopagem. O comportamento da permissividade elétrica, que diminui com o aumento da frequência, está em consonância com as características típicas de materiais dielétricos com relaxação dielétrica e polarização interfacial.

Observou-se que a dopagem com cobalto e ferro não alterou substancialmente o comportamento geral da constante dielétrica, mas deslocou a temperatura de transição de fase para valores mais altos. A amostra BNdTFC0, sem dopagem, apresentou um pico característico de transição para o estado paraelétrico a cerca de 731 K, enquanto as amostras dopadas indicaram transições mais altas, evidenciando uma alteração no comportamento térmico do material. Esse deslocamento para temperaturas mais elevadas das transições de fase gerados pela codopagem de Fe/Co pode ser vantajoso para aplicações em dispositivos que operam a altas temperaturas.

Além disso, a análise da tangente de perdas dielétricas ($\tan\delta$) indicou que, em baixas frequências, as amostras exibem dissipação significativa de energia, característica dos materiais com condução elétrica ou interfaces carregadas, e uma diminuição das perdas com o aumento da frequência, conforme esperado. A condutividade elétrica também aumentou com a temperatura e a frequência, refletindo a maior mobilidade dos portadores de carga em altas temperaturas, bem como a resposta dos dipolos às oscilações do campo elétrico. A análise de impedância corroborou esses resultados, mostrando um comportamento típico de materiais dielétricos e destacando a dinâmica de relaxação das amostras.

Os materiais dopados com cobalto e ferro apresentaram um desempenho superior em termos de propriedades dielétricas, com uma redução nas perdas e uma maior permissividade em comparação com a amostra sem dopagem. O comportamento térmico e a estabilidade estrutural das amostras dopadas indicam que esses materiais são promissores para aplicações em dispositivos eletrônicos de alta

performance e para utilização em condições de temperaturas elevadas. A introdução dos dopantes não apenas alterou a temperatura de transição de fase, mas também aprimorou as características dielétricas, tornando o sistema BNdTFC-x um material potencialmente interessante para futuras inovações tecnológicas na área de materiais ferroelétricos e dielétricos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] VALASEK, J. Piezo-electric and allied phenomena in rochelle salt. *Physical review*, New york, v.17, p.475-481, 1921.
- [2] HAERTLING, G. Ferroelectric ceramics: history and technology. *Journal of the American Ceramic Society*, Westerville, v. 82, n. 4, p. 797-818, 1999.
- [3] FREIRE, Rafael Luiz Heleno. *Síntese e propriedades físicas de filmes ferroelétricos do sistema PLZT*. 2012. 130 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) — Faculdade de Engenharia, UNESP, Ilha Solteira, 2012.
- [4] LIMA, Elton Carvalho de. *Propriedades dielétricas de cerâmicas relaxoras PMN*. 2008. 150 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) — Faculdade de Engenharia, UNESP, Ilha Solteira, 2008.
- [5] HUANG, Yunyao *et al.* Lead zirconate titanate-based ceramics with high piezoelectricity and broad usage temperature range. *Chemical Engineering Journal*, v. 475, p. 147192, 2023. DOI: [10.1016/j.cej.2023.147192](https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.147192).
- [6] KHAN, Naimat Ullah *et al.* Large electrostrictive response via tailoring ergodic relaxor state in $\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$ -based ceramics with $\text{Bi}(\text{Mn}_{1/2}\text{Ce}_{1/2})\text{O}_3$ end-member. *Ceramics International*, v. 50, n. 6, p. 8976-8985, 2024. DOI: [10.1016/j.ceramint.2023.12.195](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.12.195).
- [7] DAI, Zhonghua *et al.* A strategy for high performance of energy storage and transparency in KNN-based ferroelectric ceramics. *Chemical Engineering Journal*, v. 426, p. 131959, 2021. DOI: [10.1016/j.cej.2021.131959](https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131959).
- [8] NAHIME, B. O. Síntese e caracterização estrutural de filmes finos $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. 2007. 61 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2007.
- [9] Kim, J. S., & Kim, I. W. (2006). Temperature dependence of the dielectric dispersion and ferroelectric properties of neodymium doped bismuth titanate ceramics. *Journal of Electroceramics*, 16(4), 373–377. <https://doi.org/10.1007/s10832-006-9882-4>.
- [10] JONSCHER, A. K. Dielectric Relaxation in Solids. Chelsea Dielectrics Press, Ltd. London, 1983.
- [11] QUIROGA, David Antonio Barbosa. Eletrocerâmicas de BNBK dopadas com tântalo: Processamento, fenomenologia e propriedades de armazenamento de energia. Tese (Doutorado em Ciências – Física) – Universidade Federal de São

Carlos, Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, São Carlos, 2019. Disponível em: <https://repositorio.ufscar.br/bitstream/ufscar/11414/1/TESES.pdf>. Acesso em: 05 de janeiro de 2025.

[12] Ivanov, S.A., Sarkar, T., Fortalnova, E.A. *et al.* Composition dependence of the multifunctional properties of Nd-doped $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ceramics. *J Mater Sci: Mater Electron* **28**, 7692–7707 (2017). <https://doi.org/10.1007/s10854-017-6463-z>.

[13] Park, B., Kang, B., Bu, S. *et al.* Lanthanum-substituted bismuth titanate for use in non-volatile memories. *Nature* **401**, 682–684 (1999). <https://doi.org/10.1038/44352>.

[14] Griffiths, D. J. *Introduction to Electrodynamics*. 3rd ed. Prentice Hall, 1999.

[15] Jackson, J. D. *Classical Electrodynamics*. 3rd ed. Wiley, 1999.

[16] Paulo, F. M.; Ferroelétricos Relaxadores Canônicos: Um estudo a partir do efeito eletro-óptico em função da temperatura. Tese doutorado Centro de ciências exatas e tecnologia, Universidade Federal de São Carlos – UFSCAR, Departamento de Física, 2013.

[17] Basics of measuring the dielectric properties of materials, Hewlett Packard literature number 5091-3300E, 1992, application Note 1217- 1.

[18] OLIVEIRA, Ronaldo Glauber Maia de. *Estudo das propriedades dielétricas e estruturais das matrizes cerâmicas $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ (NN) com aditivo de Bi_2O_3 para aplicações em componentes de rádio frequência e microondas*. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Teleinformática) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012.

[19] Garcia, D. Cerâmicas de Titanato de Chumbo (PbTiO_3) Dopadas com La, Sr, Nb e Mn: Preparação e Caracterização. 102 f. Dissertação (Mestrado em Física Aplicada), Instituto de Física e Química de São Carlos, Departamento de Física e Ciência dos materiais, Universidade de São Paulo, São carlos, 1989.

[20] Carlos, R. da S. Mecanismos de Condução e Relaxação Elétrica em Cerâmicas Multiferróicas de $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ e $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$. Tese de doutorado, Universidade Federal de São Carlos, Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Física, 2013.

- [21] G.A. Smolenskii, V.A. Bokov, V.A. Isupov, N.N. Krainik, R.E. Pasinkov, I.A. Sokolov, *Ferroelectrics and Related Materials*, Gordon and Breach Science Publishers, New York, 1984.
- [22] MOULSON, A. J.; HERBERT, J. M. 2nd ed. Chichester: John Wiley & Sons, 2003. p. 321.
- [23] Kan, Y.-M., Zhang, G.-J., Wang, P.-L., & Cheng, Y.-B. (2008). Preparation and properties of neodymium-modified bismuth titanate ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 28(8), 1641–1647. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.10.020>.
- [24] JONA, F.; SHIRANE, G. *Ferroelectric Crystals*. Dover Publications, 1993. ISBN 9780486673868. Disponível em: https://books.google.com.br/books/about/Ferroelectric_Crystals.html?id=ZEunQgAACAAJ&redir_esc=y.
- [25] Nguyen, Minh D., Nguyen, Chi T.Q. , Vu, Hung N., Rijnders, Guus (2019). Experimental evidence of breakdown strength and its effect on energy-storage performance in normal and relaxor ferroelectric films. *Journal of Current Applied Physics* 19 (2019) 1040–1045. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2019.06.005>.
- [26] Ruixia Ti, Chaoyang Wang, Huarui Wu, Yan Xu, Chenyang Zhang, Study on the structural and magnetic properties of Fe/Co co-doped Bi₄Ti₃O₁₂ ceramics, *Ceramics International*, Volume 45, Issue 6, 2019, Pages 7480-7487, ISSN 0272-8842, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.01.040>.
- [27] M.A. Wederni, Samia Kraiem, R. Mnassri, H. Rahmouni, K. Khirouni, Ytterbium doping effects on structural, optical and electrical properties of Bi₄Ti₃O₁₂ system, *Ceramics International*, Volume 44, Issue 17, 2018, Pages 21893-21901, ISSN 0272-8842, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.08.300>.
- [28] Zabotto, F. L.; Síntese e caracterização de compósitos magnetoelétricos particulados de ferritas de Co e Ni e Ferroelétricos no CFM. Tese doutorado Centro de ciências exatas e tecnologia, Universidade Federal de São Carlos – UFSCAR, departamento de Física, 2010.
- [29] Subbarao, E. C. Ferroelectricity in Bi₄Ti₃O₁₂ and Its Solid Solutions. *Phys. Phys. Rev.* 123, 2202 (1961). <https://doi.org/10.1103/PhysRev.122.8044>.
- [30] UCHINO, K. *Ferroelectric devices*. 1. ed New York: Marcel Dekker, 2000.

- [31] JAFFE, B.; JR., W. R. C.; JAFFE, H. PIEZOELECTRIC CERAMICS. [S.I.]: ACADEMIC PRESS, 1971. v. 3. (NON-METALLIC SOLIDS SERIES, v. 3). ISBN: 0-12-379550-8.
- [32] JIN, L.; LI, F.; ZHANG, S. Decoding the Fingerprint of Ferroelectric Loops: Comprehension of Material Properties and Structures. *Journal of American Ceramics Society*, v. 97, n. 1, p. 1–27, 2014.
- [33] JUNIOR, P. sérgio da S. Estudo das Transições de Fase em Cerâmicas Ferroelétricas de PZT e PLZT Através de Espectroscopia Mecânica. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, Brasil, Outubro 2008.
- [34] COWLEY, R. A. *et al.* Relaxing with relaxors: a review of relaxor ferroelectrics. *Advances in Physics*, v. 60, p. 229–327, 2011.
- [35] Tio Putra Wendari, Zulhadjri, Mukhniyal Ikham, Emriadi. Compositional-induced structural transformation and relaxor ferroelectric behavior in Sr/Nb-modified $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Aurivillius ceramics, *Ceramics International*, Volume 48, Issue 20, 2022, Pages 30598-30605, ISSN 0272-8842.
- [36] Alkathy, M. S., Zabotto, F. L., Lente, M. H., & Eiras, J. A. (2020). Octahedral distortion and oxygen vacancies induced band-gap narrowing and enhanced visible light absorption of Co/Fe co-doped $\text{Bi}_{3.25}\text{Nd}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ferroelectrics for photovoltaic applications. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 53(46), 465106. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aba930>.
- [37] C. Lavado, M.G. Stachiotti, Fe³⁺/Nb⁵⁺ co-doping effects on the properties of Aurivillius $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ceramics, *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 731, 2018, Pages 914-919, ISSN 0925-8388, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.10.112>.
- [38] Shirokov, Vladimir B.; Talanov, Mikhail V. Phase transitions in $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. *Research Papers*. B75, 978-986, (2019). <https://doi.org/10.1107/S2052520619011843>.
- [39] Jardiel, T.; Caballero, A. C.; Villegas, M. Aurivillius ceramics: $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. *Journal of the Ceramic Society of Japan* 116 [4] 511-518, 2008.
- [40] LEE, J. K. *et al.* Effect of excess Bi_2O_3 on the ferroelectric properties of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ceramics. *Journal of Applied Physics*, v. 88, n. 5, p. 2825-2829, Sept. 2000.
- [41] Idink, H.; Srikanth, V.; While, W. B.; Subbarao, E. C. Raman study of low temperature phase transitions in bismuth titanate, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. *Journal of Applied Physics*, 76, 1819 (1994). DOI: 10.1063/1.357700.

- [42] COLE, K. S.; COLE, R. H. Dispersion and absorption in dielectrics I. Alternating current characteristics. *The Journal of Chemical Physics*, v. 9, p. 341, 1941.
- [43] DAVIDSON, D. W.; COLE, R. H. Dielectric relaxation in glycerine. *The Journal of Chemical Physics*, v. 18, n. 10, p. 1417–1417, 1950.
- [44] HAVRILIAK, S.; NEGAMI, S. A complex plane analysis of α -dispersions in some polymer systems. *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*, v. 14, n. 1, p. 99–117, 1966.
- [45] MANGUEIRA SALES, Antônio Jefferson. *Estudo de antenas dielétricas baseadas na matriz do compósito $(\text{BiNbO}_4)_x-(\text{CaTiO}_3)_{1-x}$ para aplicações em comunicações*. 2016. Tese (Doutorado em Engenharia de Teleinformática) — Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2016.
- [46] OSAK, A.; Piwowarczyk, J. Hopping electrical conductivity in ferroelectric $\text{Pb}[(\text{Fe}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})_x\text{TiyZrz}]\text{O}_3$. *Ferroelectrics*, v. 418, n. 1, p. 52–59, 2011. Disponível em: https://repozytorium.biblos.pk.edu.pl/redo/resources/32571/file/suwFiles/OsakA_StudiesHopping.pdf.
- [47] Bohn, F. "Electrical conductivity in disordered systems." *Journal of Applied Physics* (1997).
- [48] MOTT, N. F.; DAVIS, E. A. *Electronic processes in non-crystalline materials*. Oxford: Oxford University Press, 1979.
- [49] ELLIOTT, S. Ac conduction in amorphous chalcogenide and pnictide semiconductors. *Advances in Physics*, v. 36, n. 2, p. 135–217, 1987.
- [50] JONSCHER, A. K. The 'universal' dielectric response. *Nature*, v. 267, p. 673–679, 1977.
- [51] Rahaman, M. N. *Ceramic Processing and Sintering*. CRC Press, 2003.
- [52] Chiang, Y. M., Birnie III, D. P., & Kingery, W. D. *Physical Ceramics: Principles for Ceramic Science and Engineering*. Wiley, 1997.
- [53] BASU, B.; BALANI, K. *Advanced structural ceramics*. New Jersey: Wiley, 2011
- [54] Carter, C. B., & Norton, M. G. *Ceramic Materials: Science and Engineering*. Springer, 2007.
- [55] BRAGG, W. L. "The Reflection of X-rays by Crystals." *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 1913. Disponível em: https://rruff.info/rruff_1.0/uploads/PRSL88_428.pdf. Acesso em: 23 jan. 2025.

- [56] OLIVEIRA, Marco Aurélio de. *Investigação das propriedades físicas do sistema titanato de bário modificado com íons doadores nos sítios A e/ou B*. 2017. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Faculdade de Engenharia, Departamento de Física e Química, Ilha Solteira, 2017.
- [57] Maraston, Bárbara F. Caracterização Elétrica, Dielétrica e Anelástica de Transição de Fase em Cerâmicas de $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$. Dissertação de mestrado Centro de ciências exatas e tecnologia, Universidade Federal de São Carlos – UFSCAR, departamento de Física, 2007.
- [58] Irie, Hiroshi; Miyayama, M.; Kudo, Tetsuichi. Structure dependence of ferroelectric properties of bismuth layer-structured ferroelectric single crystals. *Journal of Applied Physics*, v. 90, n. 8, 2001. DOI: 10.1063/1.1389476.
- [59] HIPPEL, V. A., “Dielectric Materials and Applications”, ed. John Wiley, New York.
- [60] Paul, J., Bhardwaj, S., Sharma, K. K., Kotnala, R. K., & Kumar, R. (2015). Room temperature multiferroic behaviour and magnetoelectric coupling in Sm/Fe modified $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ceramics synthesized by solid state reaction method. *Journal of Alloys and Compounds*, 635, 251-258. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.01.259>.
- [61] SOUZA, Wellington Viana de. **Investigação das propriedades estruturais e dielétricas da matriz YVO_4 e seus compósitos ($\text{YVO}_4\text{-TiO}_2$) como função da temperatura para aplicações em engenharia de micro-ondas**. Tese (Doutorado em Química) — Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2023. Disponível em: https://repositorio.ufc.br/bitstream/riufc/77297/5/2023_tese_wvsousa.pdf. Acesso em: 11 mar. 2025.
- [62] THAKUR, Vikas N.; KUMAR, Ajay; KAUSHIK, Aakash; GUPT, Guru Dutt; DHAKA, Rajendra S. *High temperature dielectric and impedance spectroscopy study of $\text{LaCo}_{0.7}\text{Nb}_{0.3}\text{O}_3$* . *Materials Research Bulletin*, [S.l.], v. 154, p. 112070, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2022.112070>.
- [63] Barsoukov, E., & Macdonald, J. R. (2005). *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*. Wiley.
- [64] PADMASREE, K. P.; KANCHAN, D. D.; KULKAMI, A. R. Impedance and Modulus studies of the solid electrolyte system $20\text{CdI}_2\text{-}80[\text{xAg}_2\text{O-y}(0.7\text{V}_2\text{O}_5\text{-}0.3\text{B}_2\text{O}_3)]$, where $1 \leq \text{x/y} \leq 3$. *Solid State Ionics* 177, 5-6, 475-482, 2006.

- [65] ZAPPAROLI NETO, Hélio. *Análise da transição de fase difusa (TFD) em sistemas ferroelétricos relaxores: uma abordagem teórica*. 2024. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de Uberlândia, Instituto de Física, Uberlândia, 2024. Orientador: José de los Santos Guerra. Coorientador: Fabricio Macedo de Souza. Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.di.2024.5118>. Acesso em: 22 jan. 2025.
- [66] DASH, U. *et al.* Effect of Li⁺ ion mobility on the grain boundary conductivity of Li₂TiO₃ nanoceramics. *Journal of Advanced Ceramics*, v. 3, n. 2, p. 983108, 2014.
- [67] VIANA DE SOUSA, Wellington. *Investigação das propriedades estruturais e dielétricas da matriz YVO₄ e seus compósitos (YVO₄-TiO₂) como função da temperatura para aplicações em engenharia de micro-ondas*. 2023. 200 f. Tese (Doutorado em Química) — Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2023.
- [68] SANTOS, M. J. Substituição do Pb²⁺ por La³⁺ na rede cristalina do sistema ferroelétrico PZT (53/47): influência nas propriedades estruturais, microestruturais e elétricas. *Cerâmica*, São Paulo, v. 64, n. 370, p. 236-245, 2018. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/ce/a/YxG6ymPBSDjtdpDnwRbhDHf/>.
- [69] KIM, Jin Soo. *Effects of Nd Doping on Dielectric and Ferroelectric Properties of Bismuth Titanate Ceramics*. *Integrated Ferroelectrics*, v. 79, p. 139–145, 2006. Taylor & Francis Group, LLC. DOI: 10.1080/10584580600659274.