

**Universidade Federal de São Carlos  
Centro de Ciências Exatas e Tecnologia  
Departamento de Física**

**VITOR MELO FRATA BARBOSA**

**Efeitos da Dopagem Aliovalente com  $Ba^{+2}$  no Sistema  
 $Bi_5Ti_3FeO_{15}$ : Estrutura de Defeitos e Influência nas  
Propriedades Ferroicas**

**Universidade Federal de São Carlos**  
**Centro de Ciências Exatas e Tecnologia**  
**Departamento de Física**

**VITOR MELO FRATA BARBOSA**

**Efeitos da Dopagem Aliovalente com  $Ba^{+2}$  no Sistema  
 $Bi_5Ti_3FeO_{15}$ : Estrutura de Defeitos e Influência nas  
Propriedades Ferroicas**

Dissertação de mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de São Carlos como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Ciências.  
Orientador: Prof. Dr. Fabio Luis Zabotto

## Agradecimentos

Em primeiro lugar, agradeço a Deus pelas oportunidades e por esta conquista.

Embora nenhuma palavra seja capaz de expressar plenamente, quero manifestar minha mais profunda gratidão aos meus pais, Ezequiel e Ivanilda, pelo apoio inabalável que me deram ao longo destes anos. Tanto no aspecto estrutural quanto emocional, estiveram ao meu lado diariamente, oferecendo a base sólida que sustentou todas as minhas conquistas. Um agradecimento especial ao meu irmãozinho, Miguel, cujo carinho e amor singulares me inspiram a ser uma pessoa melhor a cada dia.

Aos meus grandes amigos Caio e Rodrigo, que, além de estarem ao meu lado desde o começo deste trabalho, auxiliaram nas discussões.

Aos colegas de laboratório Rafael, Ricardo e Leonardo, pelo companheirismo e auxílio nas medidas.

Ao orientador e amigo Fabio Luis Zabotto, pelo seu tempo, direcionamento e paciência (muita paciência) ao me orientar ao longo desses anos. Que esta parceria continue por muito mais.

À Laís, pela amizade e apoio técnico.

Aos professores Dr. Alexandre J. Gualdi e Dr. Manuel Henrique Lente, pelas medidas magnéticas e de dilatométrica.

À CAPES, pelo auxílio financeiro concedido por meio da bolsa de mestrado (processo 88887.912727/2023-00) e as agências de fomento FAPESP-Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (2017/13769-1) CNPQ-304200/2022-0, CNPQ-404538/2021-5, CNPQ 153709/2024-3, INCT (MATFERRCE CNPQ 406322/2022-8).

## Resumo

Sistemas multiferroicos têm atraído atenção crescente por permitirem a coexistência de propriedades como ferroeletricidade e magnetismo em um único material. Entre eles, o  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  (BFT4), membro da família Aurivillius com quatro camadas, composta por blocos perovskita intercalados por camadas tipo fluorita, se destaca por exibir multiferroicidade à temperatura ambiente. Como consequência, intensificou-se nos últimos anos a busca por estratégias de modificação estrutural em nível atômico, com o objetivo de compreender e controlar o comportamento físico desses materiais. Neste trabalho, investigam-se os efeitos da substituição aliovalente de  $\text{Bi}^{3+}$  por  $\text{Ba}^{2+}$  no sistema BFT4, com foco em entender como distorções locais e alterações na estrutura de defeitos influenciam suas propriedades elétricas e ferroicas. Amostras com diferentes teores de substituição atômica (0,0%, 0,6%, 3,0% e 4,0%) foram sinterizadas via reação de estado sólido e caracterizadas por difração de raios X, dilatométrica, espectroscopia de impedância, medidas de histerese ferroelétrica e magnetometria. Do ponto de vista estrutural, a incorporação de  $\text{Ba}^{2+}$  mostrou-se viável até aproximadamente 4%. O refinamento cristalográfico revelou uma redistribuição preferencial dos íons de bário entre as camadas fluorita e perovskita, com tendência crescente de ocupação da primeira à medida que aumenta a dopagem. Esse comportamento foi associado tanto ao alívio do *strain* interno gerado pelo *mismatching* entre as camadas quanto ao aumento da concentração de defeitos nessa região. Com o aumento do teor de bário, observou-se uma simetria progressiva da estrutura, acompanhada por redução da polarização espontânea, parcialmente compensada pela desordem catiônica, e pela diminuição gradual da temperatura de transição paraelétrica-ferroelétrica. Como previsto pelo mecanismo de compensação de carga, medidas de espectroscopia de impedância indicaram um aumento progressivo da concentração de vacâncias de oxigênio, refletido no aumento da condutividade iônica do sistema. Tais defeitos mostraram forte impacto sobre o comportamento ferroelétrico, atuando como centros de ancoragem de domínios, conforme evidenciado pelas curvas P-E e pelas respostas dielétricas. Por fim, a natureza das interações magnéticas, previstas pela interação de troca antissimétrica, revelou-se sensível às modificações estruturais induzidas pela dopagem, uma vez que a simetria favoreceu a modulação das propriedades magnéticas. Em síntese, os resultados demonstram que a dopagem com  $\text{Ba}^{2+}$  constitui uma rota eficaz para a engenharia das propriedades ferroicas do BFT4, por meio tanto das distorções estruturais quanto da criação controlada de defeitos, contribuindo para uma compreensão mais abrangente da multiferroicidade nesse sistema.

## Abstract

Multiferroic systems have attracted increasing attention because they allow the coexistence of properties such as ferroelectricity and magnetism in a single material. Among them,  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  (BFT4), a member of the four-layer Aurivillius family composed of perovskite blocks interspersed with fluorite-like layers, stands out for exhibiting multiferroicity at room temperature. Consequently, the search for structural modification strategies at the atomic level has intensified in recent years, aiming to understand and control the physical behavior of these materials. In this work, we investigate the effects of aliovalent substitution of  $\text{Bi}^{3+}$  by  $\text{Ba}^{2+}$  in the BFT4 system, focusing on understanding how local distortions and changes in the defect structure influence its electrical and ferroic properties. Samples with different atomic substitution contents (0,0%, 0,6%, 3,0%, and 4,0%) were sintered via solid-state reaction and characterized by X-ray diffraction, dilatometry, impedance spectroscopy, ferroelectric hysteresis measurements, and magnetometry. From a structural point of view,  $\text{Ba}^{2+}$  incorporation was shown to be viable up to approximately 4%. Crystallographic refinement revealed a preferential redistribution of barium ions between the fluorite and perovskite layers, with an increasing tendency to occupy the perovskite as the doping level increased. This behavior was associated both with the relief of the internal strain generated by the mismatch between the layers and with an increased concentration of defects in this region. As the barium content increased, a progressive symmetrization of the structure was observed, accompanied by a reduction in spontaneous polarization, partially compensated by cationic disorder, and a gradual decrease in the paraelectric-ferroelectric transition temperature. As predicted by the charge compensation mechanism, impedance spectroscopy measurements indicated a progressive increase in the concentration of oxygen vacancies, reflected in the increased ionic conductivity of the system. These defects showed a strong impact on the ferroelectric behavior, acting as domain pinning centers, as evidenced by the P–E curves and dielectric responses. Finally, the nature of the magnetic interactions, predicted by the antisymmetric exchange interaction, proved sensitive to the structural modifications induced by doping, since symmetrization favored the modulation of the magnetic properties. In summary, the results demonstrate that  $\text{Ba}^{2+}$  doping constitutes an effective route for engineering the ferroic properties of BFT4, through both structural distortions and controlled creation of defects, contributing to a more comprehensive understanding of the multiferroicity in this system.

## Lista de Figuras

1	(a) Artigos publicados e (b) as patentes registradas nos tópicos “multiferroicos” e “magnetoelétricos”. . . . .	9
2	Representação da estrutura cristalina do do BFT4, onde em azul destaca-se o bloco perovskita e em rosa o bloco fluorita. . . . .	14
3	Um modelo da distribuição dos íons de ferro (em preto) e titânio (branco) na estrutura BFT4. As setas representam os tipos de interação possíveis, $J_{NN}$ em azul, $J_{NNN}$ em laranja e $J_{INTER}$ em verde. O círculo em vermelho destaca a configuração espacial ideal para que a interação magnética dos íons de ferro seja estável a temperatura ambiente. . . . .	15
4	Representação esquemática da substituição de íons em uma rede cristalina por dopantes com diferentes raios iônicos. À esquerda, a introdução de um dopante menor causa contração nas ligações locais da estrutura; à direita, um dopante maior induz expansão. . . . .	17
5	Modelo proposto para descrever a interação entre as camadas $Bi_2O_2$ e perovskita, adaptado para sistemas de quatro camadas. $F_p$ representa o estresse exercido pela camada perovskita sobre a camada fluorita, enquanto $F_b$ corresponde ao estresse da fluorita sobre a perovskita. . . . .	19
6	Representação esquemática dos níveis de energia associados às vacâncias de oxigênio em um material semiconductor do tipo n. (a) Posições relativas dos estados da vacância de oxigênio e dos defeitos complexos. (b) Mecanismos de condução eletrônica: transição direta para a banda de condução e transição entre estados localizados. . . . .	21
7	(a) Permissividade real em função da frequência para duas temperaturas ( $T_1 < T_2$ ), mostrando relaxação dielétrica com deslocamento do pico para maiores frequências a altas temperaturas. (b) $\epsilon'$ em função da temperatura para uma frequência fixa, destacando o processo de relaxação térmica associado ao aumento da mobilidade dos dipolos. . . . .	23
8	(a) Permissividade dielétrica real em função da frequência, evidenciando dispersão típica de materiais com resposta interfacial. (b) Espectros normalizados de impedância ( preto) e módulo elétrico ( vermelho), revelando contribuições distintas de borda de grão e grão. . . . .	26
9	Fluxograma da estratégia de refinamento estrutural adotada, com base na estabilidade e nos coeficientes de ajuste. . . . .	29
10	Configuração experimental utilizado para as medidas dielétricas em alta temperatura. . . . .	30
11	Configuração experimental utilizada para a medição das curvas de polarização em função do campo elétrico. A amostra, preparada na forma de capacitores de placas paralelas, é destacada, assim como as resistências de referência e o capacitor de referência. No osciloscópio, são registrados os dados do sinal aplicado e do capacitor de referência. . . . .	30
12	(a) Evolução dos perfis de difração de raios X para os pós calcinados entre 400°C e 800°C.(b) Evolução da porcentagem das fases constituintes do material em pó. . . . .	33
13	(a) Representação do refinamento de Le Bail para as amostras sinterizadas a 950°C, 1000°C and 1050°C. (b) Parâmetros de rede obtidos para todas as amostras, erros relativos são da ordem do ponto. . . . .	34

14	Micrografias em modo fratura para as amostras sinterizadas a (a) 950°C, (b) 975°C, (c) 1000°C e (d) 1050°C. (e) Densidade relativa das amostras, calculada pelo método de Arquimedes. . . . .	36
15	Representação dos perfis de difração de raio-X para as amostras do sistema Ba <sub>x</sub> :BFT4 x = 0%, 0,6%, 3% e 4%. . . . .	37
16	Micrografias do sistema analisado, obtidas tanto em modo de superfície quanto de fratura, acompanhadas do histograma da distribuição de grãos. Os painéis (a-c) correspondem à amostra com x=0,0%, (d-f) a x=0,6%, (g-i) a x=3,0%, (j-l) a x=4,0%. . . . .	39
17	(a) Perfis de ajustes obtidos para as amostras x=0%, 0,6% e 3,0%. (b) Ampliação da região contendo os picos associados à distorção ortorrômbica. . . . .	40
18	(a) Evolução dos parâmetros de rede para todas as composições, obtidos via refinamento, com as incertezas na ordem do ponto. (b) Evolução da ocupação dos íons de Ba <sup>+2</sup> . . . . .	41
19	(a) Em verde, evolução da polarização espontânea calculada a partir da Equação 15; em vermelho, a razão entre os parâmetros de rede <i>a</i> e <i>b</i> . (b) Deslocamento médio dos íons na camada fluorita, dos octaedros de oxigênio e dos cátions Ti/Fe, em relação às suas posições na fase paraelétrica. . . . .	43
20	Representação esquemática do desalinhamento estrutural ao longo do eixo <i>c</i> , indicando os deslocamentos fora de fase entre octaedros. Note-se a redução da distorção dos octaedros ligados à camada fluorita e o deslocamento crescente de Ti/Fe <sub>2</sub> , consistente com a manutenção da polarização. . . . .	44
21	(a) Coeficiente de dilatação em função da temperatura para amostras com diferentes concentrações de bário. (b) Evolução das temperaturas características com a concentração de Ba: temperatura de transição ferroelétrica (T <sub>c</sub> ) e temperatura intermediária onde <i>p</i> representa os índices de ocupação de Ba na camada perovskita. . . . .	45
22	Representação da evolução do comportamento dielétrico em função da frequência para a amostra sinterizada a 975 °C nas temperaturas de (a) 500°C, (b) 300°C e (c) 100°C. As faixas verdes indicam o regime NCL, a faixa vermelha indica o processo de relaxação associado ao grão e a faixa dourada associado ao contorno de grão. . . . .	48
23	Evolução da condutividade AC, juntamente com o ajuste à lei de Jonscher, para amostras sinterizadas a (a) 950°C, (b) 975°C e (c) 1050°C. . . . .	49
24	Diagrama de Arrhenius para o intervalo de temperatura onde ocorrem os processos de relaxação para amostras sinterizadas a (a) 950°C, (b) 975°C e (c) 1050°C. (d) Ajuste da lei de Arrhenius à condutividade DC, obtido a partir do ajuste à lei de Jonscher. . . . .	51
25	Representação da evolução do comportamento dielétrico em função da frequência para a amostra Ba:BFT4 x=0,6% nas temperaturas de (a) 500 °C, (b) 300 °C e (c) 100 °C. As faixas verdes indicam o regime NCL, a faixa vermelha indica o processo de relaxação associado ao grão e a faixa dourada associado ao contorno de grão. . . . .	53
26	Representação da evolução do comportamento dielétrico em função da frequência para a amostra Ba:BFT4 x=3,0% nas temperaturas de (a) 500 °C, (b) 300 °C e (c) 200 °C. As faixas verdes indicam o regime NCL, a faixa vermelha indica o processo de relaxação associado ao grão e a faixa dourada associado ao contorno de grão. . . . .	55

27	Ajustes de $f_{\text{máx}}$ de $M''$ e $Z''$ para extrair $E_a$ das regiões G e GB para (a) $x=0,0\%$ , (b) $x=0,6\%$ , (c) $x=3,0\%$ . (d) Ajustes da condutividade DC. (e) Comparação entre $E_a$ de grão, borda de grão e condução DC em função da dopagem com $\text{Ba}^{+2}$ . . . . .	56
28	Representação esquemática da energia de ativação para condução DC ( $E_{DC}$ ) e relaxação local ( $E_R$ ), antes (acima) e após (abaixo) a dopagem com $\text{Ba}^{+2}$ . A dopagem reduz $E_{DC}$ ao facilitar caminhos percolativos, mas mantém $E_R$ praticamente inalterado, indicando a distinção entre os processos de longo e curto alcance. . . . .	57
29	Curvas de $\epsilon'/\epsilon_0$ em função da temperatura para frequências entre 1kHz e 1MHz: (a) 0,0%, (b) 0,6%, (c) 3,0% e (d) 4,0% de $\text{Ba}^{+2}$ . As figuras (a) e (b) destacam a dispersão dielétrica da primeira anomalia com a frequência, enquanto os <i>inserts</i> de (c) e (d) ampliam a região da transição ferroelétrica observada em altas temperaturas. . . . .	58
30	Evolução da função de perda $Z''/Z''_{\text{máx}}$ com a frequência para temperaturas entre 200°C e 500°C, onde : (a) 0,0%, (b) 0,6%, (c) 3,0% e (d) 4,0% de $\text{Ba}^{+2}$ . As curvas contínuas correspondem ao ciclo de aquecimento e as tracejadas ao ciclo de resfriamento. A separação dos picos reflete a coexistência de processos de relaxação distintos, associados às regiões de grão e contorno de grão. . . . .	59
31	Curvas de $\epsilon'/\epsilon_0$ em função da temperatura para a amostra com 3% de $\text{Ba}^{+2}$ obtidas a 1kHz sob diferentes taxas de aquecimento. Observa-se o deslocamento da anomalia interme diária com a velocidade de varredura. . . . .	60
32	(a) Polarização em função do campo elétrico para as amostras $x=0,0\%$ , 0,6%, 3,0% e 4,0% revelando o efeito da dopagem na resposta ferroelétrica dos materiais. (b) Curvas de densidade de corrente elétrica em função do campo elétrico. (c) Comparação detalhada entre as curvas de corrente para as amostras com 0,0% e 0,6% de dopagem. A área sombreada representa pico relacionado ao chaveamento dos domínios. . . . .	62
33	Curvas de densidade de corrente em função do campo elétrico para o composto não dopado medidas a 30°C (vermelho) e 80°C (preto). As regiões sombreadas indicam picos associados ao chaveamento. . . . .	63
34	(a) Curvas de magnetização em função do campo magnético para diferentes concentrações de bário. O <i>insert</i> superior mostra o ajuste da amostra não dopada utilizando a equação 21, enquanto o inferior destaca a abertura do laço de histerese em baixos campos. (b) Magnitude da abertura do laço ( $2M_r$ ) obtida por ajuste. . . . .	65
35	Representação esquemática dos efeitos interdependentes induzidos pela dopagem com $\text{Ba}^{+2}$ no sistema $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ . A inserção do íon dopante desencadeia, simultaneamente, distorções estruturais devido ao <i>strain</i> local e a geração de vacâncias de oxigênio como mecanismo de compensação de carga. Esses dois caminhos convergem para a estabilização da estrutura e promovem a modulação das propriedades ferroelétricas e magnéticas do material. O diagrama resume, de forma integrada, os principais mecanismos discutidos ao longo do trabalho. . . . .	67

## Lista de Tabelas

1	Condições de tratamento térmico aplicadas a cada precursor, detalhando temperatura, tempo e atmosfera, bem como o objetivo específico de cada etapa no processo de síntese.	27
2	Índices de concordância obtidos pelo refinamento de Le Bail para amostras de $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ sinterizadas a 950°C, 975°C, 1000°C, 1025°C e 1050°C, juntamente com resultados de análise EDX em porcentagem atômica com erros percentuais de 1%.	34
3	Espessuras média dos grãos e composição química do sistema $\text{Ba}_x\text{BFT4}$ $x=0\%,0,6\%,3,0\%$ e 4%.	38
4	Parâmetros estruturais obtidos a partir do refinamento de Rietveld para a amostra BFT4, incluindo a posição atômica (coordenadas fracionárias x, y, z) e a ocupação dos sítios cristalográficos.	70
5	Comprimentos das ligações entre átomos e suas respectivas multiplicidades na estrutura do sistema BFT4.	70
6	Parâmetros estruturais obtidos a partir do refinamento de Rietveld para a amostra $\text{Ba}:\text{BFT4}$ $x=0,6\%$ , incluindo a posição atômica (coordenadas fracionárias x, y, z) e a ocupação dos sítios cristalográficos.	71
7	Comprimentos das ligações entre átomos e suas respectivas multiplicidades na estrutura do sistema $\text{Ba}:\text{BFT4}$ $x=0,6\%$ .	71
8	Parâmetros estruturais obtidos a partir do refinamento de Rietveld para a amostra $\text{Ba}:\text{BFT4}$ $x=3,0\%$ , incluindo a posição atômica (coordenadas fracionárias x, y, z) e a ocupação dos sítios cristalográficos.	72
9	Comprimentos das ligações entre átomos e suas respectivas multiplicidades na estrutura do sistema $\text{Ba}:\text{BFT4}$ $x=3,0\%$ .	73

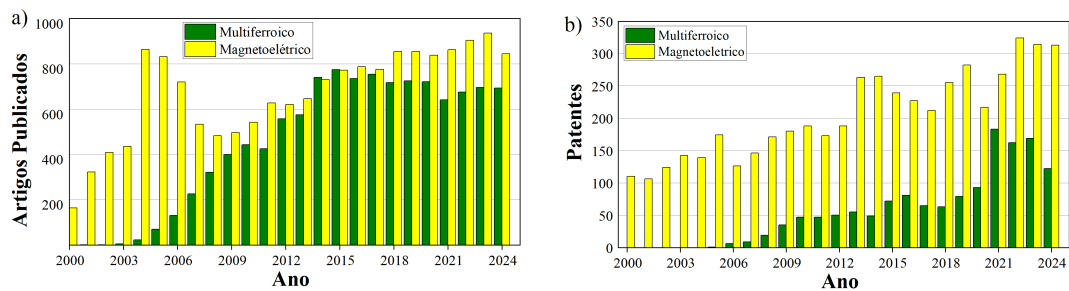
# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>9</b>
<b>2</b>	<b>Fundamentação Teórica</b>	<b>13</b>
2.1	Estruturas Aurivillius e Multiferroicidade no $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ . . . . .	13
2.2	Dopagem: Estratégias e Consequências . . . . .	16
2.2.1	Estrutura de Defeitos e Mecanismos de Condução . . . . .	20
2.2.2	Efeitos de Grão e Contorno de Grão na Resposta Elétrica . . . . .	24
<b>3</b>	<b>Protocolo Experimental e Técnicas de Caracterização</b>	<b>27</b>
3.1	Rota e Otimização dos Parâmetros de Sinterização . . . . .	27
3.2	Dilatometria . . . . .	28
3.3	Caracterização Estrutural . . . . .	28
3.4	Espectroscopia de Impedância . . . . .	29
3.5	Caracterização Ferroelétrica . . . . .	30
3.6	Caracterização Magnética . . . . .	31
<b>4</b>	<b>Resultados e Discussões</b>	<b>32</b>
4.1	Estudo das Condições de Sinterização . . . . .	32
4.1.1	Cinética de Formação e Fases Intermediárias . . . . .	32
4.1.2	Evolução Microestrutural e Estabilização de Fase . . . . .	33
4.2	Impactos da Inclusão de $\text{Ba}^{+2}$ sobre a Estrutura $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ : Modelagem Estrutural e Distribuição Iônica . . . . .	36
4.3	Mudanças Estruturais com Temperatura . . . . .	44
4.4	Dinâmicas de Condução e Relaxação no Sistema Ba:BFT4 . . . . .	46
4.4.1	Defeitos extrínsecos . . . . .	46
4.4.2	Defeitos Intrínsecos . . . . .	52
4.4.3	Efeitos Cinéticos . . . . .	55
4.5	Propriedades Ferroicas do Sistema Ba:BFT4 . . . . .	61
4.5.1	Ferroeletricidade . . . . .	61
4.5.2	Magnetismo . . . . .	64
4.6	Considerações Finais . . . . .	66
<b>5</b>	<b>Conclusões</b>	<b>68</b>
<b>6</b>	<b>Propostas de outros trabalhos</b>	<b>69</b>
	<b>Apêndice A – Dados complementares</b>	<b>70</b>

# 1 Introdução

Na era tecnológica atual, marcada pela ascensão da inteligência artificial e do aprendizado de máquina, os desafios associados ao armazenamento e ao processamento de informações têm impulsionado de forma significativa o avanço de pesquisas, tanto em nível teórico quanto aplicado [1]. Nesse cenário, materiais multiferroicos, em especial aqueles que apresentam ordenamento ferroelétrico e magnético em uma mesma fase, acopladas entre si via efeito magnetoelétrico, vêm ganhando destaque. Esses sistemas permitem a manipulação mútua entre a polarização elétrica espontânea ( $\mathbf{P}_s$ ) e da magnetização ( $\mathbf{M}_s$ ) por meio de campos elétricos ( $\mathbf{E}$ ) ou magnéticos ( $\mathbf{H}$ ), mostrando-se promissores para o avanço de novos dispositivos. Entre as possíveis aplicações estão transistores baseados no efeito magnetoelétrico, memórias magnetorresistivas, arquiteturas de memória MESO, além de sensores, atuadores e transdutores multifuncionais [2, 3]. Atualmente esse campo conta com a publicação de quase mil artigos científicos por ano e um total de mais de cinco mil patentes registradas, como representado na Figura 1.

Figura 1: (a) Artigos publicados e (b) as patentes registradas nos tópicos “multiferroicos” e “magnetoelétricos”.



Fonte: Dados obtidos por meio da base de dados Scopus.

A concepção de sistemas monofásicos que apresentem simultaneamente ordenamentos ferroelétrico e magnético, possibilitando seu acoplamento efetivo, constitui um desafio significativo, dado que esses fenômenos, em muitos casos, são classicamente incompatíveis [4]. Essa incompatibilidade torna-se evidente ao examinarmos estruturas ferroelétricas clássicas do tipo perovskita  $\text{ABO}_3$ . Na fase cúbica centrossimétrica (paraelétrica), a estabilidade estrutural resulta de um equilíbrio sutil entre as forças de Coulomb de longo alcance e interações de curto alcance, oriundas da repulsão entre as nuvens eletrônicas dos íons [4]. Por outro lado, na fase ferroelétrica não centrossimétrica, o surgimento e a estabilização do dipolo elétrico espontâneo ocorrem por meio de distorções estruturais específicas, como deslocamentos de cátions em relação ao centro da rede [5].

Nesse contexto, destacam-se dois mecanismos principais. O primeiro é relacionado à estabilização não centrossimétrica do íon B, localizado no centro do octaedro  $\text{BO}_6$ , possuindo uma configuração eletrônica  $d^0$ , como  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Ta}^{5+}$  e  $\text{W}^{6+}$ . Nesse contexto, os orbitais  $d$  vazios dos cátions de transição podem hibridizar fortemente com os orbitais  $2p$  totalmente

ocupados dos oxigênios vizinhos. Essa hibridização favorece o deslocamento do cátion B em direção a um dos oxigênios, quebrando a centrossimetria da estrutura e gerando um momento de dipolo elétrico. Tal distorção é energeticamente estabilizada por um mecanismo de acoplamento conhecido como efeito pseudo Jahn-Teller [5]. Se esse ganho energético supera a penalidade associada à repulsão coulombiana do deslocamento, o sistema estabiliza-se em uma nova configuração estrutural de menor simetria, com polarização elétrica espontânea [5].

O segundo mecanismo ocorre na presença de íons com configuração eletrônica  $ns^2$ , caracterizados por dois elétrons na camada de valência que não participam diretamente das ligações químicas, conhecidos como *lone pairs*, promovendo a formação de um ambiente polar local. Exemplos notáveis incluem os sistemas  $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$  (PZT) e  $BiFeO_3$ , nos quais um dos componentes importantes para a estabilização do momento de dipolo elétrico está fortemente associado aos íons  $Pb^{2+}$  e  $Bi^{3+}$  localizados no sítio A [4].

Por outro lado, a presença de momento magnético não nulo em perovskitas isolantes está geralmente associada à ocupação parcial dos orbitais d dos íons B (configuração  $d^n$ ) ou, em alguns casos, aos orbitais  $f^n$ , tipicamente dos íons A, os quais são cruciais para a formação de uma rede magnética de longo alcance [4]. Esse requisito eletrônico, no entanto, contrasta diretamente com a condição para a ferroeletricidade que demanda orbitais  $d^0$ . Nos casos com configuração  $d^n$ , os estados ligados encontram-se parcial ou totalmente ocupados, o que leva à ocupação adicional de estados antiligantes, resultando em um aumento da energia total do sistema, inibindo a hibridização efetiva, desfavorável ao deslocamento espontâneo do íon B. Essa aparente incompatibilidade entre as condições eletrônicas para ferroeletricidade e magnetismo emerge como o principal desafio na concepção de sistemas multiferroicos monofásicos. Como estratégia para contornar essa exclusão mútua, foram desenvolvidos compostos do tipo  $AB_{1-x}B'_xO_3$ , nos quais se combina íons  $d^0$  e  $d^n$  no sítio B, como nas perovskitas  $PbFe_{1/2}^{3+}Nb_{1/2}^{5+}O_3$  (PFN) e  $PbFe_{2/3}^{3+}W_{1/3}^{6+}O_3$  (PFW), nas quais a ferroeletricidade é sustentada pela presença de  $Nb^{5+}$  ou  $W^{6+}$  ( $d^0$ ), enquanto o ordenamento magnético é promovido por  $Fe^{3+}$  ( $d^5$ ) [6].

Nesse cenário, outros sistemas surgem como candidatos promissores para estratégias análogas, em especial os compostos tipo Aurivillius, perovskitas em camadas que oferecem uma plataforma robusta para a obtenção do estado multiferroico, ao combinarem propriedades ferroelétricas robustas, como elevada temperatura de Curie e resistência à fadiga, com a capacidade de incorporar íons magnéticos. Em particular, ressalta-se o sistema de quatro camadas  $Bi_5Ti_3FeO_{15}$  (BFT4), que apresenta propriedades ferroelétricas e magnéticas à temperatura ambiente [7]. As características multiferroicas do sistema BFT4 mostram-se fortemente influenciadas por modificações estruturais, seja por meio do método de síntese [8] ou pela substituição iônica dos elementos Bi ou Ti/Fe [9]. Essa dependência decorre da natureza displaciva da ferroeletricidade e das interações magnéticas, teoricamente mediadas pelo efeito Dzyaloshinskii–Moriya (DM), que são fortemente influenciadas pelas distorções na estrutura cristalina [7].

Devido à sua flexibilidade estrutural e sensibilidade a distorções locais, o sistema BFT4 tem sido amplamente estudado na última década por meio de substituições iônicas em diferentes

sítios cristalográficos. Diversos elementos têm sido estudados no sítio B (como Nb, Co, Tb, Mn, Sm, Ni, Gd, Cr e W) e ao sítio A (como La, Sr, Gd, Dy e Tb), com o intuito de provocar distorções locais, modificar a estrutura de defeitos e ativar respostas magnéticas. Esses estudos visam compreender a evolução de propriedades físicas complexas, incluindo características semicondutoras, ferroelétricas, piezoelétricas, magnéticas e catalíticas [9–11].

Um aspecto recorrente nesses estudos é a adoção de estratégias baseadas majoritariamente em dopagens isovalentes, seja pela escolha de íons com valência equivalente à da matriz, seja por meio de co-dopagens balanceadas [10, 11]. No entanto, embora tais abordagens minimizem perturbações de carga, os efeitos da dopagem aliovalente têm despertado interesse crescente [12]. Isso se deve, em parte, ao elevado *strain* local gerado por diferenças significativas nos raios iônicos entre os dopantes e os íons da matriz, e, em parte, à complexidade estrutural adicional associada à indução e manipulação de defeitos cristalinos, como a criação de vacâncias, flutuações de valência e formação de dipolos complexos [12]. Tais defeitos, longe de representarem apenas imperfeições estruturais, podem exercer papéis funcionais, estando associados à otimização de propriedades piezoelétricas, ao ajuste do comportamento ferroelétrico — tanto mole quanto duro — e ao surgimento de permissividade elétrica colossal [12].

Neste contexto, propõe-se a substituição parcial de  $\text{Bi}^{3+}$  por  $\text{Ba}^{2+}$ , até onde se tem conhecimento, como uma estratégia inédita para o sistema BFT4, afim de investigar a influência de distorções estruturais estrutura de defeitos nas propriedades ferroicas e elétricas do sistema. Essa abordagem se mostra promissora devido à alta capacidade do  $\text{Ba}^{2+}$  de induzir *strain* local, decorrente da expressiva diferença entre os raios iônicos ( $\text{Ba}^{2+} = 1,60 \text{ \AA}$ ;  $\text{Bi}^{3+} = 1,30 \text{ \AA}$ ), à possibilidade de ocupação de diferentes sítios cristalográficos na estrutura e ao potencial de introduzir defeitos de forma controlada. Assim, motivado pelo desafio de manipular as propriedades multiferroicas do  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  por meio da dopagem aliovalente com Ba, e de explorar os efeitos da estrutura de defeitos gerada sobre as propriedades elétricas do sistema, este trabalho teve como objetivos principais:

- Estabilizar a estrutura  $\text{Bi}_{5-y}\text{Ba}_y\text{Ti}_3\text{FeO}_{15-y/2}$  (Ba:BFT4)  $y=0; 0,03; 0,015$  e  $0,20$  buscando condições de sinterização que maximizem sua estabilidade química e estrutural;
- Investigar a influência da inserção de Ba nas propriedades estruturais por meio de técnicas de difração de raios X e dilatométrica;
- Mapear as propriedades elétricas e ferroelétricas por espectroscopia de impedância e medidas de polarização em função do campo elétrico;
- Analisar o comportamento magnético via magnetometria.

Para descrever e discutir o desenvolvimento e os resultados deste trabalho, esta monografia foi organizada em seis capítulos. O Capítulo 2 apresenta a fundamentação teórica e a revisão bibliográfica, abordando inicialmente os aspectos estruturais característicos das fases Aurivillius.

Em seguida, discute-se os mecanismos físicos responsáveis pelas propriedades multiferroicas do sistema BFT4 e as principais estratégias utilizadas para manipulá-las. São também apresentados os critérios para a incorporação de íons dopantes, tanto em sistemas iônicos genéricos quanto considerando as especificidades das estruturas Aurivillius. Por fim, discute-se como dopagens aliovalentes induzem defeitos, bem como as abordagens experimentais para investigá-los, com destaque para a espectroscopia de impedância.

O Capítulo 3 descreve os materiais, métodos experimentais e procedimentos analíticos empregados ao longo do trabalho.

No Capítulo 4, onde concentram-se os resultados efetivos desse trabalho, são analisadas as condições de sinterização que maximizam a estabilidade química e estrutural do sistema, bem como a evolução estrutural, microestrutural e dinâmica da transição de fase em função da adição de bário. Em sequência, investigam-se as propriedades elétricas com o objetivo de mapear tanto os defeitos intrínsecos — originados durante o processo de sinterização — quanto os defeitos induzidos pela substituição de Bi por Ba, utilizando espectroscopia de impedância como principal ferramenta. Por fim, são discutidas as influências dessa substituição nas propriedades ferroelétricas e magnéticas do material.

Os Capítulos 5 e 6 reúnem, respectivamente, as conclusões do trabalho e as perspectivas para estudos futuros. A monografia é finalizada com apêndices contendo os dados de refinamento.

## 2 Fundamentação Teórica

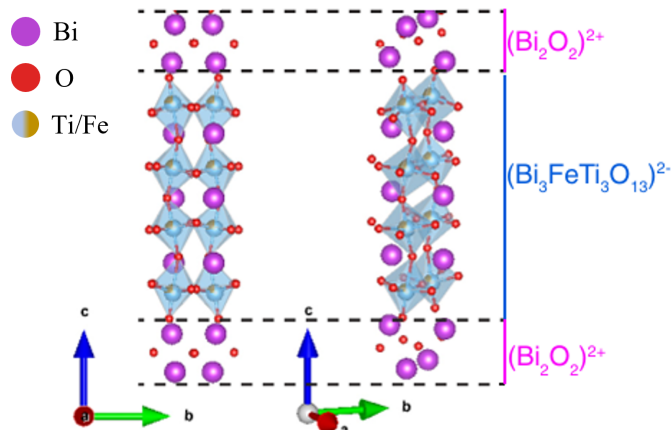
Considerando que esta dissertação se dedicou à investigação dos efeitos da modificação do ambiente químico do sistema  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  por meio da substituição parcial de Bi por Ba, com foco nas alterações induzidas nas propriedades estruturais, ferroicas e elétricas, o presente capítulo tem como objetivo fornecer a base teórica e contextual necessária para a compreensão dos fenômenos observados. Na primeira seção, intitulada "Estruturas Aurivillius e Multiferroicidade em  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ ", serão discutidas as características estruturais da família Aurivillius, com ênfase no composto de quatro camadas, abordando a origem das ordens ferroicas e sua sensibilidade à perturbações estruturais. Em seguida, a seção "Dopagem: Estratégias e Consequências" explora os critérios fundamentais para a incorporação de íons dopantes, tanto no contexto de estruturas iônicas genéricas quanto nas especificidades das fases Aurivillius. Por fim, a seção "Estrutura de Defeitos e Mecanismos de Condução" discute os principais defeitos gerados pela dopagem aliovalente, com foco na criação de vacâncias de oxigênio como mecanismo compensatório de carga e suas implicações sobre os processos de transporte e mecanismos de relaxação elétrica, e como investigá-las via espectroscopia de impedância.

### 2.1 Estruturas Aurivillius e Multiferroicidade no $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$

As fases Aurivillius integram uma subclasse das perovskitas em camadas, que inclui também as estruturas Ruddlesden-Popper e Dion-Jacobson [13]. Enquanto as Ruddlesden-Popper consistem em blocos de perovskita separados por camadas do tipo rocha salina, as Dion-Jacobson apresentam intercalação com cátions monovalentes. Já os compostos Aurivillius distinguem-se pela presença de camadas de perovskita intercaladas com blocos do tipo fluorita  $\text{Bi}_2\text{O}_2$ , isoestrutural ao  $\text{PbO}$ , organizados segundo a fórmula geral  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{+2}(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{-2}$ , em que  $m$  corresponde ao número de camadas perovskita. Em suma, o número de camadas pode variar de uma, como no sistema ferroelétrico  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ , até um valor teoricamente infinito [13]. No entanto, experimentalmente, estruturas estáveis foram confirmadas apenas até oito camadas. Dentre esses, destaca-se o composto  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ , que possui quatro camadas e exibe comportamento multiferroico em temperatura ambiente, seja na forma volumétrica quanto em filmes finos [7].

A Figura 2 apresenta sua cela unitária, evidenciando o empilhamento característico das camadas. Muitas das particularidades do sistema BFT4 decorrem de características estruturais típicas da família Aurivillius, em especial da interação entre a camada  $\text{Bi}_2\text{O}_2$  e as camadas perovskitas adjacentes. Essa interação afeta diretamente os modos de distorção estrutural, de maneira que os octaedros  $\text{BO}_6$  localizados nas proximidades da camada fluorita apresentam menor liberdade estrutural, em termos dos ângulos de rotação ou dos coeficientes locais de tetragonalidade, quando comparados àqueles posicionados mais ao centro da estrutura [14].

Figura 2: Representação da estrutura cristalina do do BFT4, onde em azul destaca-se o bloco perovskita e em rosa o bloco fluorita.



Fonte: Adaptado de 15.

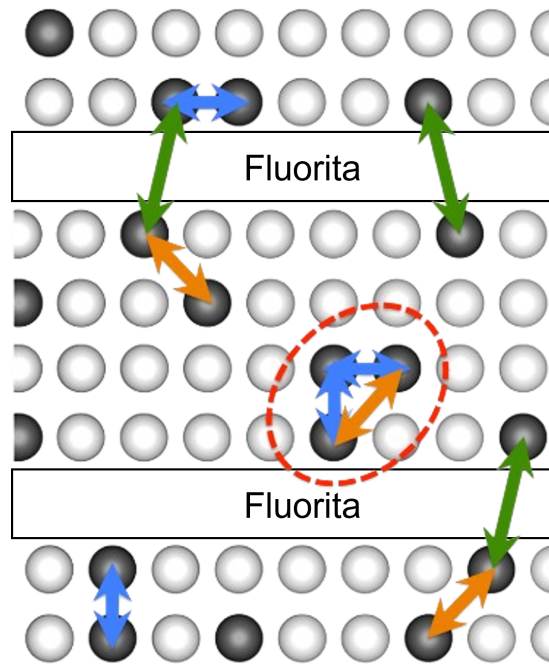
Segundo Newnham e Wolfe [14], essa interação ocorre por meio de uma ligação entre o bismuto presente na camada  $\text{Bi}_2\text{O}_2$  e o oxigênio localizado no vértice superior do octaedro  $\text{BO}_6$  adjacente. A estabilidade dessa ligação está associada à distribuição eletrônica assimétrica do  $\text{Bi}^{3+}$ , cuja configuração *lone pair*  $6s^2$  permite um arranjo piramidal com os oxigênios da própria camada e uma ligação adicional com o oxigênio da camada perovskita [16]. No estado paraelétrico, essa assimetria diminui: a nuvem eletrônica do  $\text{Bi}^{3+}$  se torna mais esférica, resultando na expansão das ligações  $\text{Bi}-\text{O}$  e na conseqüente redução da influência da camada fluorita sobre a perovskita [16].

Entre as estruturas da família Aurivillius, destacam-se como ferroelétricos os compostos  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ,  $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ ,  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  e  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ , contendo, respectivamente, 1, 2, 3 e 4 camadas [14, 17]. No caso do  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ , a formação do dipolo elétrico espontâneo está associada principalmente ao deslocamento dos octaedros  $\text{O}_6$  de oxigênio, impulsionado pela interação com o cátion  $\text{Bi}^{3+}$ . Há ainda uma contribuição adicional, embora menor, proveniente do deslocamento dos íons  $\text{Ti/Fe}$  em relação aos oxigênios que os cercam [18]. Como resultado, é reportado uma polarização espontânea de até  $17,3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  no plano  $ab$ , comparável à de compostos ferroelétricos clássicos e comercialmente estabelecidos da mesma família, como o  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  [17].

Quanto ao ordenamento magnético no BFT4, este está diretamente relacionado à presença dos íons  $\text{Fe}^{3+}$ . No entanto, sua baixa concentração impede a formação de uma rede de interações suficientemente conectada para sustentar um ordenamento de longo alcance, sendo comprovado experimentalmente por estudos baseados em espectroscopia Mössbauer, e também a ausência de uma temperatura de Néel bem definida [7, 19]. Simulações realizadas por Birenbaum *et al.* aprofundaram essa questão e revelaram que apenas as interações entre primeiros vizinhos ( $J_{NN}$ ) e segundos vizinhos ( $J_{NNN}$ ) permanecem energeticamente estáveis em temperaturas próximas à ambiente. Em contraste, interações de longo alcance, especialmente

aquelas mediadas pela camada  $\text{Bi}_2\text{O}_2$  ( $J_{INTER}$ ), tornam-se instáveis em torno de 3 K, impedindo o surgimento de um ordenamento magnético robusto [20]. Essas diferentes configurações de interação estão esquematizadas na Figura 3.

Figura 3: Um modelo da distribuição dos íons de ferro (em preto) e titânio (branco) na estrutura BFT4. As setas representam os tipos de interação possíveis,  $J_{NN}$  em azul,  $J_{NNN}$  em laranja e  $J_{INTER}$  em verde. O círculo em vermelho destaca a configuração espacial ideal para que a interação magnética dos íons de ferro seja estável a temperatura ambiente.



Fonte: Adaptado de 20.

O fraco ferromagnetismo observado no sistema BFT4, com magnetização remanescente da ordem de  $2M_R \approx 0,6 \text{ emu/cm}^3$ , tem sido atribuído à formação de nanoclusters de ferro, regiões onde íons  $\text{Fe}^{3+}$  se encontram suficientemente próximos para permitir interações de troca entre primeiros e segundos vizinhos como destacado em vermelho na Figura 3 [21]. Nessas regiões, o momento magnético líquido decorre da interação de Dzyaloshinskii–Moriya (DM), uma perturbação de spin-órbita que surge em sistemas com quebra de simetria de inversão local ou estrutural.

A interação DM aparece como um termo adicional no Hamiltoniano magnético, responsável por favorecer os spins a se orientarem de forma não colinear. Sua forma geral é dada por

$$H_{i,j}^{(DM)} = \mathbf{D}_{ij}(\mathbf{r}_{ij}) \cdot (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j) \quad (1)$$

onde  $\mathbf{S}_i$  e  $\mathbf{S}_j$  são momentos de spin em sítios vizinhos, e  $\mathbf{D}(\mathbf{r}_{ij})$  é o vetor de Dzyaloshinskii–Moriya, cuja direção e intensidade dependem da posição relativa entre os íons, da simetria local e da força do acoplamento spin-órbita [22].

Diferentemente da troca simétrica de Heisenberg, que favorece alinhamentos paralelos

ou antiparalelos, a interação DM induz desalinhamentos angulares entre os spins, geralmente inclinados ou perpendiculares. Como resultado, mesmo em arranjos majoritariamente antiferromagnéticos, ocorre a quebra do cancelamento completo dos momentos magnéticos, gerando um momento líquido fraco [23]. No BFT4, onde a concentração de  $\text{Fe}^{3+}$  é baixa e aleatoriamente distribuída, tais configurações não evoluem para ordenamento de longo alcance, mas produzem momentos líquidos localizados, responsáveis pela resposta ferromagnética fraca observada [21].

## 2.2 Dopagem: Estratégias e Consequências

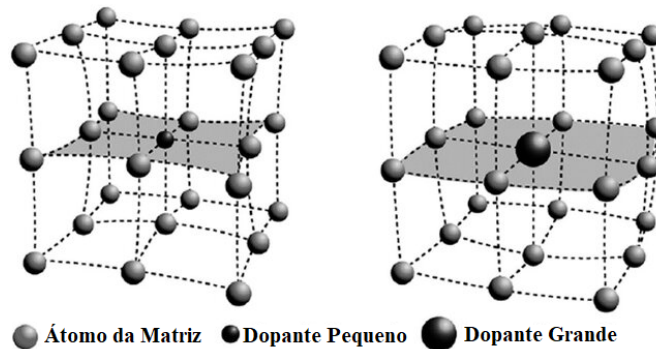
Dado que as propriedades ferroelétricas e magnéticas do BFT4 estão intimamente vinculadas à sua estrutura cristalina, torna-se particularmente relevante investigar como perturbações estruturais controladas influenciam essas propriedades. Nesse contexto, destacam-se alguns métodos experimentais capazes de induzir e monitorar tais modificações estruturais, como:

- **Métodos de síntese:** Em sistemas volumétricos, métodos de síntese não convencionais, como o *template grain growth* [24], ou o controle da pressão aplicada durante a sinterização [8], demonstram a capacidade de modificar parâmetros estruturais por meio do *strain* induzido durante o crescimento dos grãos, especialmente no plano *ab*, resultando em alterações nas propriedades ferroicas.
- **Filmes epitaxiais:** O crescimento de filmes epitaxiais sobre substratos com diferentes parâmetros de rede, como  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{LaAlO}_3$  e  $\text{DyScO}_3$ , com coeficientes de *strain* nominais de 1,3%, -1,8% e 2,2%, respectivamente, permite não apenas modular a rede cristalina e as propriedades multiferroicas mas também controlar o sítio de ocupação dos íons de ferro [25, 26].
- **Substituições iônicas:** A substituição de íons da rede por espécies de raios iônicos distintos permite controlar diretamente o grau de distorção estrutural, como ilustrado na Figura 4. Estudos em estruturas análogas de quatro camadas do tipo  $\text{ABi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  ( $A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$ ), bem como em compostos de três camadas, evidenciam variações significativas na polarização espontânea e nas temperaturas de transição ferroelétrica, que seguem uma tendência aproximadamente linear com o raio iônico do íon substituinte [27, 28]. No entanto, ainda há uma carência de investigações sistemáticas sobre as consequências nas propriedades magnéticas decorrentes da dopagem de íons não magnéticos nesses materiais;

Dentre as estratégias apresentadas, a substituição iônica se destaca como uma das mais favoráveis, pois não depende de condições externas, como tensão mecânica aplicada ou métodos de síntese não convencionais, garantindo maior estabilidade e reprodutibilidade das modificações estruturais.

Neste contexto, os íons tipicamente explorados para substituição no sítio octaédrico (B) da estrutura são: Nb, Co, Tb, Mn, Sm, Ni, Gd, Cr e W. Em particular, Co, Mn, Ni e Cu

Figura 4: Representação esquemática da substituição de íons em uma rede cristalina por dopantes com diferentes raios iônicos. À esquerda, a introdução de um dopante menor causa contração nas ligações locais da estrutura; à direita, um dopante maior induz expansão.



Fonte: Adaptado de 29.

são frequentemente utilizados devido às suas configurações eletrônicas do tipo  $d^n$ , conferindo a capacidade de promover interações de *superexchange* ferromagnético [9–11]. Por outro lado, o bismuto é comumente substituído por íons como La, Sr, Gd, Dy e Tb [9–11]. Um aspecto recorrente nesses estudos é a predominância de estratégias baseadas em dopagens isovalentes, seja por meio da seleção de dopantes com a mesma valência da matriz, seja por co-dopagens balanceadas.

Apesar de estratégias isovalentes serem amplamente adotadas por evitarem desbalanços de carga, cresce o interesse por dopagens aliovalentes, justamente por induzirem perturbações locais mais intensas e promoverem maior complexidade estrutural. Nessas substituições, os íons introduzidos geralmente apresentam raios iônicos mais discrepantes em relação à matriz, sobretudo devido à sua valência distinta. Adicionalmente, o desbalanço de carga ativa mecanismos de compensação que resultam na formação de defeitos estruturais controlados, como variações locais de valência, vacâncias e dipolos complexos do tipo defeito-íon [12]. Esses defeitos, longe de serem meras imperfeições, podem assumir funções críticas: contribuem para a modulação das propriedades ferroelétricas (tanto no regime duro quanto no mole), para o aprimoramento da resposta piezoelétrica e para o surgimento de fenômenos como a permissividade elétrica colossal [12].

Entretanto, ao se propor novas substituições em uma matriz cristalina, uma infinidade de fatores devem ser considerados. Ao longo dos anos, diversas regras empíricas foram desenvolvidas com o intuito de explicar o sucesso, ou não, da incorporação de dopantes em diferentes estruturas. No entanto, todas essas abordagens refletem, em última instância, variações na energia livre do sistema. A incorporação bem-sucedida de um dopante está associada à redução da energia livre total, impulsionada por um ganho entropico [30, 31]. Para que essa incorporação ocorra, é necessário que exista, ao menos, uma pequena solubilidade dos átomos estranhos na estrutura hospedeira.

Nesse contexto, um dos primeiros esforços sistemáticos para compreender a solubilidade

de elementos em materiais cristalinos foi conduzido por William Hume-Rothery, em meados da década de 1930. Suas regras, inicialmente formuladas para ligas metálicas, foram posteriormente generalizadas e amplamente adotadas como ponto de partida para a análise da solubilidade em sistemas como óxidos complexos. As chamadas regras de Hume-Rothery podem ser resumidas nos seguintes critérios [30]:

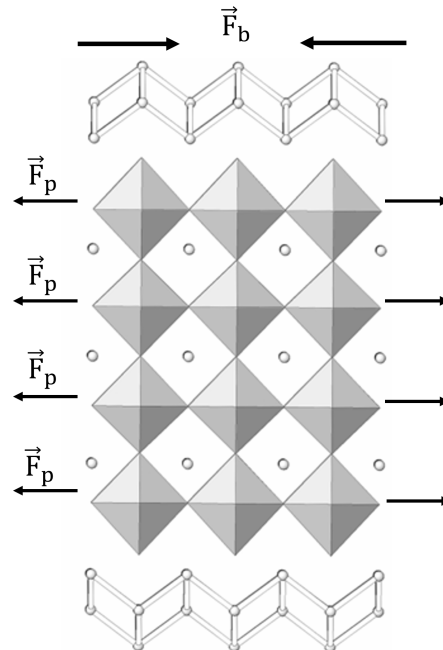
1. **Tamanho atômico:** Para que haja solubilidade significativa, a diferença entre os raios iônicos dos elementos envolvidos deve ser inferior a aproximadamente 15%. Diferenças maiores tendem a colapsar a rede devido as altas tensões locais, limitando o grau de solubilidade;
2. **Valência semelhante:** A substituição é favorecida quando os elementos possuem valências próximas, o que contribui para a manutenção da neutralidade elétrica do sistema e evita a necessidade de mecanismos de compensação de carga, como a criação de vacâncias ou mudanças de valência;
3. **Estrutura cristalina compatível:** Para que ocorra solubilidade completa, os elementos devem apresentar estruturas cristalinas equivalentes. Essa condição é essencial em soluções sólidas, como no caso da perovskita ( $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ ), onde tanto  $KNbO_3$  quanto  $NaNbO_3$  compartilham a mesma estrutura do tipo perovskita.

Outros fatores que influenciam a solubilidade de um dopante estão intimamente ligados às especificidades estruturais do sistema em questão. Devido à sua estrutura em camadas, os compostos da família Aurivillius estão sujeitos a restrições adicionais: além da menor liberdade para acomodar distorções estruturais nas unidades octaédricas adjacentes à camada  $Bi_2O_2$ , essas camadas operam em um regime de *mismatching*. No caso do BFT4, estima-se que, em um regime desacoplado, o parâmetro de rede  $a$  da unidade perovskita seja de 3,87 Å, enquanto o da camada  $Bi_2O_2$ , é de 3,8 Å [32], portanto a região fluorita está sob tensão extensiva e a perovskita sob compressão no regime acoplado, como ilustrada na Figura 5.

Desse modo, uma abordagem clássica para visualizar as consequências dessa interação foi modelada por Kikuchi [33], considerando as tensões internas, como representadas na Figura 5, onde  $F_b = -K_b(V'_f - V_f)/V'_f$  descreve o estresse exercido pela camada perovskita sobre a camada fluorita, e  $F_p = -K_p(V'_p - V_p)/V'_p$  corresponde ao estresse da fluorita sobre a perovskita. Nessa formulação,  $K$  representa o módulo de Young volumétrico, os subíndices  $f$  e  $p$  representam a camada fluorita e perovskita respectivamente,  $V'$  o volume das camadas em estado relaxado (desacopladas), e  $V$  o volume das camadas sob tensão. No regime de equilíbrio, assume-se que  $F_f = mF_p$  [33]. Como principal resultado dessa abordagem, impõe-se uma restrição adicional à estabilidade da rede: dopagens com íons de raios iônicos significativamente distintos tendem a intensificar o estresse entre as camadas, devido ao aumento significativo de  $V_p$ . Por essa razão, íons como Ba e Zr foram historicamente considerados incapazes de serem incorporados de forma estável em estruturas do tipo Aurivillius [34]. Além disso, estruturas com um número elevado de

camadas mostram-se propensas a se reorganizar em configurações com número intermediário de camadas, como mecanismo de minimização do estresse estrutural acumulado [35].

Figura 5: Modelo proposto para descrever a interação entre as camadas  $\text{Bi}_2\text{O}_2$  e perovskita, adaptado para sistemas de quatro camadas.  $\vec{F}_p$  representa o estresse exercido pela camada perovskita sobre a camada fluorita, enquanto  $\vec{F}_b$  corresponde ao estresse da fluorita sobre a perovskita.



Fonte: Adaptado de 36.

A validade do modelo proposto foi corroborada experimentalmente por Zurbuchen et al., que observaram, por meio de microscopia eletrônica de transmissão, o crescimento de filmes finos com empilhamento misto de camadas ao tentar sintetizar a fase  $\text{Sr}_5\text{Bi}_4\text{Ti}_8\text{O}_{27}$  ( $m = 8$ ) [35]. Essa reorganização estrutural evidencia a tendência do sistema em se adaptar para minimizar o estresse acumulado. Além disso, foram registradas fases intermediárias com números semi-inteiros de camadas, como  $m = 4,5$ , resultantes da intercalação aleatória de blocos  $m = 4$  e  $m = 5$  [35], sendo interpretadas como um indicativo direto da instabilidade gerada por tensões estruturais internas.

Contudo, avanços recentes trouxeram novos elementos à discussão sobre a distribuição dos dopantes nas diferentes camadas. Até então, admitia-se que a substituição de bismuto por dopantes se restringia à camada perovskita, com exceção do chumbo, cuja configuração eletrônica do tipo *lone pair* favorecia sua incorporação também na camada fluorita [33]. Nos últimos anos, porém, observações experimentais revelaram que, ao se substituir o bismuto por íons com raios significativamente distintos como Ca, Sr e Ba, sua incorporação não se limita à perovskita, ocorrendo também na camada fluorita, em um fenômeno conhecido como desordem catiônica [27, 28]. Assim, ao contrário do que se propunha no século passado, entende-se atualmente que, dentro dos limites de solubilidade, a presença parcial desses íons na camada fluorita pode ser energeticamente favorável. Embora represente um equilíbrio estrutural delicado,

tal incorporação contribui para o aumento de  $V'_b$ , promovendo o balanceamento volumétrico entre as camadas e, conseqüentemente, a redução do *mismatching* entre as camadas.

Neste contexto, nesse trabalho propõe-se a substituição aliovalente de  $\text{Bi}^{3+}$  por  $\text{Ba}^{2+}$  como uma estratégia inédita, até onde se tem conhecimento, para investigar a influência de distorções estruturais nas propriedades multiferroicas e elétricas do sistema. Essa abordagem revela-se particularmente promissora devido à elevada capacidade do  $\text{Ba}^{2+}$  de induzir *strain* local, resultado da expressiva diferença entre os raios iônicos ( $\text{Ba}^{2+} = 1,60 \text{ \AA}$ ;  $\text{Bi}^{3+} = 1,30 \text{ \AA}$ ), da possibilidade de ocupação de múltiplos sítios cristalográficos e do potencial de introduzir defeitos de forma controlada. Por se tratar de um cátion não magnético, o  $\text{Ba}^{2+}$  minimiza a interferência direta no ordenamento magnético, permitindo que, em baixas concentrações, possíveis variações nas propriedades magnéticas sejam correlacionadas principalmente às distorções estruturais induzidas.

### 2.2.1 Estrutura de Defeitos e Mecanismos de Condução

O caráter aliovalente da substituição do Ba na estrutura  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  exige mecanismos de compensação de carga. Em uma primeira análise, duas possibilidades podem ser consideradas: (i) a criação de vacâncias de oxigênio e (ii) flutuações de valência, como  $\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{5+}$ ,  $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{4+}$  e  $\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{Bi}^{4+}$ . No entanto, com exceção do  $\text{Fe}^{4+}$ , que é altamente instável e ocorre apenas em ambientes altamente oxidantes, as demais flutuações de valência não são viáveis na natureza [37]. Dessa forma, a criação de vacâncias de oxigênio emerge como o principal mecanismo de compensação, representando um tipo de defeito intrínseco introduzido de forma controlada por meio da dopagem. Isso leva à formulação de composições com estequiometria nominal  $\text{Ba}_y\text{Bi}_{5-y}\text{Ti}_3\text{FeO}_{15-y/2}$ .

Além disso, vacâncias de oxigênio também podem surgir de forma extrínseca durante o processo de sinterização, como consequência da volatilização de compostos da própria matriz. Em particular, o  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , um dos principais precursores na síntese do BFT4, apresenta alta pressão de vapor em torno de  $825^\circ\text{C}$  [38]. Portanto, em temperaturas típicas de sinterização, uma fração do bismuto pode se volatilizar da estrutura e como consequência, para manter a neutralidade de carga local, o sistema tende a formar vacâncias de oxigênio.

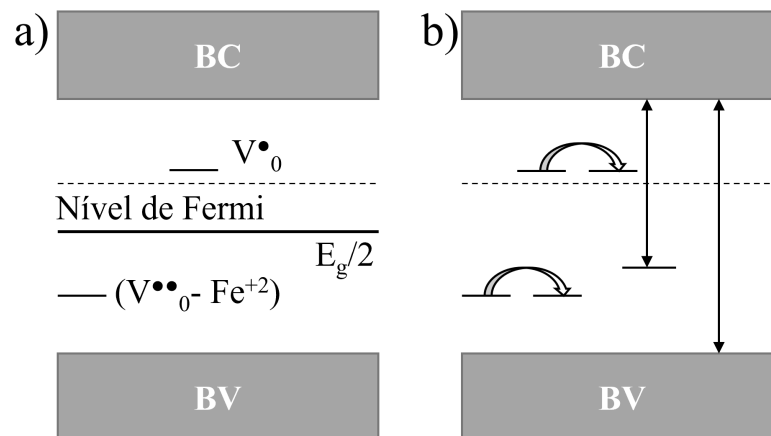
Essa perda de oxigênio ocorre na forma de uma espécie neutra, conforme descrito na Equação 2, deixando para trás dois elétrons ligados ao defeito gerado. No entanto, esses elétrons encontram-se fracamente ligados e podem ser excitados para a banda de condução. Dessa forma, a vacância de oxigênio pode atuar como um dopante doador, promovendo a liberação de elétrons e conferindo ao material um caráter semiconductor do tipo n [12].



O processo de ionização das vacâncias ocorre em dois estágios, descritos pelas Equações 3 e 4. No primeiro, a vacância assume a configuração  $V_0^\bullet$ , atuando como um centro aprisionador, com um elétron localizado e introduzindo estados eletrônicos aproximadamente 0,5 eV abaixo da banda de condução. No segundo estágio, a vacância encontra-se completamente ionizada, na forma  $V^{\bullet\bullet}$  [39, 40].

Além de serem promovidos para a banda de condução, deslocando o nível de Fermi, os elétrons liberados pelas vacâncias também podem interagir com metais de transição, como  $Fe^{3+}$  e  $Ti^{4+}$ , induzindo flutuações de valência locais, como  $Ti^{4+} \rightarrow Ti^{3+}$  e  $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ . Essas interações podem levar à formação de defeitos complexos, como  $[Ti^{4+} \cdot e - V_0^{\bullet\bullet} - Ti^{4+} \cdot e]$  e  $[Fe^{3+} \cdot e - V_0^{\bullet\bullet} - Fe^{3+} \cdot e]$ , também apresentando níveis energéticos situados dentro do gap. Uma representação esquemática da estrutura eletrônica descrita pode ser observada no painel (a) da Figura 6 [41].

Figura 6: Representação esquemática dos níveis de energia associados às vacâncias de oxigênio em um material semiconductor do tipo n. (a) Posições relativas dos estados da vacância de oxigênio e dos defeitos complexos. (b) Mecanismos de condução eletrônica: transição direta para a banda de condução e transição entre estados localizados.



Fonte: Elaboração do autor.

Nesse cenário, dois processos de condução eletrônica associados a inserção de defeitos emergem: (i) transições diretas para a banda de condução; e (ii) transições entre estados localizados dentro do gap, representados no painel (b) da Figura 6. No caso (i), com aumento da temperatura, os portadores de carga adquirem energia suficiente para superar a barreira de energia do gap, seja por transição da banda de valência para a banda de condução, seja pela promoção de um elétron de um estado localizado dentro do gap para a banda de condução. A condutividade associada a esse processo é termicamente ativada e descrita por um comportamento do tipo Arrhenius:

$$\sigma_g = \sigma_{0g} \exp\left(-\frac{E_g}{K_b T}\right) \quad (5)$$

onde  $\sigma_{0g}$  é a condutividade em temperaturas infinitas,  $E_g$  é a energia de ativação associada à transição através do gap, e  $K_b$  é a constante de Boltzmann.

Já no caso (ii), devido à presença de estados eletrônicos localizados dentro do gap a

condução também pode ocorrer por meio de *hopping* eletrônico. A taxa de salto entre dois estados localizados,  $i$  e  $j$ , depende tanto da separação espacial  $r_{ij}$  quanto da diferença de energia entre eles,  $E_{ij}$ .

$$P(T, r_{ij}) \propto \exp\left(-\frac{2r_{ij}}{\alpha} - \frac{E_{ij}}{K_b T}\right) \quad (6)$$

onde  $\alpha$  é o comprimento de coerência da função de onda do estado localizado, que caracteriza o decaimento espacial da densidade eletrônica. A condutividade elétrica resultante desse mecanismo é determinada pela taxa efetiva desses saltos de elétrons, que transportam carga discretamente entre sítios confinados espacialmente.

Em regimes de temperatura elevada, quando o termo  $K_b T$  domina, os saltos ocorrem preferencialmente entre os estados localizados mais próximos, denominado *Nearest Neighbor Hopping* (NNH). Nesse caso, a condutividade elétrica também segue um comportamento ativado termicamente, dado por

$$\sigma_R = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_{ij}}{K_b T}\right) \quad (7)$$

Além da inserção de defeitos localizados, as vacâncias de oxigênio podem atuar como portadoras de carga e contribuir para a condução elétrica na forma de condução iônica, fenômeno frequentemente observado em materiais ferroelétricos [42–45]. Assim como na condução por *hopping* eletrônico, a condução iônica também exibe comportamento termicamente ativado. No entanto, a energia de ativação associada ao transporte iônico tende a ser significativamente mais alta, pois envolve o deslocamento de íons inteiros através de barreiras de potencial da rede cristalina, exigindo uma reorganização local da estrutura [46–48].

Em regime de condução DC, a influência do transporte iônico é frequentemente mascarada pela presença de eletrodos metálicos. Isso ocorre porque, em sistemas dielétricos, a configuração experimental mais comum — um capacitor de placas paralelas — é otimizada para aferição de propriedades dielétricas, mas não favorece a detecção direta da condução iônica. Nessa geometria, os eletrodos atuam como barreiras para o fluxo de íons, levando à formação de regiões de depleção na interface, causadas pela acumulação de cargas [49].

No regime de condução AC, por outro lado, não é necessária a percolação completa pelo material para que haja uma resposta em fase com o sinal aplicado. Isso inibe, acima de determinadas frequências, o acúmulo de carga nas interfaces eletrodo-cerâmica. Dessa forma, as contribuições iônicas tornam-se relevantes, dando origem a fenômenos de relaxação elétrica associados a sua condução [50].

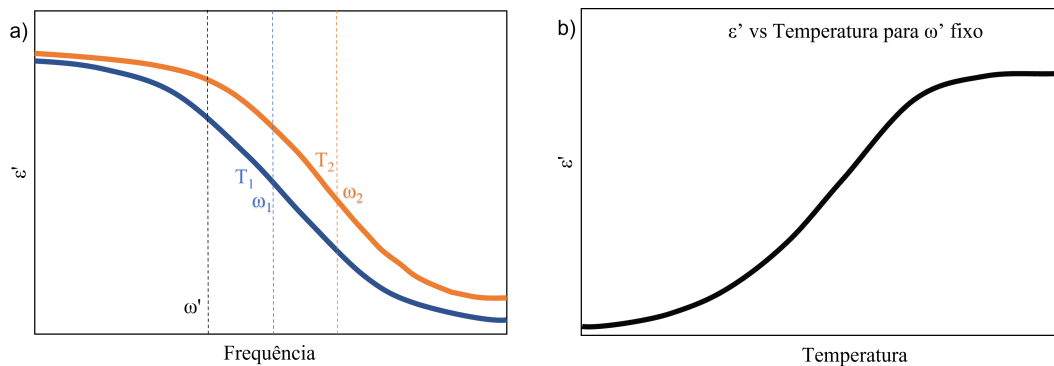
Por sua vez, um processo de relaxação pode ser interpretado como a evolução temporal de um sistema retornando ao seu estado de equilíbrio após a aplicação de um estímulo. O tempo necessário  $\tau$  para que esse retorno ocorra está diretamente relacionado à natureza do fenômeno analisado [51]. No caso da relaxação elétrica aqui tratada, esta ocorre devido ao processo de reorientação dos íons. Em um modelo simplificado, esse processo pode ser representado como

saltos de íons entre posições relativas em um poço de potencial duplo, separados por uma barreira de energia  $E_a$ . Os mínimos desse potencial encontram-se distantes entre si por uma separação espacial  $r$ . Dessa forma, pode-se associar a esse processo um momento de dipolo elétrico dado por  $u_h = qr$  e um taxa de transição característico dada pela estatística de Boltzmann:

$$\omega_r = \tau_r^{-1} \propto P_{(A \rightarrow B)} = C \exp\left(-\frac{E_a}{K_b T}\right) \quad (8)$$

Dessa forma, o momento de dipolo efetivo é ponderado pela probabilidade, adquirindo um caráter termicamente ativado [51]. Na presença de um campo externo, estabelece-se uma preferência direcional, quebrando a simetria do poço de potencial. Quando esse campo é oscilante, o processo de relaxação discutido anteriormente, associado ao tempo característico  $\tau$ , manifesta-se no domínio da frequência como uma frequência característica  $\omega_r = 1/\tau$  como mostrado na Figura 7 (a). Para  $\omega < \omega_r$ , os portadores de carga dispõem de tempo suficiente para realizar transições entre estados energéticos, acompanhando a oscilação do campo. Por outro lado, para  $\omega > \omega_r$ , tais transições tornam-se inviáveis [50, 51].

Figura 7: (a) Permissividade real em função da frequência para duas temperaturas ( $T_1 < T_2$ ), mostrando relaxação dielétrica com deslocamento do pico para maiores frequências a altas temperaturas. (b)  $\epsilon'$  em função da temperatura para uma frequência fixa, destacando o processo de relaxação térmica associado ao aumento da mobilidade dos dipolos.



Fonte: Elaboração do Autor.

Com o aumento da temperatura, provoca-se um deslocamento da frequência característica para valores mais elevados. Esse comportamento é ilustrado na Figura 7(a), onde, para  $T_2 > T_1$ , tem-se  $\omega_2 > \omega_1$ , refletindo o aumento da mobilidade iônica. Tal deslocamento se manifesta, no domínio da temperatura, como mostrado na Figura 7(b), ao se fixar uma frequência arbitrária  $\omega'$  e observar o deslocamento da resposta com a temperatura.

Embora os processos de relaxação dielétrica sejam frequentemente classificados com base nos mecanismos de condução, como *hopping* eletrônico ou condução iônica, é crucial reconhecer que a resposta observada é, antes de tudo, uma manifestação do meio em que tais mecanismos ocorrem. Como argumentado por Dyre [50], em sistemas desordenados, a condução ocorre sobre um panorama de barreiras energéticas distribuídas, cujas características estatísticas

(como conectividade, amplitude e distribuição espacial) são determinadas pelo meio. É essa estrutura de desordem, e não o mecanismo microscópico em si, que governa a forma da relaxação, controlando, por exemplo, o tempo característico  $\tau$ , a dispersão da resposta e a forma da curva de permissividade. Jonscher [52] reforça esse ponto ao mostrar que diferentes tipos portadores, em uma temperatura fixa, geram processos de relaxação indistinguíveis quando atuam sob condições semelhantes de desordem e conectividade, levando a resposta universal da condutividade AC.

Ainda assim, a análise da energia de ativação associada a cada processo de relaxação fornece pistas cruciais sobre o mecanismo físico dominante. Trabalhos como os de Paladino [46] e Rehman et al. [47, 48] demonstram que diferentes valores de energia extraídos da dependência térmica da resposta dielétrica podem ser associados a distintos portadores de carga: vacâncias de oxigênio geralmente apresentam energias de ativação entre 0,5 e 1,5 eV, enquanto mecanismos de *hopping* eletrônico situam-se em faixas inferiores, tipicamente abaixo de 0,1 eV.

### 2.2.2 Efeitos de Grão e Contorno de Grão na Resposta Elétrica

A natureza policristalina das cerâmicas impõe níveis adicionais de complexidade, uma vez que os contornos de grão introduzem descontinuidades estruturais e químicas que impactam diretamente o transporte e a dinâmica dos portadores de carga. Essa heterogeneidade pode ser formalmente descrita pela continuidade do potencial eletroquímico associado a um dado defeito pontual  $j$  (como vacâncias de oxigênio) entre o interior do grão (G) e o contorno de grão (GB), ou seja,  $\mu_{j,gb} = \mu_{j,g}$ . No entanto, devido a diferenças locais na energia de ligação e na concentração de defeitos, os potenciais eletroquímicos de referência podem diferir entre essas regiões ( $\mu_{j,gb}^0 \neq \mu_{j,g}^0$ ). Para satisfazer a condição de continuidade, conforme a formulação de Mott-Schottky, na qual os contornos de grão são tratados como regiões com densidade de carga fixa, estabelece-se uma zona de depleção de portadores móveis ao redor do contorno. Essa região é eletricamente ativa e dá origem a uma camada de carga espacial com espessura característica  $d_{gb}$  [53, 54].

Essa redistribuição de cargas leva à formação de uma barreira de potencial interna, que atua repelindo portadores com a mesma polaridade e, conseqüentemente, dificultando o transporte. Assim, a condutividade nas bordas de grão ( $\sigma_{gb}$ ) tende a ser inferior à do interior do grão ( $\sigma_g$ ), enquanto a energia de ativação associada ao processo é mais elevada, isto é,  $E_a^{gb} > E_a^g$ . Vale ressaltar que  $E_a^{gb}$  não está relacionada apenas a barreira de potencial em si, mas também incorpora contribuições adicionais decorrentes do campo elétrico interno gerado pela região de depleção [53, 54]. Como consequência, na presença de um campo alternado, a redistribuição de cargas nessa região está associada a um processo de relaxação, cujo tempo característico é maior do que aquele correspondente à condução no interior do grão  $\omega_{gb} < \omega_g$ .

Por outro lado, em certos sistemas, especialmente sob atmosferas redutoras ou em composições altamente dopadas, a concentração de portadores de carga nas interfaces pode aumentar significativamente, seja por segregação de defeitos carregados, seja pela formação de fases secundárias condutoras ao longo dos contornos. Nesses casos, a barreira de potencial pode

ser reduzida ou até invertida, e os contornos de grão passam a atuar como canais preferenciais de condução. Tal regime é caracterizado por  $\sigma_{gb} > \sigma_g$  e, frequentemente, por uma redução na energia de ativação associada aos contornos [53, 54].

Matematicamente, os processos de relaxação dielétrica podem ser descritos por funções empíricas que modelam a resposta complexa do material à aplicação de um campo alternado. O modelo mais simples é o de Debye, representado pela Equação 9, no qual se assume que todos os dipolos relaxam com um único tempo característico  $\tau$ . Nesse formalismo,  $\epsilon_s$  corresponde à permissividade estática (quando  $\omega \rightarrow 0$ ) e  $\epsilon_\infty$  à permissividade em altas frequências (associada à resposta eletrônica instantânea).

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + [(\epsilon_s - \epsilon_\infty)/(1 + i\omega\tau)] \quad (9)$$

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + [(\epsilon_s - \epsilon_\infty)/(1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha})] \quad (10)$$

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + [(\epsilon_s - \epsilon_\infty)/(1 + i\omega\tau)^\beta] \quad (11)$$

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + [(\epsilon_s - \epsilon_\infty)/(\epsilon_s - \epsilon_\infty)/(1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha})^\beta] \quad (12)$$

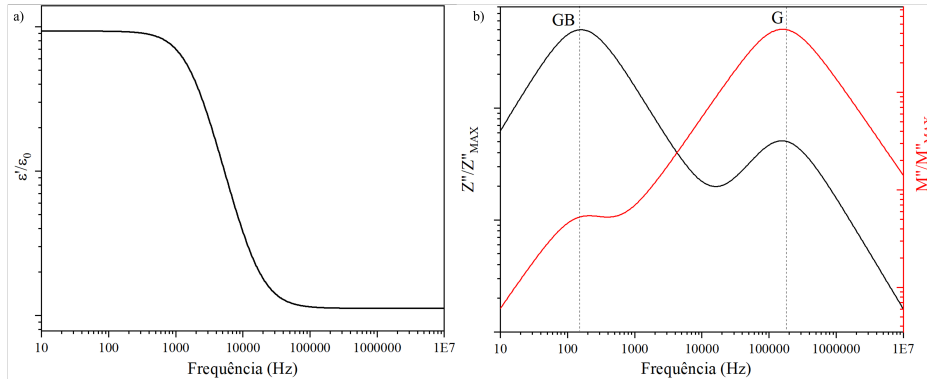
O modelo de Cole-Cole, dado pela Equação 10, generaliza o modelo de Debye ao introduzir uma distribuição simétrica de tempos de relaxação, caracterizada pelo parâmetro empírico  $\alpha$ , com  $0 < \alpha < 1$ . Esse parâmetro está associado à heterogeneidade estrutural do sistema, refletindo a presença de uma distribuição de tempos de relaxação. Os modelos de Davidson-Cole (Equação 11) e Havriliak-Negami (Equação 12) fornecem uma descrição ainda mais abrangente ao incluir, além de  $\alpha$  o parâmetro  $\beta$ , que controla a assimetria da distribuição de tempos de relaxação. Embora esses modelos permitam ajustar uma gama mais ampla de dados experimentais, os parâmetros adicionais introduzidos não possuem, em geral, uma interpretação física direta. Tratam-se de relações essencialmente empíricas, cujos graus de liberdade extras visam apenas melhorar o ajuste aos dados, sem implicar, necessariamente, em novas interpretações físicas [51, 55].

Contudo, aplicar essas relações pode ser inviável, uma vez que diferentes processos de relaxação frequentemente se sobrepõem na resposta dielétrica. Um exemplo ilustrativo está na Figura 8(a): ao se analisar uma resposta mista envolvendo contribuição de grão e borda de grão, o formalismo da permissividade revela apenas um único processo de relaxação, sugerindo uma resposta aparentemente homogênea. No entanto, quando representações alternativas são utilizadas — como a impedância complexa ( $Z^* = d/A\sigma^*$ ) e o módulo elétrico ( $M^* = 1/\epsilon^*$ ) como mostrado na Figura 8(b), dois processos distintos tornam-se evidentes.

Essa diferenciação ocorre porque cada formalismo enfatiza diferentes aspectos da resposta dielétrica. O formalismo da impedância realça os processos mais resistivos, que apresentam maior contribuição ôhmica como é típico das bordas de grão. Já o módulo elétrico, por ser inversamente proporcional à permissividade, acentua os processos menos capacitivos e de resposta mais rápida, geralmente associados ao interior dos grãos, onde a mobilidade dos

portadores é maior e a constante dielétrica local é mais baixa.

**Figura 8:** (a) Permissividade dielétrica real em função da frequência, evidenciando dispersão típica de materiais com resposta interfacial. (b) Espectros normalizados de impedância ( preto) e módulo elétrico ( vermelho), revelando contribuições distintas de borda de grão e grão.



Fonte: Elaboração do Autor.

Independentemente do formalismo adotado, todos os processos de relaxação se manifestam como curvas do tipo sigmoide na parte real e picos na parte imaginária da função complexa correspondente. Portanto, para uma análise abrangente dos mecanismos de relaxação presentes em materiais heterogêneos, é indispensável a utilização combinada de diferentes representações, de modo a capturar tanto os aspectos resistivos quanto capacitivos da resposta elétrica total.

Adicionalmente, a representação esquemática da Figura 8 (b), onde os picos associados às regiões de contorno de grão e ao interior do grão coincidem nos formalismos de módulo elétrico e impedância complexa, não representa na sua totalidade os materiais reais. Isso ocorre porque a presença de heterogeneidades estruturais — como descrito pelo modelo de Cole-Cole — induz uma separação entre os tempos de relaxação extraídos de cada formalismo [55].

Portanto, uma abordagem eficaz para investigar os defeitos introduzidos pela dopagem com bário no BFT4 é a análise dos processos de relaxação via espectroscopia de impedância, comparando-se as energias de ativação extraídas de diferentes formalismos. Isso permite traçar um panorama das barreiras de potencial internas, distinguindo regiões com características elétricas distintas, como grãos e bordas de grão. As energias de ativação e as assinaturas espectrais associadas possibilitam inferir os mecanismos dominantes de condução e como a inserção de íons aliovalentes altera esse cenário.

### 3 Protocolo Experimental e Técnicas de Caracterização

Nesta capítulo, iremos discutir os métodos empregados na fabricação dos sistemas estudados, bem como os protocolos experimentais utilizados no decorrer do trabalho.

#### 3.1 Rota e Otimização dos Parâmetros de Sinterização

A síntese do sistema Ba:BFT4 foi realizada por meio de reação de estado sólido. Inicialmente, os precursores  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{BaCO}_3$ , todos fornecidos pela Sigma-Aldrich com pureza analítica, foram submetidos a tratamento térmico para estabilização de fase, desidratação e remoção de impurezas voláteis, detalhado na Tabela 1. Em seguida, os materiais foram pesados em proporções estequiométricas utilizando uma balança analítica Microwa Swiss CH-9428. A mistura foi então homogeneizada em moinho de bolas, utilizando álcool isopropílico como meio de dispersão, com esferas de zircônia a 200 rpm por três horas.

Tabela 1: Condições de tratamento térmico aplicadas a cada precursor, detalhando temperatura, tempo e atmosfera, bem como o objetivo específico de cada etapa no processo de síntese.

Precursor	Condição	Objetivo
$\text{Bi}_2\text{O}_3$	500 °C / 3h	Desidratação e remoção de impurezas voláteis
$\text{TiO}_2$	1100 °C / 3h	Estabilização da fase rutilo, desidratação e eliminação de voláteis
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	500 °C / 3h	Desidratação e remoção de impurezas voláteis
$\text{BaCO}_3$	500 °C / 3h	Desidratação e remoção de impurezas voláteis

A determinação dos parâmetros de calcinação e densificação foi realizada com base no sistema puro e posteriormente aplicada às amostras dopadas. Essa abordagem teve como objetivo fixar os defeitos estruturais induzidos pelo processo de sinterização, como a volatilização de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Como as dopagens propostas são de baixa concentração ( $\leq 4\%$ ), não foram observadas alterações significativas nas condições ótimas de síntese em relação ao sistema não dopado. A otimização dos parâmetros de calcinação — tempo e temperatura — foram conduzidas com base em difração de raios X (DRX), para monitorar a formação de fases secundárias, e por análise estequiométrica via espectroscopia de dispersão de raio X (EDX), a fim de verificar a conservação da composição química esperada.

Após a calcinação nas condições previamente estabelecidas, os pós foram submetidos a moagem em moinho de bolas a 200 rpm por 24 horas, utilizando álcool isopropílico como meio dispersante. Após a secagem, os pós foram conformados em pastilhas cilíndricas por prensagem isostática a frio, aplicando uma pressão de 120 MPa. Para evitar defeitos durante a compactação, foi adicionado 3% em peso de material ligante, composto por *poly(vinyl butyral-co-vinyl alcohol-co-vinyl) acetate*. O material ligante foi removido por tratamento térmico a 600°C por 3 horas. Nesse estágio, além dos parâmetros referentes a fase e estequiometria, a densificação ótima foi determinada pelo monitoramento da densidade aparente, medida pelo método do empuxo (Arquimedes) em temperatura ambiente.

Concluído o mapeamento das condições de calcinação e densificação, o sistema Ba:BFT4, foi fabricado. A evolução microestrutural das amostras foram avaliadas por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) enquanto a química via espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS).

### 3.2 Dilatometria

A fim de detectar transições de fase estruturais, como paraelétrica-ferroelétrica e intermediárias, neste trabalho utilizou-se a técnica de dilatometria, com taxa de aquecimento 10°C/min em ar sintético, avaliando o coeficiente de dilatação linear, descrito na Equação 13. Nessa equação,  $\alpha$  representa o coeficiente de dilatação linear,  $\Delta L$  é a variação de comprimento da amostra em relação ao comprimento inicial  $L_0$ . As caracterizações da expansão térmica foram feitas no Grupo de Materiais Multifuncionais e Sensores da Universidade Federal de São Paulo (UNIFESP), sob coordenação do Prof. Dr. Manuel Henrique Lente.

$$\alpha = \frac{d(\Delta L/L_0)}{dT} \quad (13)$$

### 3.3 Caracterização Estrutural

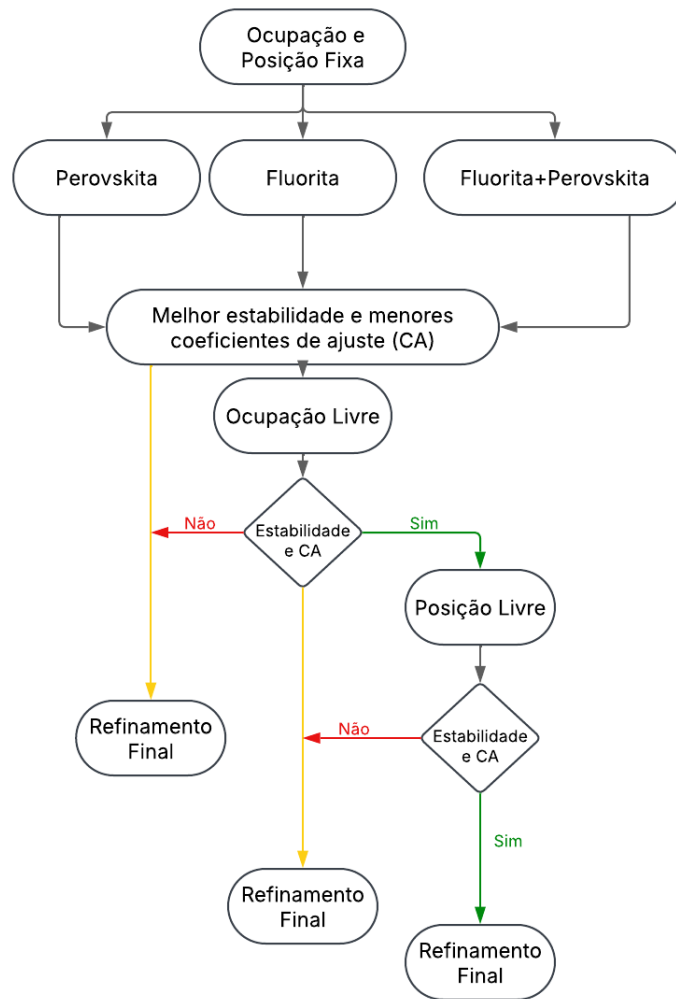
As caracterizações estruturais quantitativas do sistema Ba:BFT4 foram realizadas por meio do refinamento estrutural utilizando o método de Rietveld a partir dos perfis de difração de raios X. Os perfis foram obtidos a partir de cerâmicas trituradas, previamente tratadas a 500°C por 30 minutos para a eliminação de tensões internas. As medidas foram conduzidas no Laboratório de Caracterização Estrutural da UFSCar, utilizando o difratômetro Bruker Eco D8 nas condições: radiação  $\text{CuK}\alpha$  com  $2\theta$  entre 10° e 100°, com passo de 0,02° à temperatura e pressão ambiente. O programa utilizado foi General Structure Analysis System II (GSAS-II) [56].

Uma vez que o bário pode ser incorporado tanto na camada fluorita quanto na perovskita, torna-se necessário determinar sua ocupação e sua posição relativa. Para isso, foi estabelecido um protocolo para definir o melhor refinamento, conforme descrito na Figura 9.

A ocupação total do bário na cela foi mantida fixa em todas as etapas para preservar a estequiometria teórica. Além disso, embora a criação de vacâncias seja esperada na composição nominal  $\text{Ba}_y\text{Bi}_{5-y}\text{Ti}_3\text{FeO}_{15-y/2}$ , sua ocupação não foi avaliada devido ao baixo fator de espalhamento desse elemento para as energias utilizadas, o que resultaria em parâmetros sem significado físico.

Os critérios adotados para o refinamento final incluíram a estabilidade dos parâmetros refinados, ou seja, uma convergência reprodutível, baixa correlação entre variáveis e valores fisicamente plausíveis, além da minimização dos coeficientes de ajuste (CA), como o  $\chi^2$  e o  $R_{wp}$ , conforme ilustrado no fluxograma da Figura 9.

Figura 9: Fluxograma da estratégia de refinamento estrutural adotada, com base na estabilidade e nos coeficientes de ajuste.



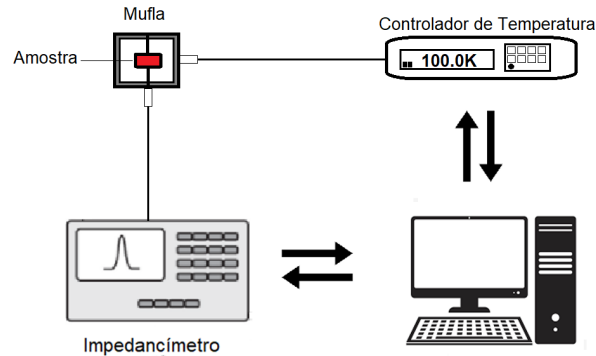
Fonte: Elaboração do Autor.

### 3.4 Espectroscopia de Impedância

Neste trabalho, as caracterizações dielétricas foram realizadas via espectroscopia de impedância. A técnica opera através da aplicação de um sinal de tensão alternada de frequência variável ao material, geralmente em forma de onda senoidal, e da subsequente análise da resposta em termos de corrente elétrica. Nessa abordagem, a fase e a amplitude do sinal de corrente resultante são medidas, assim, neste contexto, a impedância pode ser definida como  $V(\omega)=Z(\omega)I(\omega)$ , correlacionando o sinal de entrada  $V(\omega)$  com o de saída  $I(\omega)$  [57].

Os dados coletados foram dados em função da temperatura (variando de 30°C a 720°C) e frequência (variando de 100 Hz a 10 MHz). As medidas em alta temperatura foram realizadas na configuração experimental representada pela Figura 11. O controlador de temperatura e o impedancímetro são interfaceados com o computador para o cálculo de  $\epsilon'$  e  $\epsilon''$ , utilizando um controlador SCIENTIFIC INSTRUMENTER 9650 e um impedancímetro AGILENT 4294A.

Figura 10: Configuração experimental utilizado para as medidas dielétricas em alta temperatura.

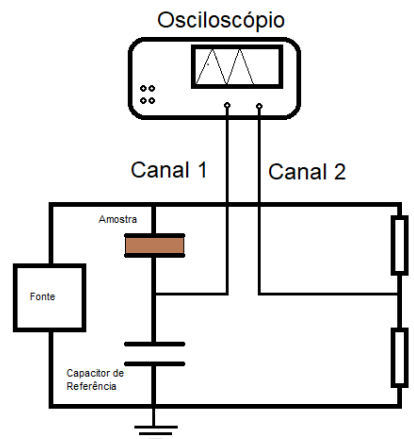


Fonte: Elaboração do Autor.

### 3.5 Caracterização Ferroelétrica

As curvas de polarização em função do campo elétrico foram realizadas aplicando um campo bipolar com frequências variando de 3 Hz a 40 Hz. As amostras foram preparadas na forma de capacitores de placas paralelas, com uma espessura de 0,3 mm.

Figura 11: Configuração experimental utilizada para a medição das curvas de polarização em função do campo elétrico. A amostra, preparada na forma de capacitores de placas paralelas, é destacada, assim como as resistências de referência e o capacitor de referência. No osciloscópio, são registrados os dados do sinal aplicado e do capacitor de referência.



Fonte: Elaboração do Autor.

As medidas foram obtidas utilizando um circuito de dois ramos do tipo Sawyer-Tower, cujo circuito efetivo é composto por dois capacitores conectados em série: o capacitor da amostra ( $C_a$ ) e o capacitor de referência ( $C_r$ ). O ramo resistivo é constituído por duas resistências de valor conhecido,  $R$  e  $r$ . A polarização foi calculada a partir das tensões medidas nos resistores e capacitores de referencia, possibilitando a determinação precisa das propriedades ferroelétricas do material. As curvas de polarização foram avaliadas em função da temperatura, 30°C até 80°C, frequência e número de ciclos submetidos.

$$P = \frac{V_r C_r}{A} \quad (14)$$

### 3.6 Caracterização Magnética

As curvas de magnetização em função do campo magnético ( $M \times H$ ) foram obtidas a temperatura ambiente, sob campos de até 9 kOe, utilizando um sistema VSM (*Vibrating Sample Magnetometer*), em colaboração com o Prof. Dr. Alexandre J. Gualdi, membro do Grupo de Supercondutividade e Magnetismo (GSM) do Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos.

## 4 Resultados e Discussões

Este capítulo foi estruturado em cinco seções principais, com o intuito de investigar os efeitos estruturais, elétricos e magnéticos da dopagem aliovalente de bismuto por bário no sistema  $Ba_x:BFT4$ , e de estabelecer correlações entre distorções locais, estrutura de defeitos e suas propriedades funcionais. A primeira seção apresenta as etapas de otimização da rota de síntese, abordando a evolução, estabilização e densificação da fase Aurivillius, com foco na obtenção de materiais com alta pureza, isto é, sem a presença de fases secundárias, e com reprodutibilidade comprovada por meio da análise de diferentes lotes. Na segunda seção, com base em refinamentos de Rietveld, são discutidos os efeitos da substituição de  $Bi^{3+}$  por  $Ba^{2+}$  sobre a estrutura cristalina, incluindo a ocupação dos sítios, as variações dos parâmetros de rede e a formação de fases secundárias. A terceira seção trata das transições de fase associadas a alterações estruturais induzidas termicamente, tendo a dilatometria como ferramenta central para essa investigação. Na quarta seção, os mecanismos de condução elétrica e relaxação dielétrica são explorados por meio de espectroscopia de impedância em ampla faixa de temperaturas e frequências. Essa análise visa mapear a estrutura de defeitos induzida pela dopagem, distinguindo as contribuições de grãos e bordas de grão. Por fim, a quinta seção é dedicada à caracterização das propriedades ferroicas.

### 4.1 Estudo das Condições de Sinterização

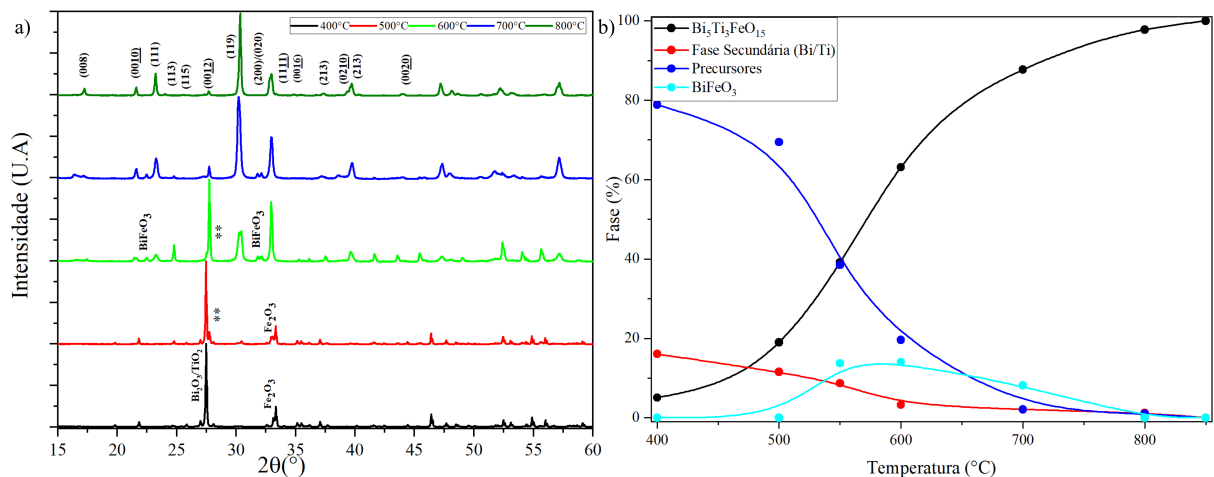
#### 4.1.1 Cinética de Formação e Fases Intermediárias

Na Figura 12, o painel (a) apresenta os perfis de DRX dos pós do sistema BFT4, preparados conforme descrito na Seção 3.1 e calcinados em diferentes temperaturas, entre 400°C e 850°C, durante 180 minutos. Para acompanhar a evolução das fases formadas ao longo do processo, foi calculada a fração relativa de cada fase cristalina a partir da intensidade do pico mais intenso ( $I_i$ ) segundo a relação:  $I_i(\%) = I_i / \sum I_i \times 100$ . A evolução estrutural está representada no painel (b). Observa-se que a reação tem início com a decomposição térmica dos precursores  $Bi_2O_3$  (ICSD 15072),  $TiO_2$  na fase rutilo (ICSD 9161) e  $Fe_2O_3$  (ICSD 7799), processo que se inicia a partir de 500°C. Na sequência, ocorre a formação de fases intermediárias ricas em bismuto e ferro, representado como asterisco na Figura 12, como  $Bi_2Fe_4O_9$  (ICSD 145839) e  $Bi_{12}TiO_{20}$ . Entre 600°C e 700°C, em concordância com o relatado por Lomanova et al. [58], emerge a fase  $BiFeO_3$ . Por fim, a completa formação da fase Aurivillius de interesse é observada a 800°C, sem a detecção de fases secundárias remanescentes, conforme verificado por comparação com o padrão ICSD 51862.

Embora a cinética de formação do BFT4 ainda não esteja completamente elucidada na literatura, estudos em sistemas análogos, como o composto de três camadas  $Bi_4Ti_3O_{12}$ , sugerem uma trajetória de reação semelhante, caracterizada por um aumento progressivo no número de coordenação (NC) do bismuto ao longo do processo de formação [59]. De forma análoga,

no sistema BFT4, observa-se a sequência:  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ( $\text{NC}_{\text{Bi}} = 5$ )  $\rightarrow$   $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9/\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$  ( $\text{NC}_{\text{Bi}} = 6-8$ )  $\rightarrow$   $\text{BiFeO}_3$  ( $\text{NC}_{\text{Bi}} = 12$ )/  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  ( $\text{NC}_{\text{Bi}} = 8, 12$ ), indicando um aumento gradual na complexidade estrutural das fases formadas. Podemos supor assim, que estes processos não envolvem apenas reações reconstrutivas, como a decomposição térmica de compostos precursores e a formação de novas fases, mas pode também refletir mecanismos de transferência de massa entre fases intermediárias até a consolidação da estrutura em camadas do BFT4 [58, 60]. Em particular o surgimento da fase intermediária de  $\text{BiFeO}_3$  corrobora tal hipótese, em consonância com o reportado para sistemas de mais alta complexidade, como  $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$  com  $m \geq 5$ , onde é observada a formação transitória de fases com menor número de camadas ( $m < 5$ ), sugerindo que blocos estruturais de  $\text{BiFeO}_3$  são progressivamente incorporados até atingir a periodicidade e estabilidade do empilhamento desejado [60].

Figura 12: (a) Evolução dos perfis de difração de raios X para os pós calcinados entre 400°C e 800°C. (b) Evolução da porcentagem das fases constituintes do material em pó.



Fonte: Elaboração do Autor.

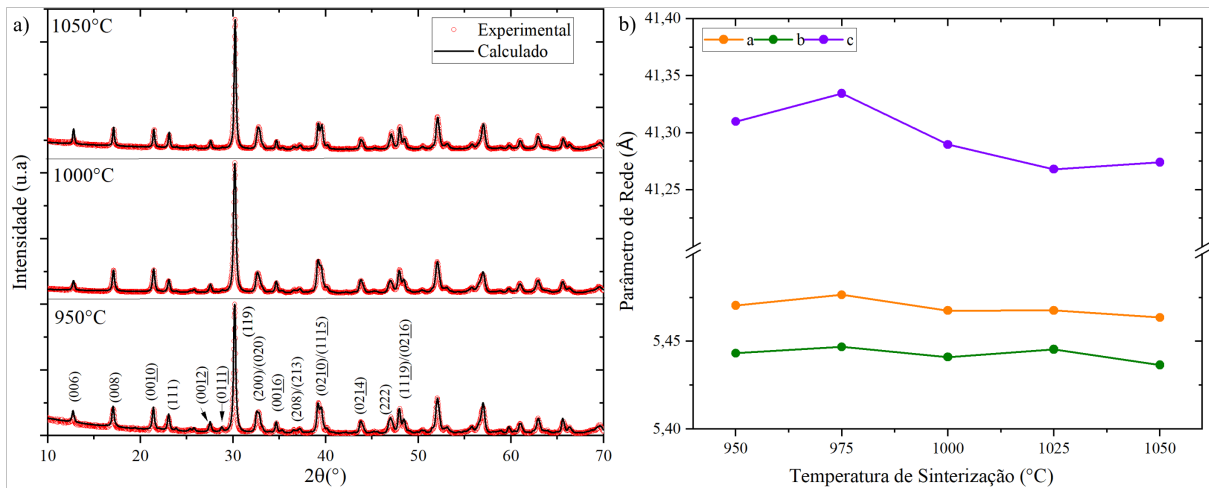
Complementarmente, experimentos realizados a 850°C, com tempos de calcinação variando entre 90 e 270 minutos, revelaram traços residuais de  $\text{BiFeO}_3$  para 90 minutos, indicando que a reação ainda não havia se completado nesse intervalo. Assim, as condições de 850°C por 180 minutos foram definidas como ideais para a reação completa do sistema, sendo adotadas ao longo deste trabalho.

#### 4.1.2 Evolução Microestrutural e Estabilização de Fase

A Figura 13 (a) apresenta os padrões de DRX das amostras densificadas, como descrito na sessão 3.1, a 950°C, 1000°C e 1050°C por 2h, com taxa de aquecimento e resfriamento de 5°C/min. Em todos os casos, o pico principal é atribuído ao plano (1 1 2m+1), com  $m = 4$ , característico da fase Aurivillius de quatro camadas [61]. Por comparação com o padrão ICSD 51862, não foram detectados picos correspondentes às fases secundárias, indicando a ausência de degradação térmica na faixa analisada, este fato corrobora com os dados obtidos

por EDX, apresentados na Tabela 2, que indicam desvios menores que 2,5% em relação à estequiometria teórica prevista, majoritariamente devido ao bismuto. Esse íon é o mais sensível à volatilização dentro da matriz, embora esse desvio seja responsável pela introdução de defeitos, como vacâncias de oxigênio, ele permanece em níveis moderados a ponto de não catalisar a formação de fases secundárias, conforme observado nos perfis de DRX da Figura 13.

Figura 13: (a) Representação do refinamento de Le Bail para as amostras sinterizadas a 950°C, 1000°C and 1050°C. (b) Parâmetros de rede obtidos para todas as amostras, erros relativos são da ordem do ponto.



Fonte: Elaboração do Autor.

Para investigar a evolução dos parâmetros de rede, o refinamento de Le Bail [62] foi realizado para todas as amostras. O melhor ajuste numérico foi alcançado assumindo uma simetria ortorrômbica, correspondente ao grupo espacial F2mm, conforme a notação de Hermann–Mauguin. Os índices de concordância e o volume da cela unitária são apresentados na Tabela 2. Os parâmetros de rede determinados são ilustrados na Figura 13 (b) e mostram concordância acima de 96% com os valores relatados na literatura [63].

Tabela 2: Índices de concordância obtidos pelo refinamento de Le Bail para amostras de  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  sinterizadas a 950°C, 975°C, 1000°C, 1025°C e 1050°C, juntamente com resultados de análise EDX em porcentagem atômica com erros percentuais de 1%.

Amostra	$\chi^2$	$R_{exp}$	Ti(%)	Fe(%)	Bi(%)	Volume ( $\text{Å}^3$ )
950°C	4,29	8,58	35,05	11,75	53,21	1230,1(4)
975°C	5,35	6,05	34,83	12,12	53,87	1233,0(3)
1000°C	5,85	6,40	34,80	11,96	53,24	1228,3(4)
1025°C	6,56	6,25	34,83	12,12	53,05	1228,7(4)
1050°C	5,99	7,95	32,70	12,95	54,36	1225,97(11)

Comparando os resultados obtidos para as cinco amostras, observa-se uma retração contínua da cela unitária das amostras sinterizadas acima de 975°C, chegando a uma redução de 0,57% para a amostra sinterizada a 1050°C em comparação com 975°C. O parâmetro de rede mais influenciado neste caso é o eixo *c*, conforme observado na Figura 13(b), com variações

percentuais de até 0,3% em relação à amostra sinterizada a 950°C. Este fato pode ser relacionado a existência de um regime de *strain* entre as camadas, localizado no plano *ab*, tornando o eixo *c* significativamente mais sensível a distorções estruturais [32, 33].

Nesse contexto, alguns fatores podem influenciar a variação dos parâmetros de rede em função da temperatura de sinterização. Em geral, o aumento da temperatura favorece o crescimento médio dos cristalitos, o que tende a relaxar tensões internas e, conseqüentemente, afetar os parâmetros da cela unitária. No entanto, há relatos na literatura que associam a retração dos parâmetros de rede ao regime de cristalitos com tamanhos inferiores a 25 nm, em virtude do aumento da energia superficial e das tensões locais nesses domínios cristalográficos [64]. No presente sistema, no entanto, essa influência parece ser mínima: a análise dos difratograma indica uma relativa estabilidade no tamanho médio dos cristalitos na região onde se é observada a retração. Para a amostra sinterizada a 950°C, foi estimado um tamanho médio de 56 nm, enquanto para as amostras tratadas acima de 975°C, esse valor atingiu aproximadamente 70 nm. Essa variação moderada não é suficiente para justificar a modulação observada nos parâmetros de rede.

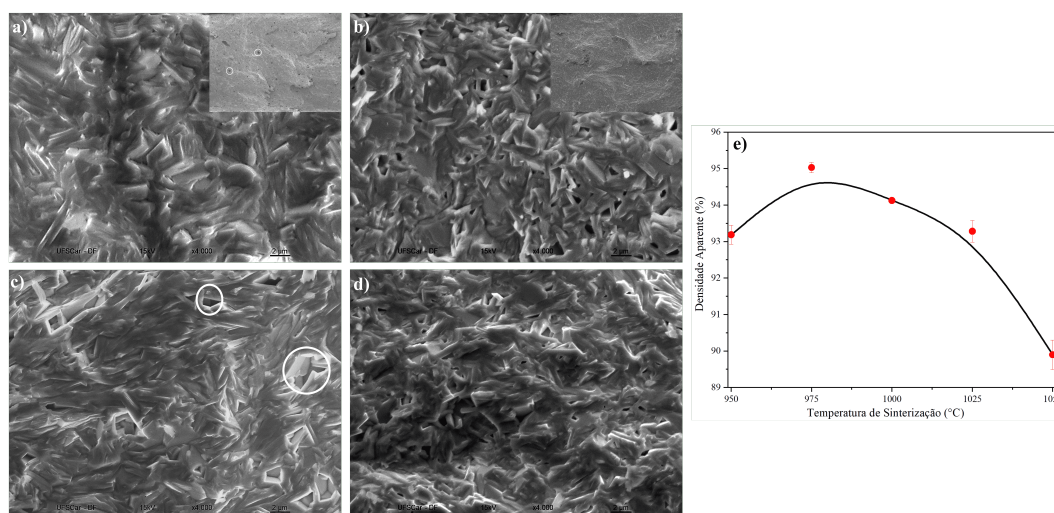
Por outro lado, em sistemas óxidos, a volatilização de espécies químicas durante a sinterização, especialmente Bi, pode levar à formação de vacâncias, afetando diretamente o empacotamento iônico da rede. No caso específico deste trabalho, desvios estequiométricos pequenos sugerem a formação de vacâncias de bismuto e oxigênio, conforme evidenciado na Tabela 2 e constatado através de medidas de transporte elétrico nas sessões subsequentes. A criação de vacâncias, em particular, reduz a repulsão coulombiana local entre íons, favorecendo uma reorganização mais compacta da estrutura. Para essas configurações, estima-se que o raio efetivo associado às vacâncias de oxigênio seja de aproximadamente 1,34 Å em estruturas perovskitas e 1,30 Å em fluoritas [65, 66]. Tal efeito contribui diretamente para a contração dos parâmetros de rede e, portanto, para a diminuição do volume da cela unitária, como observado na Figura 13(b). Comportamentos análogos foram reportados em compostos da mesma família estrutural, como  $\text{Bi}_4\text{NdTi}_3\text{FeO}_{15}$  ou o  $\text{BiFeO}_3$  [67, 68].

Por outro lado, a expansão inicial de 0,24% do volume da cela unitária observada na amostra sinterizada a 975°C, em comparação com aquela sinterizada a 950°C, pode estar relacionada a outros fatores, como o aumento na concentração de estados de oxidação de  $\text{Ti}^{4+}$  para  $\text{Ti}^{3+}$  e de  $\text{Fe}^{3+}$  para  $\text{Fe}^{2+}$ , uma vez que esses íons possuem raios iônicos relativamente maiores, ou a mudanças estruturais inerentes ao crescimento dos cristalitos [69].

A Figura 14 (a)-(d) apresenta as micrografias de fratura para os sistemas sinterizados em diferentes temperaturas, apresentando grãos em forma de placas, uma característica típica das estruturas de Aurivillius. Notavelmente, as bordas de grãos são mal definidas, devido à predominância de fraturas transgranulares. Esse tipo de fratura representa uma forte indicação da ausência de fases secundárias, em especial aquelas de natureza não eutética, que tendem a se segregar nos contornos de grão durante a sinterização e fragilizar estruturalmente essas regiões, favorecendo o surgimento de fraturas predominantemente intergranulares [31].

A densidade aparente, determinada pela razão entre a densidade experimental e a densidade teórica (esta obtida a partir do volume da cela unitária mostrado na Tabela 2), é apresentada na Figura 14. O valor máximo de densidade é atingido a 975 °C, próximo ao relatado em estudos anteriores [67], e pode ser explicado por dois fatores principais. Primeiro, a eliminação dos macroporos, que ocorre devido ao fornecimento de energia térmica suficiente para remover bolsas de gás formadas durante a sinterização. Em temperaturas mais baixas, como ilustrado no inserto da Figura 14(a), a presença desses macroporos é clara, embora pareçam mais densos na escala micrométrica. À medida que a temperatura aumenta, a eliminação desses macroporos é observada, conforme relatado na Figura 14(b) inserida. No entanto, acima de 975 °C, provavelmente ocorre um desvio do equilíbrio ideal entre os mecanismos de coalescência e difusão atômica resultando na formação de poros menores, com dimensões inferiores a 5  $\mu\text{m}$ , conforme mostrado nas Figuras 14(b)-(c), que contribui para a redução da densidade, como mostrado na Figura 14(e).

Figura 14: Micrografias em modo fratura para as amostras sinterizadas a (a) 950°C, (b) 975°C, (c) 1000°C e (d) 1050°C. (e) Densidade relativa das amostras, calculada pelo método de Arquimedes.



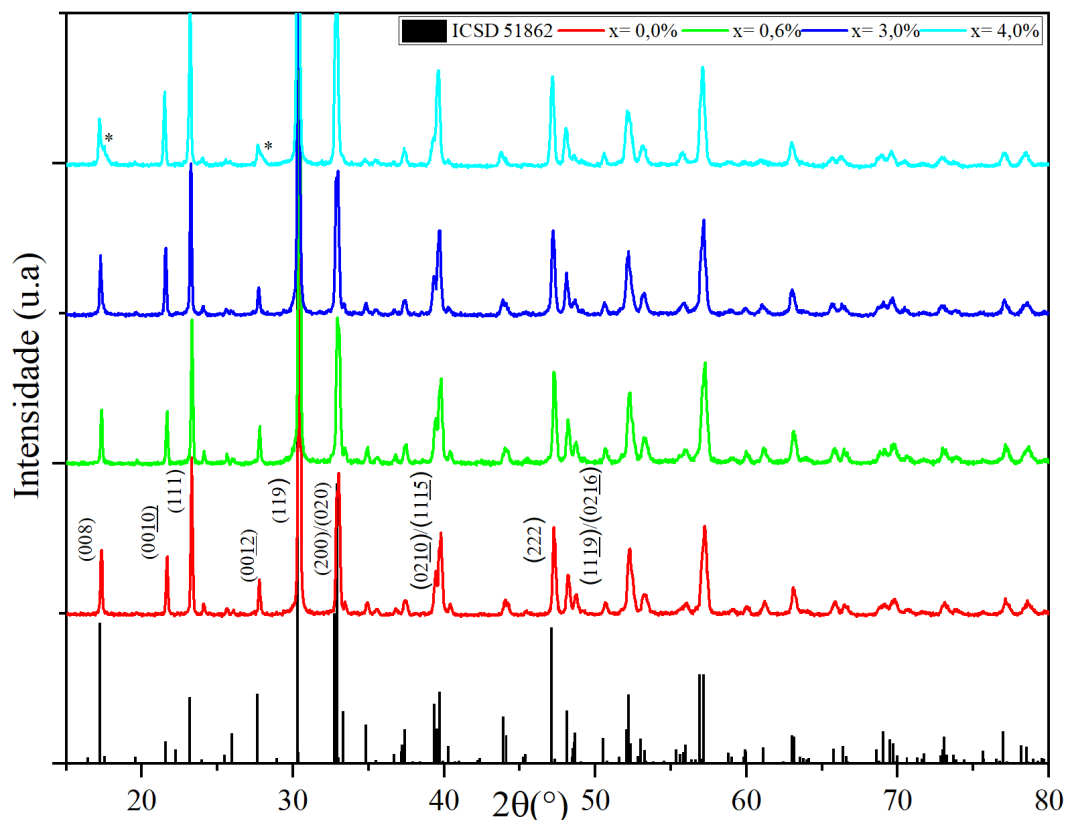
Fonte: Elaboração do Autor.

## 4.2 Impactos da Inclusão de $\text{Ba}^{+2}$ sobre a Estrutura $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ : Modelagem Estrutural e Distribuição Iônica

A Figura 15 apresenta os perfis de DRX do sistema  $\text{Ba}_x\text{:BFT4}$  para as composições com  $x = 0\%$ ,  $0,6\%$ ,  $3\%$  e  $4\%$ , sinterizadas conforme as condições otimizadas discutidas anteriormente. Para as amostras com  $x = 0\%$ ,  $0,6\%$  e  $3\%$ , não foram detectadas fases secundárias, conforme verificação por comparação com o padrão ICSD 51862 [63]. No entanto, para a composição com  $x = 4\%$ , observam-se dois picos adicionais adjacentes aos planos (008) e (0012), destacados com asteriscos na figura.

Em estruturas do tipo perovskita em camadas, é comum a ocorrência de defeitos estruturais do tipo *Out-of-Phase Boundary* (OPB), os quais se manifestam experimentalmente como ombros assimétricos em reflexões do tipo (00l) [70]. No entanto, a análise da evolução do FWHM (*Full Width at Half Maximum*) desses picos não indicou o alargamento progressivo característico desse tipo de defeito. Diante disso, a hipótese mais plausível é a formação de uma fase secundária.

Figura 15: Representação dos perfis de difração de raio-X para as amostras do sistema  $Ba_x:BFT4$   $x = 0\%$ ,  $0,6\%$ ,  $3\%$  e  $4\%$ .



Fonte: Elaboração do Autor.

A posição dos picos coincidem com um dos planos principais e o quarto de maior intensidade da fase  $Ba_2TiO_4$  (ICSD 2625), rica em bário, sugerindo que o limite de solubilidade para a incorporação de  $Ba^{2+}$  na matriz BFT4 foi ultrapassado. Ainda assim, a ausência de reflexões intermediárias com intensidades características levanta a possibilidade alternativa da formação de uma superestrutura ordenada, na qual a segregação local de uma segunda fase ocorreria entre os blocos estruturais, perturbando localmente a periodicidade do empilhamento. Nessa configuração, devido à baixa concentração relativa e ao alto grau de ordem global, tais modificações se manifestariam de forma sutil, como ombros nos picos (008) e (0012). No entanto, a confirmação dessa hipótese requer investigações adicionais, preferencialmente com técnicas de maior resolução angular ou análises locais complementares.

A Tabela 3 apresenta os dados da composição química média das amostras, obtidos por

EDS. Observa-se que os desvios químicos são inferiores a 0,5%, estando dentro do limite de detecção da técnica. A Figura 16 apresenta as micrografias do sistema analisado, obtidas tanto em modo superfície quanto em modo fratura, acompanhadas do histograma da distribuição de grãos, obtidos pela contagem de aproximadamente 200 grãos para cada amostra. Os painéis (a–c) correspondem à amostra com  $x=0,0\%$ , (d–f) a  $x=0,6\%$ , (g–i) a  $x=3,0\%$  e (j–l) a  $x=4,0\%$ . Nas imagens obtidas em modo superfície, observa-se que todas as amostras apresentam uma morfologia em forma de placas. Devido à distribuição angulada dessas placas, não foi possível analisar a distribuição de seus comprimentos, entretanto para todas as composições investigadas, foi identificado um diâmetro aparente médio em torno de  $3 \mu\text{m}$ . Por outro lado, foi possível analisar a distribuição da espessura das placas, conforme indicado pelas setas no painel (a). Os valores obtidos estão representados nos histogramas, e compilados na Tabela 3. Já as imagens obtidas em modo fratura indicam que todas as amostras apresentaram fratura predominantemente transgranular, sem evidências significativas de fratura intergranular, devido a ausência significativa de fases secundárias.

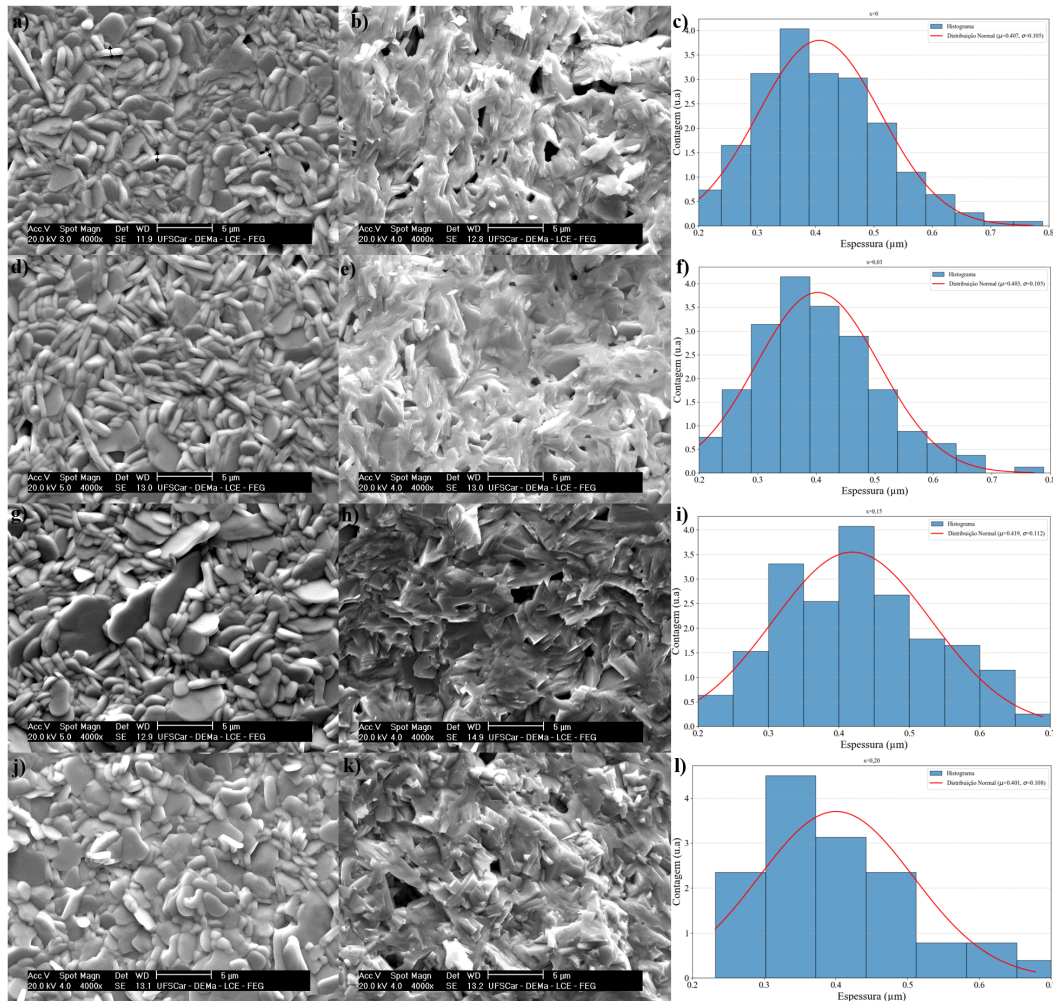
Ao analisar qualitativamente a evolução da microestrutura, observa-se que a amostra com  $x = 3,0\%$  exibe uma distribuição de grãos mais irregular em comparação com as amostras  $x = 0,0\%$  e  $x = 0,6\%$ , evidenciado pela presença de grãos visualmente maiores e por uma distribuição irregular das espessuras, dada pelo alargamento relativo do histograma. Para a amostra com  $x = 4,0\%$ , embora a morfologia em forma de placas seja mantida, nota-se uma distinção microestrutural, caracterizada por bordas menos definidas em relação às demais composições. Essa evolução indica uma clara mudança na cinética de crescimento dos grãos, influenciada pela inserção de defeitos. Em quantidades moderadas, a introdução de defeitos pontuais, como vacâncias de oxigênio, pode facilitar a difusão atômica e favorecer o crescimento dos grãos, contudo, em concentrações excessivas, tais defeitos podem comprometer a estabilidade microestrutural devido à diferença de concentração entre as bordas e o interior dos grãos [30, 31].

Tabela 3: Espessuras média dos grãos e composição química do sistema  $\text{Ba}_x\text{BFT4}$   $x=0\%,0,6\%, 3,0\%$  e  $4\%$ .

<b>x</b>	<b>Espessura (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Bi</b>	<b>Ba</b>	<b>Ti</b>	<b>Fe</b>
<b>0,0%</b>	0,4(1)	54,9	0,0	33,7	11,4
<b>0,6%</b>	0,4(1)	54,0	0,2	34,8	11,0
<b>3,0%</b>	0,42(11)	52,2	1,7	34,5	11,6
<b>4,0%</b>	0,4(1)	52,6	2,3	34,1	11,0

Com o objetivo de investigar as consequências locais da incorporação de bário na rede do BFT4, foi realizado o refinamento de Rietveld para as amostras com  $x=0\%$ ,  $0,6\%$  e  $3,0\%$ . Para a amostra com  $x = 4,0\%$ , no entanto, a presença de uma fase secundária, identificável apenas por dois picos de baixa intensidade, inviabilizou a separação e o refinamento conjunto das fases. Nessa condição, optou-se pela aplicação do método de Le Bail para a extração dos parâmetros de rede da fase majoritária. O perfil dos ajustes obtidos estão representados na Figura 17 para simetria ortorrômbica com grupo espacial  $F2\text{mm}$ . Os coeficientes de confiabilidade obtidos

Figura 16: Micrografias do sistema analisado, obtidas tanto em modo de superfície quanto de fratura, acompanhadas do histograma da distribuição de grãos. Os painéis (a–c) correspondem à amostra com  $x=0,0\%$ , (d–f) a  $x=0,6\%$ , (g–i) a  $x=3,0\%$ , (j–l) a  $x=4,0\%$ .



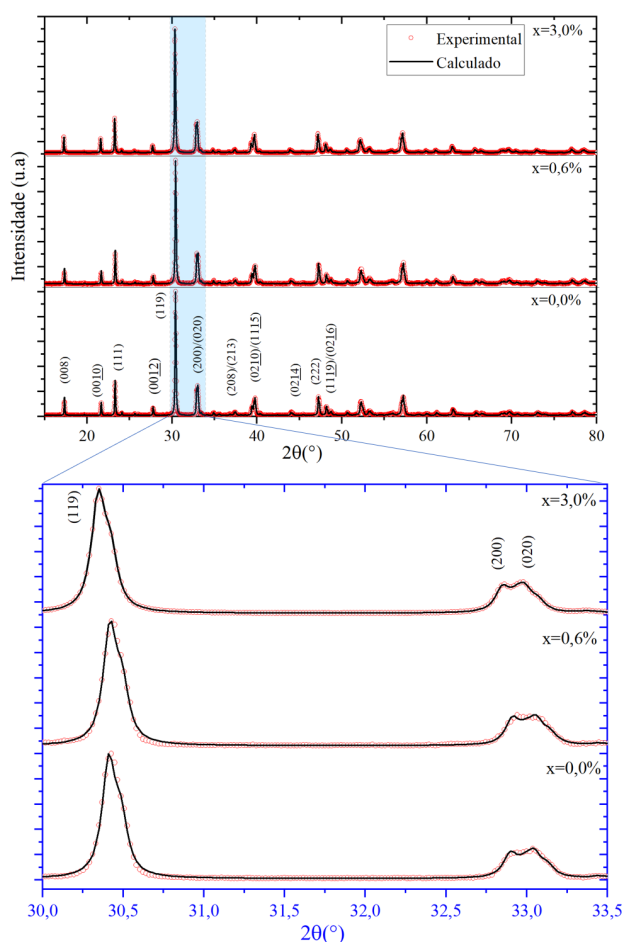
Fonte: Elaboração do Autor.

foram: para  $x=0,0\%$ ,  $\chi^2 = 2,34$ ,  $R_{wp} = 10,2$ ; para  $x=0,6\%$ ,  $\chi^2 = 2,15$ ,  $R_{wp} = 11,62$ .

O segundo painel da Figura 17 destaca os picos (200) e (020), associados à distorção ortorrômbica do sistema. Enquanto em altas temperaturas é bem estabelecido que o sistema BFT4 se apresenta como tetragonal, com grupo espacial  $I4/mmm$ , em temperatura ambiente ainda existem certas discrepâncias. Historicamente, Kubel e Schmid [71] foram os primeiros a propor que o sistema BFT4 se apresentava como ortorrômbico, pertencente ao grupo espacial  $Fmm2$  (correspondente ao  $F2mm$  na representação mais convencional das estruturas em camadas). Em termos de decomposição modal, esse grupo é caracterizado pelo modo polar  $\Gamma_5^{-1}$ , permitindo o deslocamento relativo dos átomos no plano  $ab$ , principal responsável pela presença do momento de dipolo elétrico espontâneo no sistema [72]. Contudo, posteriormente, vários pesquisadores relataram, via difração com radiação síncrotron e nêutrons, que o grupo real seria  $A2_1am$ , de menor simetria, associado às decomposições modais  $\Gamma_5^{-1}$ ,  $X_3^-$  e  $X_2^+$ , as duas últimas relacionadas

ao tilt dos octaedros de oxigênio ao longo da direção [010] e à rotação ao longo da direção [001] [17].

Figura 17: (a) Perfis de ajustes obtidos para as amostras  $x=0\%$ ,  $0,6\%$  e  $3,0\%$ . (b) Ampliação da região contendo os picos associados à distorção ortorrômbica.



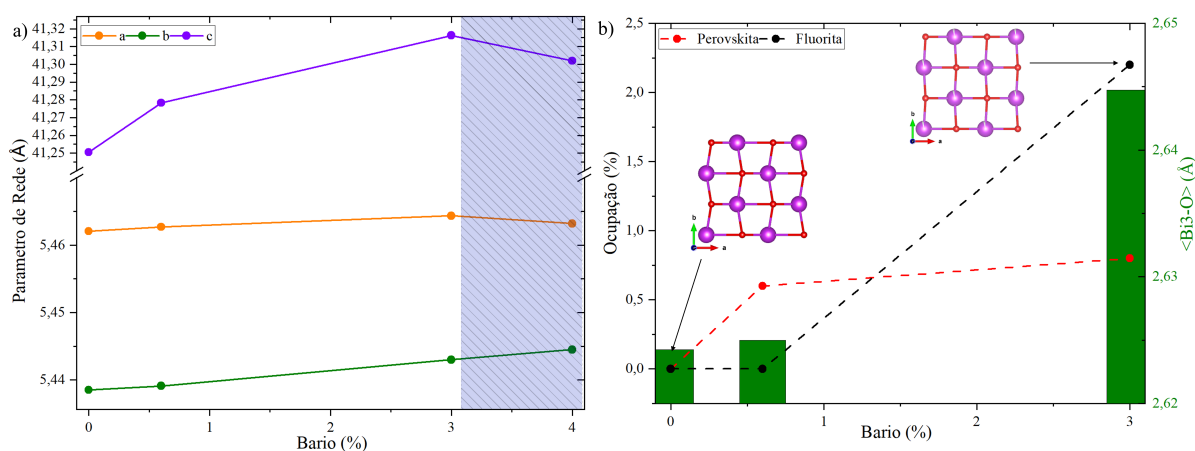
Fonte: Elaboração do Autor.

Entretanto, devido ao baixo coeficiente de espalhamento do oxigênio, medidas convencionais de DRX com radiação  $\text{CuK}\alpha$ , como as aqui apresentadas, não são sensíveis o suficiente para revelar os picos satélites associados aos modos de distorção  $X_3^-$  e  $X_2^+$ , estes diretamente ligados com a dinâmica dos octaedros de oxigênio. Diante disso, adotou-se o grupo de simetria ortorrômbico  $F2mm$  nas análises estruturais subsequentes como aproximação pragmática. Vale ressaltar que as análises subsequentes quanto às distorções e à ocupação nos sítios do Bi da estrutura permanecem válidas mesmo nessa condição de simetria reduzida. Isso porque a diferenciação entre os sítios perovskita e fluorita se mantém estruturalmente definida no modelo adotado, permitindo que o refinamento por Rietveld identifique, com boa robustez, tendências relativas de incorporação preferencial do  $\text{Ba}^{+2}$ . Embora a menor simetria limite a descrição completa de certos modos de distorção e deslocamentos atômicos sutis, a sensibilidade do DRX

aos elementos de alto número atômico — como Bi e Ba — assegura que as variações de ocupação iônica sejam detectáveis com precisão adequada.

A evolução dos parâmetros de rede pode ser observada na Figura 18, painel (a). Os valores obtidos estão em concordância com aqueles reportados para estruturas de quatro camadas. Nota-se a expansão dos parâmetros de rede até 3% de concentração de bário, atribuída à diferença de raio iônico entre Ba e Bi, o que indica a incorporação do bário à estrutura, em conformidade com a lei de Vegard. No entanto, a retração observada para 4,0% sugere que o limite de solubilidade foi atingido, compatível com a segregação do dopante em uma fase secundária.

Figura 18: (a) Evolução dos parâmetros de rede para todas as composições, obtidos via refinamento, com as incertezas na ordem do ponto. (b) Evolução da ocupação dos íons de  $Ba^{+2}$ .



Fonte: Elaboração do Autor.

Os parâmetros de ocupação do bário estão representados na Figura 18, painel (b). Para a amostra com 0,6%, observa-se incorporação exclusivamente na camada perovskita. Já na concentração de 3,0%, ocorre um leve incremento nesse sítio, acompanhado por uma ocupação predominante na camada fluorita. Esse comportamento está em consonância com o aumento de 0,8% no comprimento médio das ligações entre os átomos de bismuto localizados nessa camada (Bi3) e os oxigênios adjacentes, como evidenciado tanto pelo gráfico de barras quanto pela representação do plano  $ab$  da camada fluorita.

Como discutido na sessão 2.2, a inserção de bário na camada fluorita pode indicar uma tentativa do sistema de reduzir o *mismatching* entre as camadas, como resultado, estima-se que parâmetro de rede  $a$  do bloco fluorita aumente para 3,83 Å, em contraste com o valor de 3,80 Å observado na amostra não dopada, em uma tentativa de se equalizar com a perovskita. No entanto, taxas elevadas de desordem catiônica como essas não são geralmente reportadas em estruturas com substituições isovalentes. Dentre as substituições que promovem maior desordem catiônica estão as de Ca, Sr e Ba, sendo o bário o mais extremo, chegando a distribuições praticamente equimolares entre os sítios [27, 28, 73].

Para substituições aliovalentes, entretanto, deve-se considerar adicionalmente a formação de vacâncias de oxigênio, necessárias para compensar a diferença de carga introduzida.

Embora muitas evidências apontem que, independentemente da estrutura cristalina, defeitos tendem a surgir em pares espacialmente próximos como forma de manter a neutralidade de carga local [12], essa tendência tem sido particularmente bem documentada em simulações computacionais de estruturas perovskitas. Nesses sistemas, observa-se que a energia de formação de vacâncias de oxigênio é minimizada quando estas se localizam nas vizinhanças dos íons dopantes [74, 75]. Apesar de essa configuração ainda não ter sido extensivamente confirmada em estruturas do tipo Aurivillius, o argumento eletrostático continua válido: a formação de um potencial atrativo entre a vacância ionizada (com carga efetiva de  $+1e$  ou  $+2e$ ) e o dopante aliovalente (para o caso do bário, com carga efetiva negativa  $-e$ ) favorece a estabilização energética local dessas vacâncias quando posicionadas nas proximidades do dopante.

Além disso, simulações para fases Aurivillius indicam que os sítios de oxigênio na camada fluorita apresentam as menores energias de ionização em comparação com os demais sítios estruturais disponíveis. Essa tendência foi observada em estruturas contendo diferentes números de camadas perovskitas, 2, 3, 4 e 5, sugerindo que a camada fluorita atua como um reservatório preferencial para vacâncias em composições dopadas [76, 77]. Estes resultados estão de acordo com observações experimentais de Jovalekic *et.al* via medidas de XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*)[78]. Dessa forma, considerando a interação eletrostática entre dopante e defeito, aliada à predominância de vacâncias de oxigênio na camada fluorita, torna-se plausível a incorporação dos íons de bário nessa região ou em suas proximidades. Isso sugere que, em níveis mais elevados de dopagem, a preferência do bário pela camada fluorita está associada não apenas à mitigação do *mismatching* entre as camadas, mas também a uma maior estabilidade energética vinculada à formação de defeitos nessa região.

Na Figura 19, painel (a), está representada a polarização espontânea, calculada como a soma dos momentos de dipolo individuais induzidos por cada deslocamento iônico, de acordo com a relação:

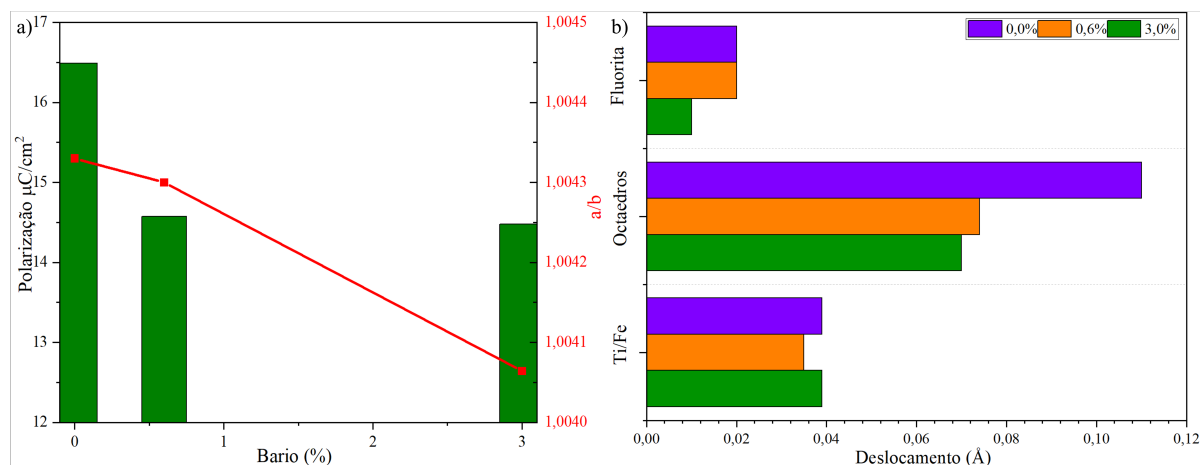
$$P_s = \frac{1}{V} \sum_i m_i \Delta x_i Q_i \quad (15)$$

onde  $V$  é o volume da cela unitária,  $m_i$  é multiplicidade do  $i$ -ésimo íon analisado,  $\Delta x$  representa a diferença entre a posição deste íon na fase ferroelétrica e paraelétrica, e  $Q_i$  a carga efetiva correspondente. Em estruturas de Aurivillius com número par de camadas, a polarização é prevista no plano  $ab$  uma vez que estas apresentam um plano de espelho que atravessa seu centro [14].

Como representado na Figura 19, os valores obtidos para a polarização espontânea no sistema não dopado foram de  $16,5 \mu\text{C}/\text{cm}^3$ , com uma diferença percentual inferior a 5% em relação aos valores reportados na literatura [17]. Observa-se ainda que a inserção de bário leva a uma queda na polarização espontânea para a amostra com 0,6% de dopagem, enquanto esta se mantém aproximadamente constante para a amostra com 3%, mesmo com a redução da distorção ortorrômbica  $a/b$ , conforme destacado em vermelho. Na Figura 19, painel (b), estão

representados os deslocamentos médios, em relação à fase paraelétrica, dos oxigênios da camada fluorita, dos oxigênios pertencentes aos octaedros e dos íons Ti/Fe localizados no sítio B da unidade perovskita. Nota-se que a maior contribuição para a polarização provém dos octaedros, sendo este deslocamento majoritário correlacionado a interação com o íon assimétrico Bi [18].

Figura 19: (a) Em verde, evolução da polarização espontânea calculada a partir da Equação 15; em vermelho, a razão entre os parâmetros de rede  $a$  e  $b$ . (b) Deslocamento médio dos íons na camada fluorita, dos octaedros de oxigênio e dos cátions Ti/Fe, em relação às suas posições na fase paraelétrica.



Fonte: Elaboração do Autor.

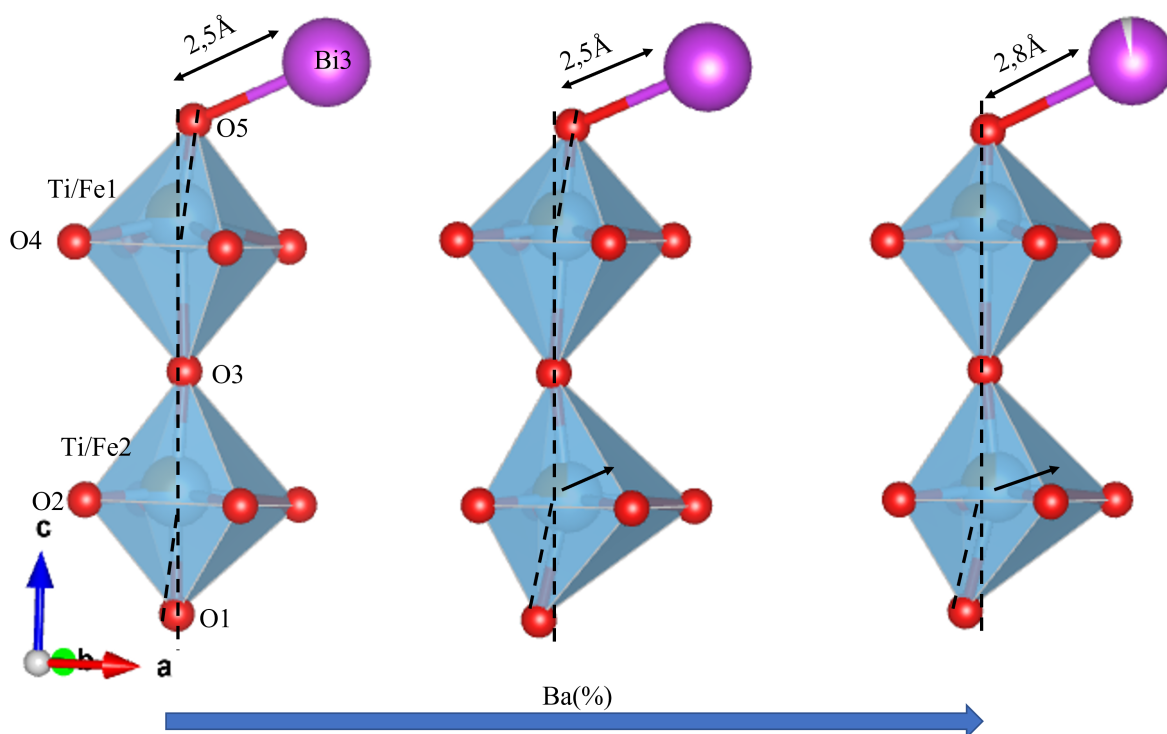
Com a substituição parcial por bário, observa-se uma redução de 33% no deslocamento médio dos oxigênios do octaedro para a amostra com 0,6% de dopagem e de 36% para a com 3%, em relação ao sistema puro, calculadas a partir dos valores apresentados na Figura 19 (b). Essa redução pode ser atribuída a dois fatores: (i) o caráter simétrico do bário em comparação ao bismuto que apresenta configuração *lone pair*; e (ii) o maior raio iônico, que modifica o fator de empacotamento restringindo o grau de liberdade de eventuais distorções. Adicionalmente, a queda não linear desta contribuição com acréscimo de bário está em consonância com a ocupação do bismuto no sítio da fluorita.

Apesar disso, a manutenção da polarização espontânea total nas amostras dopadas está fortemente associada ao deslocamento dos íons Ti/Fe<sub>2</sub> localizados nos octaedros centrais da estrutura. Diferentemente dos octaedros adjacentes à camada fluorita que, por sua ligação direta com essa camada, apresentam menor grau de deslocamento, os octaedros centrais possuem maior liberdade para distorcer. Essa diferença de deslocamento entre camadas gera um comportamento análogo a um cisalhamento estrutural, como descrito por Newnham e Wolfe, evidenciado na Figura 20 pelo desalinhamento dos átomos O5 e O1 ao longo do eixo  $c$  [14]. Os valores numéricos correspondentes ao comprimento das ligações observados estão detalhados no Apêndice A.

Com o aumento da concentração de Ba na fase fluorita, observa-se a redução significativa na distorção dos octaedros, especialmente nos adjacentes à camada fluorita. Isso é claramente visível pela aproximação de O5 em relação ao eixo  $c$ , refletindo uma ligação mais simétrica com Ti/Fe1 — que também passa a exibir menor deslocamento. Para acomodar essa nova configuração,

os octaedros centrais ajustam suas ligações no plano  $ab$ , encurtando distâncias e promovendo o deslocamento de Ti/Fe2 para fora do centro da unidade octaédrica, reforçando a polarização espontânea. Enquanto no sistema com 0,6% de dopagem a média dos deslocamentos entre Ti/Fe1 e Ti/Fe2 é minimizada, como indicado na Figura 20, para 3,0% devido o deslocamento de Ti/Fe2, a contribuição média dos íons B se equipara ao sistema não dopado, estabilizando a polarização espontânea.

Figura 20: Representação esquemática do desalinhamento estrutural ao longo do eixo  $c$ , indicando os deslocamentos fora de fase entre octaedros. Note-se a redução da distorção dos octaedros ligados à camada fluorita e o deslocamento crescente de Ti/Fe2, consistente com a manutenção da polarização.



Fonte: Elaboração do Autor.

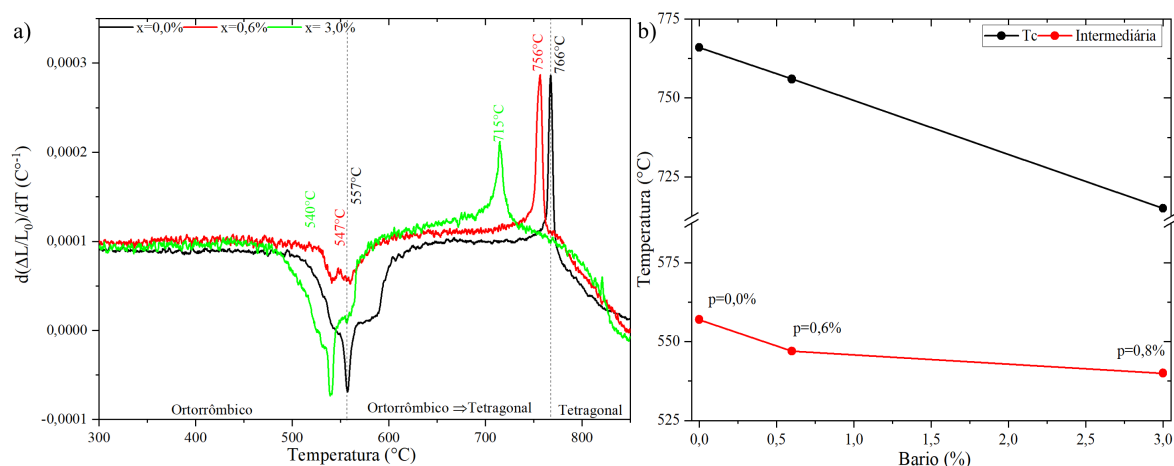
### 4.3 Mudanças Estruturais com Temperatura

Os resultados da análise dilatométrica estão apresentados na Figura 21 (a), com os coeficientes de dilatação térmica definidos na Seção 3.2, para as amostras contendo 0; 0,6 e 3% de Ba. Duas regiões de anomalia térmica são identificadas: uma em alta temperatura, próxima a 750°C, e outra em uma faixa intermediária, em torno de 550°C. Essa última, até onde se tem registro, é aqui caracterizada por dilatométrica volumétrica pela primeira vez. A anomalia em 750°C está na faixa que se tem atribuído, na literatura, à transição tetragonal (paraelétrica) → ortorrômbica (ferroelétrica) [79–81].

Em contraste, a natureza da anomalia intermediária permanece indefinida e tem sido alvo de considerável debate. Enquanto Macquart *et al.* [79], com base na teoria de grupos,

argumentam que uma transição direta do grupo espacial ortorrômbico  $A2_1am$  para o tetragonal  $I4/mmm$  deve, necessariamente, ser de primeira ordem, transições contínuas — ou seja, de segunda ordem — exigiriam obrigatoriamente a presença de uma fase ortorrômbica intermediária, seguindo sequências do tipo  $A2_1am \rightarrow Amam$  (apolar)  $\rightarrow I4/mmm$  ou  $A2_1am \rightarrow F2mm$  (polar)  $\rightarrow I4/mmm$ .

Figura 21: (a) Coeficiente de dilatação em função da temperatura para amostras com diferentes concentrações de bário. (b) Evolução das temperaturas características com a concentração de Ba: temperatura de transição ferroelétrica ( $T_c$ ) e temperatura intermediária onde  $p$  representa os índices de ocupação de Ba na camada perovskita.



Fonte: Elaboração do Autor.

Contudo, diversos estudos experimentais que investigam a evolução estrutural com a temperatura no sistema  $Bi_5Ti_3FeO_{15}$  [80, 81], bem como em compostos isoestruturais da família  $ABi_4Ti_4O_{15}$  ( $A = Ba, Ca$ ) [27, 36, 63], indicam a ocorrência de transições contínuas mesmo quando todos os grupos espaciais envolvidos permanecem atribuídos ao grupo  $A2_1am$ . Nessas análises, não há evidência convincente da estabilização de fases intermediárias com simetria  $Amam$  ou  $F2mm$ , sugerindo que as distorções estruturais envolvidas são sutis e não suficientes para promover uma mudança de grupo espacial detectável pelas técnicas utilizadas.

Entretanto, Krzhizhanovskaya *et al.* [80] e Kennedy *et al.* [27] relatam a existência de uma região intermediária marcada por coeficientes de expansão térmica distintos, com um ponto de inflexão recorrente próximo a 550  $^{\circ}C$ . Em apoio a essa observação, Snedden *et al.* [63] identificaram que os comprimentos de ligação entre as camadas fluorita e perovskita exibem taxas de variação anômalas, diferentes das demais ligações estruturais, apresentando uma descontinuidade térmica clara dentro da mesma faixa de temperatura. Esses indícios são consistentes com os resultados de Jiang *et al.* [82], que, por meio de espectroscopia Raman, observaram modificações nos modos vibracionais relacionados à torção dos octaedros  $Ti/FeO_6$ , bem como nos modos associados às ligações  $Bi-O$ , tanto nas camadas fluorita quanto nas camadas perovskita.

Desse modo, a região intermediária observada na Figura 21(a) pode ser interpretada

como uma zona de transição associada à reorganização das conectividades locais, isto é, uma transição isoestrutural envolvendo alterações nos ângulos de ligação, aproximando-os do observado na fase paraelétrica, sem, contudo, implicar em uma mudança no grupo espacial, conforme já sugerido na literatura. Essa hipótese é reforçada pelo fato de que essa região apresenta coeficiente de dilatação térmica negativo nas amostras com 0% e 3% de dopagem. Coeficientes de expansão negativos são comumente associados a modos vibracionais transversais, os quais afetam predominantemente os ângulos de ligação, sem alterar significativamente os comprimentos das ligações [83].

Ao analisarmos a Figura 21(b), nota-se que as temperaturas de transição respondem de maneira distinta ao aumento da concentração de bário. A temperatura de transição ferroelétrica diminui de forma aproximadamente linear, em correlação direta com a redução da distorção ortorrômbica observada na Figura 19(a). Em contraste, a incorporação seletiva de bário nas camadas perovskita parece exercer influência direta sobre a transição intermediária, que se revela particularmente sensível às distorções locais nessa região. Essa tendência é evidenciada pela resposta não linear da anomalia intermediária, indicando que seu comportamento possivelmente acompanha de forma marcada o grau de ocupação do bloco perovskita.

Nesse contexto, a crescente desordem catiônica entre as camadas perovskita e fluorita pode atuar como um fator de amortecimento da transição intermediária. Essa hipótese é especialmente compatível com o comportamento observado na amostra contendo 0,6% de bário: embora a anomalia intermediária ainda esteja presente, sua intensidade é substancialmente menor em relação às composições de 0% e 3%. Esse resultado sugere que, nesse regime de dopagem, o *strain* local intensificado antes do início efetivo da desordem catiônica atua como um mecanismo de ancoragem, inibindo parcialmente a resposta estrutural associada à transição intermediária.

Apesar dessas hipóteses serem consistentes com os dados experimentais obtidos, estudos complementares, como espectroscopia vibracional ou análise de refinamentos a temperatura variável com radiação não comercial são necessários.

## 4.4 Dinâmicas de Condução e Relaxação no Sistema Ba:BFT4

### 4.4.1 Defeitos extrínsecos

Antes de explorar a modulação das propriedades elétricas induzidas por vacâncias de oxigênio formadas por processos intrínsecos, como definido na seção 3, é fundamental compreender o papel dos fatores extrínsecos na resposta dielétrica do sistema. Essa abordagem permite delinear um panorama mais completo da estrutura de defeitos do BFT4. Para isso, serão investigadas as influências da temperatura de síntese (950°C, 975°C e 1050°C) e da microestrutura nas propriedades dielétricas e nos mecanismos de condução. O intervalo de análise térmica, de 100°C a 500°C durante o ciclo de resfriamento, foi escolhido com base na faixa em que os processos de relaxação se manifestam na janela de frequência de 100Hz a 10MHz.

As Figuras 22(a)-(c) apresentam as funções de resposta elétrica analisadas para todas as amostras; aqui destacamos aquelas relacionadas à amostra sinterizada a 975°C, avaliadas nas temperaturas de 100°C, 300°C e 500°C. As propriedades investigadas incluem a permissividade dielétrica real ( $\epsilon'$ ) e imaginária ( $\epsilon''$ ), impedância imaginária ( $Z''$ ), módulo elétrico imaginário ( $M''$ ) e a condutividade AC ( $\sigma_{AC}$ ). Examinando a dependência de frequência dessas funções, três regiões distintas são observadas para todas as amostras: (i) uma forte dispersão dielétrica em baixas frequências, (ii) regiões de relaxação intermediárias e (iii) uma região de platô em  $\epsilon''$  localizada em altas frequências, conhecida como Perda Quase Constante (NCL), predominante em temperaturas abaixo de 300 °C.

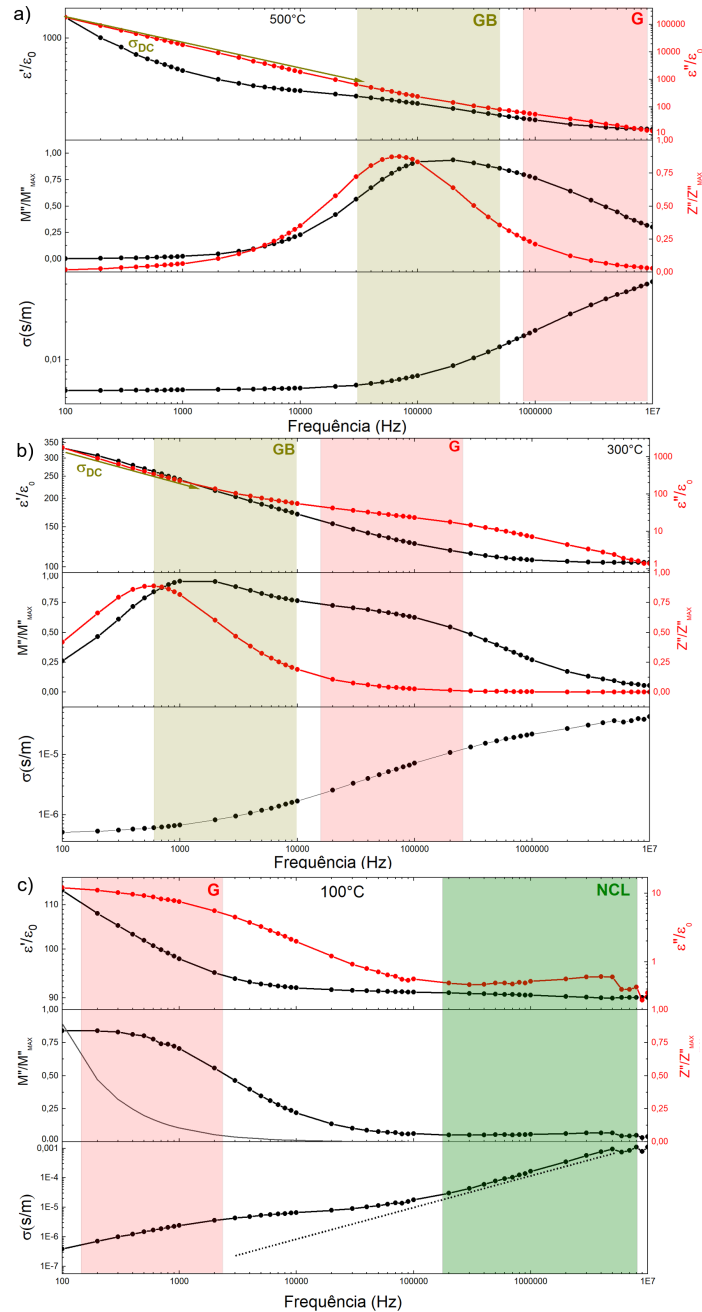
A região (iii) reflete-se como uma reta com inclinação  $n = 1$  no gráfico log-log da condutividade AC, de acordo com a relação  $\sigma_{CA} = \omega\epsilon''$ . Tal comportamento é amplamente relatado em condutores iônicos, tanto cristalinos quanto vítreos [50, 84]. Embora sua origem não seja única, variando conforme o mecanismo de condução dominante, seja ele iônico ou eletrônico, com ou sem assistência da rede [84], é interpretado como uma manifestação intrínseca da condução por saltos.

Em frequências suficientemente altas ou a baixas temperaturas, o sistema entra em um regime no qual o movimento dos portadores de carga se torna altamente localizado, com os saltos limitados a vizinhos imediatos. Nesse cenário, ainda que a frequência dos saltos aumente, o custo energético associado à reorganização do meio se torna praticamente independente da frequência. Isso se deve ao fato de que os portadores já se encontram confinados em domínios restritos além dos quais não é possível reduzir ainda mais a extensão da localização [50].

A região de baixa frequência (i) apresenta alta dispersão dielétrica, acompanhada por um processo de relaxação evidente a temperaturas superiores a 100°C, marcado pelo pico característico em  $M''$ . À medida que a temperatura aumenta, esse pico se desloca para frequências intermediárias, comportamento que será analisado com mais profundidade adiante. Como ilustrado na Figura 3(b)-(c), essa região é também acompanhada por uma condutividade AC praticamente constante com a frequência,  $\sigma(\omega) \approx \sigma(0)$ . Tal comportamento é amplamente descrito na literatura como *Low-Frequency Dispersion* (LFD) ou regime quase-DC (QDC), típico de condutores iônicos, semicondutores amorfos e cerâmicas com mecanismos de condução baseados em saltos [52, 85, 86].

Apesar da semelhança com um regime DC, esse comportamento não deve ser confundido com uma condução contínua no tempo. Conforme enfatizado por Jonscher [87], o regime QDC caracteriza-se por um transporte frustrado, no qual os portadores de carga permanecem confinados em trajetórias locais mesoscópicas, resultando em um acúmulo reversível de carga. A condutividade aparenta ser constante, mas há armazenamento parcial de energia no material, evidenciado pela elevação de  $\epsilon'(\omega)$  em baixas frequências, algo que não ocorre em um regime DC real, no qual  $\epsilon'(\omega)$  tende à saturação. Essa diferença crucial revela que, embora o sistema responda a campos alternados de baixa frequência, os portadores não formam caminhos de condução contínuos através da amostra.

Figura 22: Representação da evolução do comportamento dielétrico em função da frequência para a amostra sinterizada a 975 °C nas temperaturas de (a) 500°C, (b) 300°C e (c) 100°C. As faixas verdes indicam o regime NCL, a faixa vermelha indica o processo de relaxação associado ao grão e a faixa dourada associada ao contorno de grão.



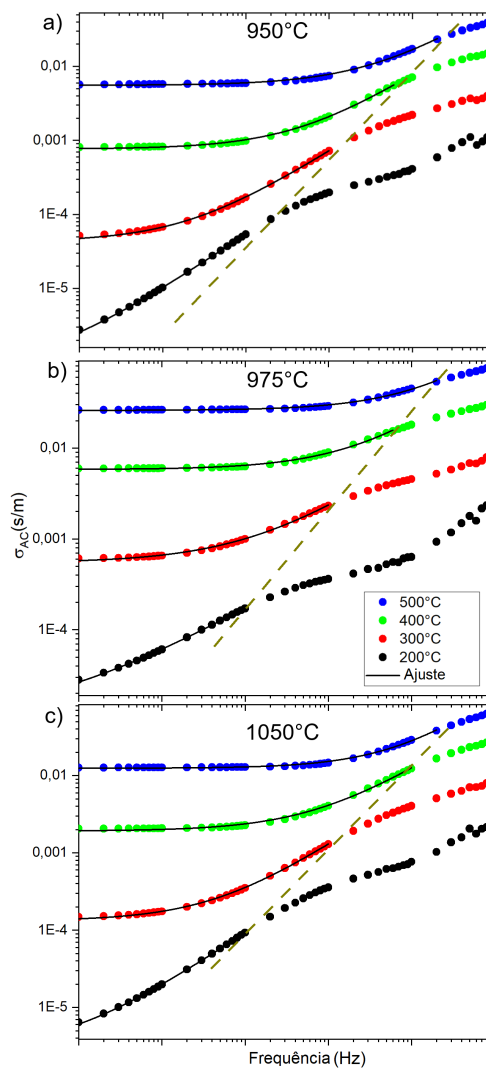
Fonte: Elaboração do Autor.

Com o aumento da temperatura, esse comportamento se desloca para frequências maiores, em concordância com a teoria percolativa de Dyre [88]. Devido à distribuição de barreiras de energia em materiais desordenados, os portadores acessam apenas uma fração das trajetórias possíveis a cada ciclo de campo. A condução efetiva é, portanto, limitada aos caminhos com menor barreira energética, dentro da janela temporal definida pela frequência aplicada. O

aumento da energia térmica  $K_B T$  amplia o número de trajetórias acessíveis, permitindo que, mesmo sob frequências maiores, os portadores transitem por redes mais extensas e conectadas. Isso desloca o limiar do regime QDC para frequências mais altas, como mostrado na Figura 22.

Nas regiões de frequência intermediária (ii), destacadas pelas bandas vermelha e dourada na Figura 22, dois processos distintos de relaxação são observados, evidenciados pela sobreposição de dois picos nas curvas  $M''$ , enquanto apenas um pico é identificado nas curvas  $Z''$ . Esse comportamento sugere que os processos de relaxação estão associados a elementos distintos da microestrutura do BFT4, conforme discutido na seção 3.2.1. O formalismo de impedância destaca predominantemente processos resistivos associados a contornos de grão, devido à sua maior resistência elétrica [89]. Por outro lado, o formalismo de módulo elétrico, definido como  $M^* = 1/\epsilon^*$ , destaca processos menos capacitivos e, portanto, é capaz de capturar contribuições tanto dos grãos quanto dos contornos de grão [89].

Figura 23: Evolução da condutividade AC, juntamente com o ajuste à lei de Jonscher, para amostras sinterizadas a (a) 950°C, (b) 975°C e (c) 1050°C.



Fonte: Elaboração do Autor.

A Figura 23 (a–c) apresenta os ajustes dos dados de condutividade AC para as diferentes amostras analisadas, com base na chamada lei de potência de Jonscher [52], descrita na Equação (16). Os ajustes foram realizados na faixa de frequência anterior ao regime NCL, sendo este limite indicado por uma linha tracejada nos gráficos. Embora a extrapolação de  $\sigma_{AC}(\omega)$  para frequências próximas de zero seja comumente empregada para estimar a condutividade DC, conforme discutido anteriormente, esse procedimento não representa uma condução contínua real, mas fornece uma estimativa útil das energias associadas aos processos de deslocamento de longo alcance e aqui, pela convenção utilizada na literatura, será retratada como  $\sigma_{DC}$ . Os expoentes  $n$ , extraídos a partir dos ajustes em diferentes temperaturas, apresentaram variações de 0,5 a 0,4 para a amostra sinterizada a 950°C, e de 0,7 a 0,6 para as amostras sinterizadas a 975°C e 1050°C.

$$\sigma(\omega) = \sigma(0) + A\omega^n \quad (16)$$

Conforme ilustrado na Figura 22, região (ii), os picos de relaxação deslocam-se para regiões de alta frequência com o aumento da temperatura, devido o seu caráter termicamente ativado, discutido na seção 3.2.1. Para investigar os processos que dão origem, as frequências máximas dos picos observados nas curvas  $M''$  e  $Z''$  foram ajustadas usando a equação de Arrhenius:

$$f_{MAX}(T) = f_0 \exp\left(-\frac{E_a}{K_b T}\right) \quad (17)$$

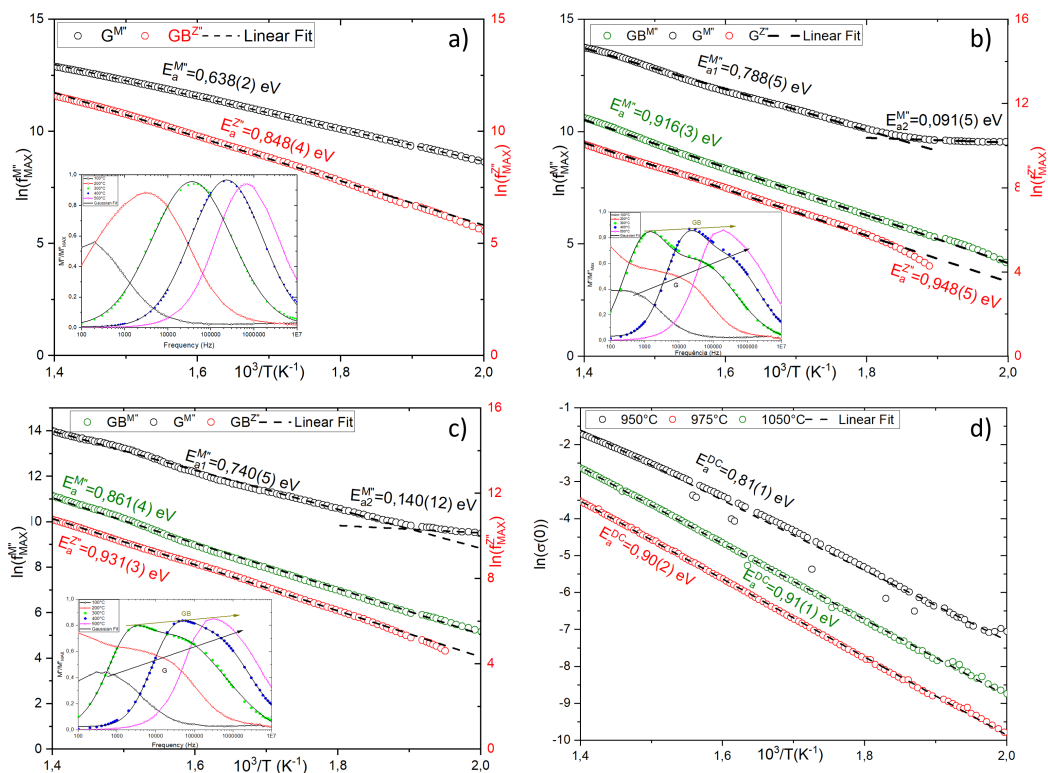
onde  $f_0$  é o fator pré-exponencial,  $E_a$  é a energia de ativação associada ao processo investigado e  $K_B$  é a constante de Boltzmann, as faixas de validade dos ajustes lineares foram escolhidas de acordo com o melhor  $\chi^2$ . Os picos foram extraídos por ajuste utilizando funções gaussianas, conforme mostrado na Figura 24(a)–(c). Com exceção da amostra sinterizada a 950°C, foi possível deconvoluir a função  $M''$  em dois picos distintos; o colapso observado nessa amostra específica pode ser atribuído à sua microestrutura. Embora sua densidade ainda não esteja completamente otimizada, como discutido anteriormente, a amostra apresenta uma microestrutura livre de microporos evidentes, o que aumenta a área de contato entre os grãos e favorece o acoplamento entre suas interfaces. Como o módulo elétrico é inversamente proporcional à permissividade, o aumento das contribuições capacitivas nessas regiões dificulta a resolução espectral dos processos de relaxação, suprimindo a separação dos picos em  $M''$ . Esse comportamento é análogo ao observado em interfaces do tipo eletrodo-cerâmica, onde a alta resposta dielétrica em  $\epsilon'$  tende a ser mascarada na representação em  $M''$ , dificultando a distinção entre processos sobrepostos [89].

Os valores de energia de ativação obtidos para o pico de baixa frequência em  $M''$  são semelhantes aos determinados para  $Z''$ , indicando que ambos refletem o mesmo processo de relaxação associado aos contornos de grão. A relação  $E_a^{GB} > E_a^G$  evidencia a maior resistividade dos contornos em comparação ao interior dos grãos, enquanto a proximidade entre  $E_a^{DC}$  e

$E_a^{GB}$  sugere que o regime percolativo de condução é fortemente influenciado pelas barreiras energéticas localizadas na borda de grão, atuando como gargalos estruturais no transporte.

Esses valores estão em consonância com aqueles relatados na literatura para a migração de vacâncias de oxigênio: cerca de 1 eV para  $V_O^{\bullet\bullet}$ , e entre 0,3 e 0,5 eV para  $V_O^\bullet$ , conforme observado em perovskitas e compostos da família Aurivillius [46–48]. A frequência de relaxação de GB, por sua vez, pode ser interpretada como um marco da transição entre regimes de condução distintos, passando do transporte local para condução de longo alcance [47, 88].

Figura 24: Diagrama de Arrhenius para o intervalo de temperatura onde ocorrem os processos de relaxação para amostras sinterizadas a (a) 950°C, (b) 975°C e (c) 1050°C. (d) Ajuste da lei de Arrhenius à condutividade DC, obtido a partir do ajuste à lei de Jonscher.



Fonte: Elaboração do Autor.

Em relação aos processos de relaxação associados a G, observam-se duas regiões distintas nas Figuras 24(b)–(c) para as amostras sinterizadas a 975°C e 1050°C. Na região de temperaturas abaixo de 260°C, as energias de ativação apresentam valores consideravelmente baixos, da ordem de 0,1 eV. Esses valores são compatíveis com aqueles relatados para condução eletrônica NNH, entre estados localizados  $Fe^{+2}$ – $Fe^{+3}$  [90], ou ao longo de defeitos complexos, como  $[Fe^{+3}.e-V_O^{\bullet\bullet}-Fe^{+3}.e]$  ou  $[Ti^{+4}.e-V_O^{\bullet\bullet}-Ti^{+4}.e]$  [91].

Embora o sistema sinterizado a 950°C apresente uma microestrutura distinta, isso não compromete a atribuição da resposta volumétrica ao processo G. A ausência do pico de relaxação associado ao contorno de grão não decorre de um eventual colapso entre  $\omega_G$  e  $\omega_{GB}$ , o que resultaria numa resposta mista e possivelmente mascararia mecanismos de menor energia, como

os observados abaixo de 260°C. Tal colapso, no entanto, ocorre apenas em regimes de saturação de defeitos, tanto no interior dos grãos quanto nas interfaces, como discutido na literatura [53, 54] e observado adiante para o sistema Ba:BFT4. A menor condutividade e a ausência da anomalia refletem, portanto, uma menor concentração de vacâncias de oxigênio e estados de valência mista, em consonância com a dinâmica estrutural discutida na Seção 4.1.2.

Ao comparar as energias de ativação para todas as amostras, observa-se que, com o aumento da temperatura de sinterização, ocorre também um aumento na energia de ativação da condutividade DC, relaxação GB e G (acima de 260 °C). Inicialmente, esse comportamento pode parecer contraditório, considerando o aumento da concentração de vacâncias de oxigênio. Entretanto, resultados semelhantes são relatados na literatura em sistemas que apresentam defeitos complexos. Jeong et al. [92] observaram que, ao incorporar íons aceitadores em BaTiO<sub>3</sub>, a formação de defeitos complexos atua como um mecanismo supressor da condução iônica, aumentando a energia de ativação em processos condutivos em altas temperaturas. Similarmente, Zhou et al. [93], ao investigar sistemas SrTiO<sub>3</sub> dopados com Ce, relataram uma degradação das propriedades isolantes em amostras sinterizadas sob atmosfera oxidante. Este efeito foi atribuído à supressão de vacâncias de oxigênio e à consequente destruição de defeitos complexos do tipo  $[Ti^{+4}.e-V_o^{\bullet\bullet}-Ti^{+4}.e]$ , liberando as vacâncias para participarem do processo de condução iônica.

Portanto, a predominância de mecanismos de condução mais localizados em temperaturas abaixo de 260°C, como observado nas amostras sinterizadas a 975°C e 1050°C, e a supressão da condução iônica em temperaturas mais elevadas, evidenciada pelas maiores energias de ativação associadas aos processos de relaxação nos grãos e nas contornos de grão, em comparação com a amostra sinterizada a 950°C, bem como pela maior energia de ativação da condução DC, são consistentes com a formação de defeitos complexos do tipo  $[Ti^{+4}.e-V_o^{\bullet\bullet}-Ti^{+4}.e]$  ou  $[Fe^{+3}.e-V_o^{\bullet\bullet}-Fe^{+3}.e]$ .

É notável que, apesar da presença desses defeitos complexos, eles não são capazes de responder em fase ao campo externo, como indicado pelos valores de permissividade mais baixos do que aqueles associados à reorientação total de defeitos complexos ( $\epsilon > 10^5$ ) [94].

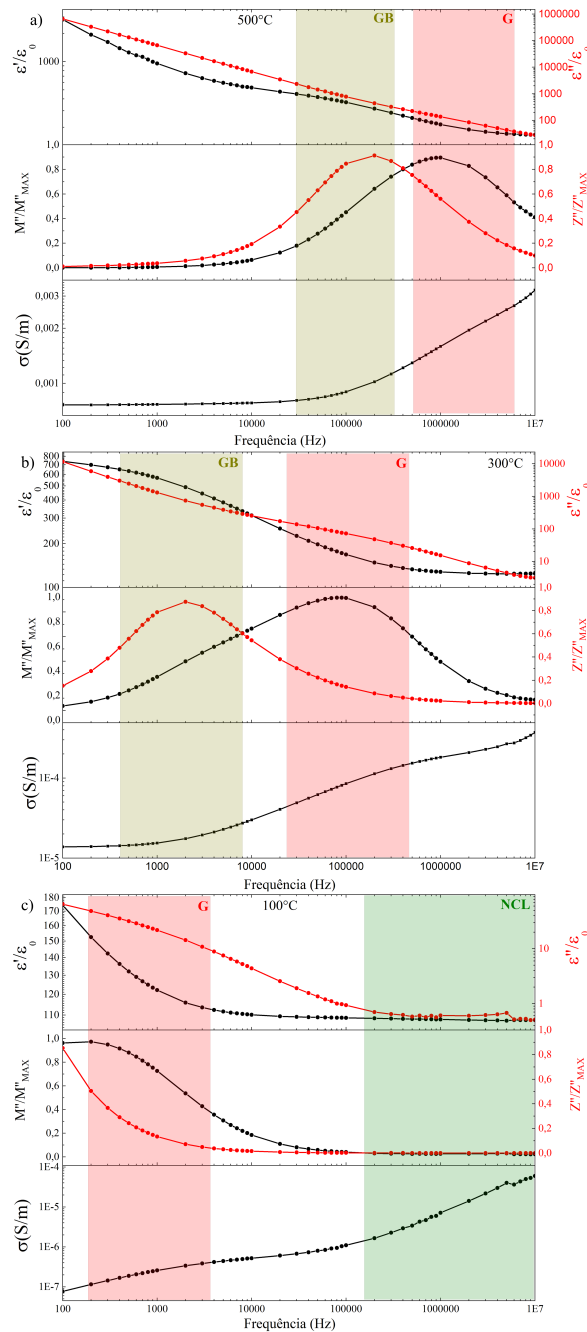
#### 4.4.2 Defeitos Intrínsecos

As Figuras 25 e 26 apresentam as funções de resposta elétrica para as amostras dopadas com 0,6% e 3%, respectivamente, avaliadas nas temperaturas de 100°C, 300°C e 500°C. Observa-se que as três regiões anteriormente discutidas para a amostra não dopada continuam presentes. No entanto, nota-se uma redução gradual na contribuição da borda de grão, que anteriormente se manifestava de forma clara no formalismo do módulo elétrico para a amostra 0%. Para 0,6%, essa resposta já aparece atenuada em  $M''$  embora ainda seja bem definida em  $Z''$ . Já para 3% e 4%, em ambos os formalismos, os picos colapsam em uma única resposta, sugerindo o desaparecimento da relaxação interfacial como componente distinguível.

Em uma primeira análise, poderia-se atribuir essa diferença a variações microestruturais, como foi observado no sistema sinterizado a 950°C. No entanto, conforme discutido na Seção

4.2, as diferenças nas densidades e morfologias entre as amostras são mínimas, indicando que o fenômeno observado está fortemente relacionado a modificações no comportamento elétrico intrínseco.

Figura 25: Representação da evolução do comportamento dielétrico em função da frequência para a amostra Ba:BFT4  $x=0,6\%$  nas temperaturas de (a) 500 °C, (b) 300 °C e (c) 100 °C. As faixas verdes indicam o regime NCL, a faixa vermelha indica o processo de relaxação associado ao grão e a faixa dourada associada ao contorno de grão.



Fonte: Elaboração do Autor.

Do ponto de vista elétrico, a noção de borda de grão está associada não apenas ao

caráter interfacial, mas também à presença de uma região de depleção de carga, como discutido na Seção 2.2.2. À medida que a concentração de defeitos aumenta, a densidade de cargas fixas na borda de grão é parcialmente compensada, como consequência, sua resistividade converge para valores próximos aos do interior dos grãos. Como consequência, os tempos de relaxação associados às bordas e ao interior dos grãos tornam-se semelhantes, levando ao colapso dos picos correspondentes em  $Z''$  e  $M''$  e à redução na intensidade das respostas. Isso dificulta a distinção entre as contribuições individuais de cada região, sendo a resposta global dominada por G [53, 54].

Assim como apresentado na seção anterior, os picos correspondentes aos processos de relaxação foram ajustados utilizando funções gaussianas, e as energias de ativação foram obtidas a partir do ajuste linear com a Equação 17. Os resultados para as amostras dopadas com concentrações de 0,6% a 4% de Ba podem ser analisados na Figura 27, painéis (a) a (c), enquanto a energia de ativação do processo QDC está representada no painel (d). A comparação geral entre as energias de ativação encontra-se no painel (e).

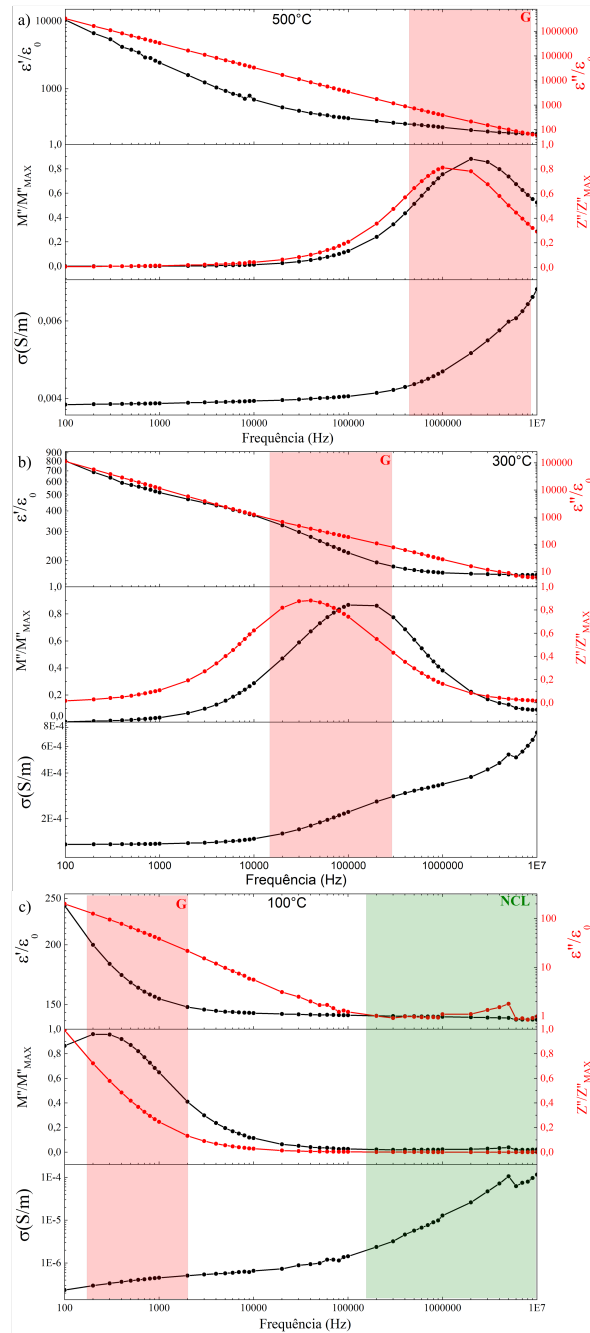
Observa-se que a anomalia em torno de 260°C, claramente presente nas amostras não dopadas, não é visível nas composições com bário. Como essa anomalia está associada a defeitos complexos de baixa energia, e a introdução de bário, a princípio, não deve eliminá-los, sua ausência nas amostras dopadas é provavelmente resultado de um encobrimento causado pela sobreposição dos processos de relaxação do grão e da borda de grão, dificultando a separação entre os diferentes mecanismos.

Adicionalmente, observa-se um aumento da condutividade com a dopagem, conforme mostrado na Figura 27(e), como esperado para sistemas com dopagem aliovalente. As energias de ativação seguem compatíveis com processos de transporte por *hopping* de vacâncias de oxigênio  $V_0^{\bullet\bullet}$  [46–48].

A diminuição da energia de ativação associada ao regime de condução DC, acompanhada da constância da energia de relaxação com o aumento da dopagem de  $Ba^{2+}$ , evidencia a natureza fundamentalmente distinta entre os dois processos. Sob a ótica das barreiras de potencial, ilustrada esquematicamente na Figura 28, a introdução de vacâncias de oxigênio via dopagem com  $Ba^{2+}$  aumenta a densidade de sítios favoráveis ao transporte por *hopping*, facilitando a formação de trajetórias percolativas mais acessíveis, e assim, diminuindo a energia de condução DC [50].

No entanto, a criação desses caminhos energeticamente favoráveis não impacta de forma significativa os processos de relaxação local. Isso ocorre porque a energia de relaxação está associada ao ambiente local, sendo pouco sensível à conectividade global da rede. Sob essa perspectiva, a inserção de  $Ba^{+2}$  promove a formação de vacâncias de oxigênio organizadas de maneira localizada, frequentemente nucleadas na vizinhança direta dos dopantes, dando origem a clusters estáveis de defeitos, como relatado na literatura [74, 75]. Essa organização local leva à saturação da barreira de potencial envolvida nos processos de relaxação, estabelecendo um limite inferior para  $E_R$ , mesmo com o aumento progressivo da dopagem [95].

Figura 26: Representação da evolução do comportamento dielétrico em função da frequência para a amostra Ba:BFT4  $\chi=3,0\%$  nas temperaturas de (a) 500 °C, (b) 300 °C e (c) 200 °C. As faixas verdes indicam o regime NCL, a faixa vermelha indica o processo de relaxação associado ao grão e a faixa dourada associada ao contorno de grão.

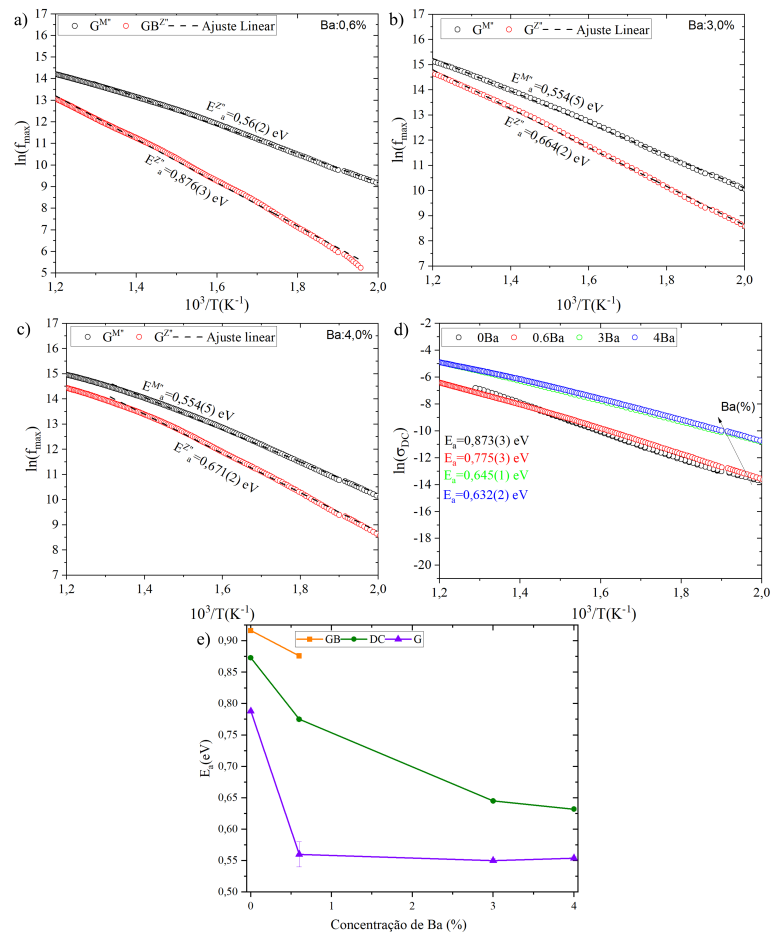


Fonte: Elaboração do Autor.

#### 4.4.3 Efeitos Cinéticos

Até o momento, foram analisadas as respostas dielétricas no domínio da frequência, que são extremamente úteis para identificar processos associados à relaxação e aos mecanismos de condução. No entanto, a análise no domínio da temperatura permite visualizar com facilidade transições de fase, fenômenos críticos ou efeitos de histerese térmica, que tipicamente podem

Figura 27: Ajustes de  $f_{\text{máx}}$  de  $M''$  e  $Z''$  para extrair  $E_a$  das regiões G e GB para (a)  $x=0,0\%$ , (b)  $x=0,6\%$ , (c)  $x=3,0\%$ . (d) Ajustes da condutividade DC. (e) Comparação entre  $E_a$  de grão, borda de grão e condução DC em função da dopagem com  $\text{Ba}^{+2}$ .



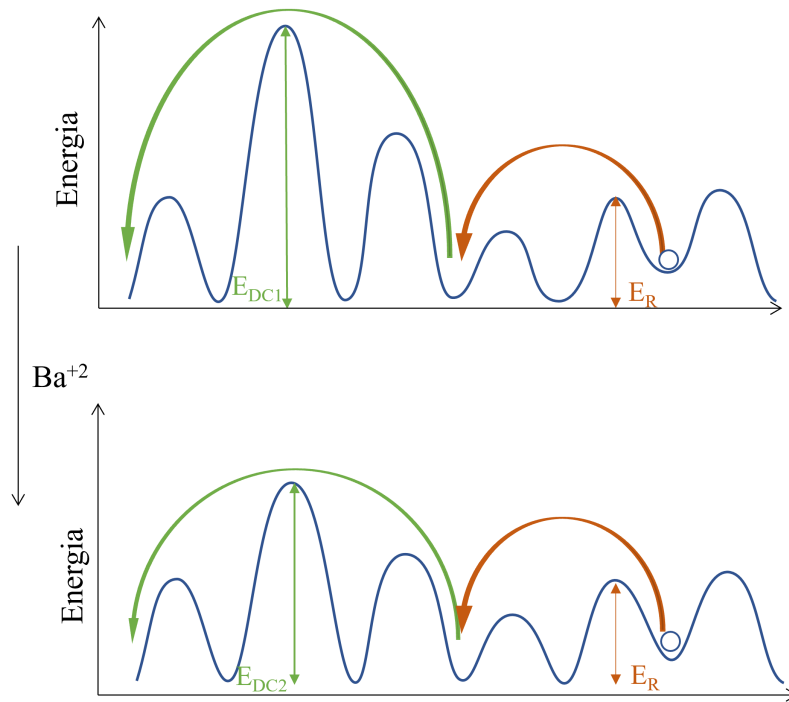
Fonte: Elaboração do Autor.

escapar à caracterização puramente espectral. A Figura 29 mostra a parte real da permissividade dielétrica em função da temperatura para os sistemas: não dopado (a), dopado com 0,6% de bário (b) 3% (c) e 4% (d).

Para as amostras com 3% e 4% de bário, observa-se uma anomalia em altas temperaturas, evidenciada nos *inserts* dos painéis (c) e (d), que se destaca especialmente nas frequências mais altas, onde a contribuição condutiva é reduzida. Nesses regimes, a resposta não se mostra dispersiva, isto é, a anomalia independe da frequência, e revela picos localizados em 684°C e 668°C, respectivamente, ajustados por curvas Lorentzianas. Conforme discutido na Seção 3.4 e relatado na literatura, esses picos são compatíveis com a transição de fase paraelétricas-ferroelétrica [79–81]. Nos sistemas não dopado e 0,6%, essa transição não foi observada dentro do intervalo de temperatura analisado, ocorrendo em temperaturas superiores ao limite do equipamento.

Para o sistema com 4% de bário, cuja razão dos parâmetros de rede  $a/b$  é a menor entre os quatro compostos analisados, observa-se uma menor temperatura de transição estrutural. Essa

Figura 28: Representação esquemática da energia de ativação para condução DC ( $E_{DC}$ ) e relaxação local ( $E_R$ ), antes (acima) e após (abaixo) a dopagem com  $Ba^{+2}$ . A dopagem reduz  $E_{DC}$  ao facilitar caminhos percolativos, mas mantém  $E_R$  praticamente inalterado, indicando a distinção entre os processos de longo e curto alcance.



Fonte: Elaboração do Autor.

redução é consistente com o aumento da simetria estrutural induzida pela dopagem, que torna o sistema menos propenso à distorção ferroelétrica. No entanto, no sistema com 3% de bário, observa-se uma discrepância de cerca de  $30^\circ\text{C}$  entre a temperatura do pico dielétrico ( $684^\circ\text{C}$ ) e a temperatura de transição estrutural obtida por dilatometria ( $715^\circ\text{C}$ ).

Essa defasagem é frequentemente associada à presença de defeitos internos induzidos pela dopagem, os quais introduzem ou modulam campos internos que perturbam a evolução coletiva da polarização do sistema, dificultando o estabelecimento imediato dos domínios ferroelétricos [51, 96]. Formalmente, podemos analisar isso através da formulação de Ginzburg-Landau, onde a energia livre do sistema é expressa como um funcional do parâmetro de ordem  $\eta(\vec{r})$ , nesse caso  $\eta = P$ :

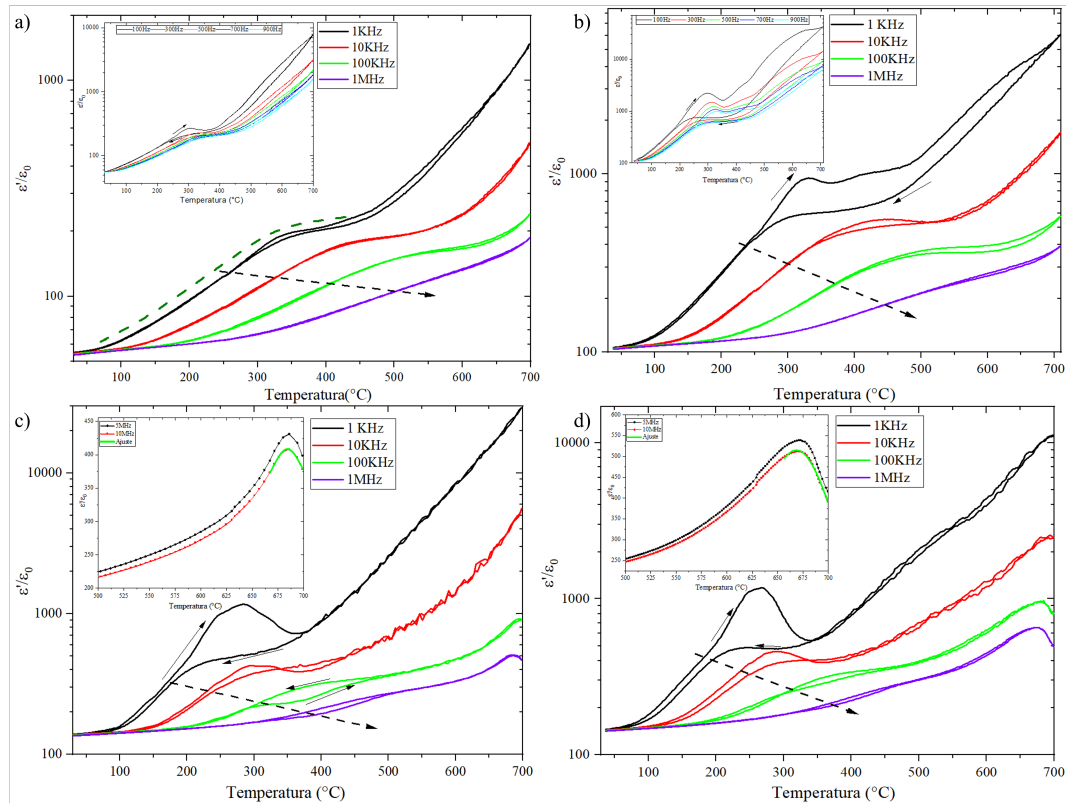
$$\mathcal{F}[\eta] = \int \left[ \alpha(T)\eta^2 + \beta\eta^4 + \gamma(\nabla\eta)^2 \right] .dV \quad (18)$$

onde  $\alpha(T) = a_0(T - T_c)$  é o coeficiente térmico,  $\beta > 0$  garante estabilidade local e o termo  $\gamma(\nabla\eta)^2$  penaliza variações espaciais abruptas de  $\eta$ , favorecendo o crescimento dos domínios ferroelétricos.

A condição de mínimo para esse funcional leva à equação de Euler-Lagrange:

$$\frac{\delta\mathcal{F}}{\delta\eta} = \alpha(T)\eta + 2\beta\eta^3 - \gamma\nabla^2\eta = 0 \quad (19)$$

Figura 29: Curvas de  $\epsilon'/\epsilon_0$  em função da temperatura para frequências entre 1kHz e 1MHz: (a) 0,0%, (b) 0,6%, (c) 3,0% e (d) 4,0% de  $\text{Ba}^{+2}$ . As figuras (a) e (b) destacam a dispersão dielétrica da primeira anomalia com a frequência, enquanto os *inserts* de (c) e (d) ampliam a região da transição ferroelétrica observada em altas temperaturas.



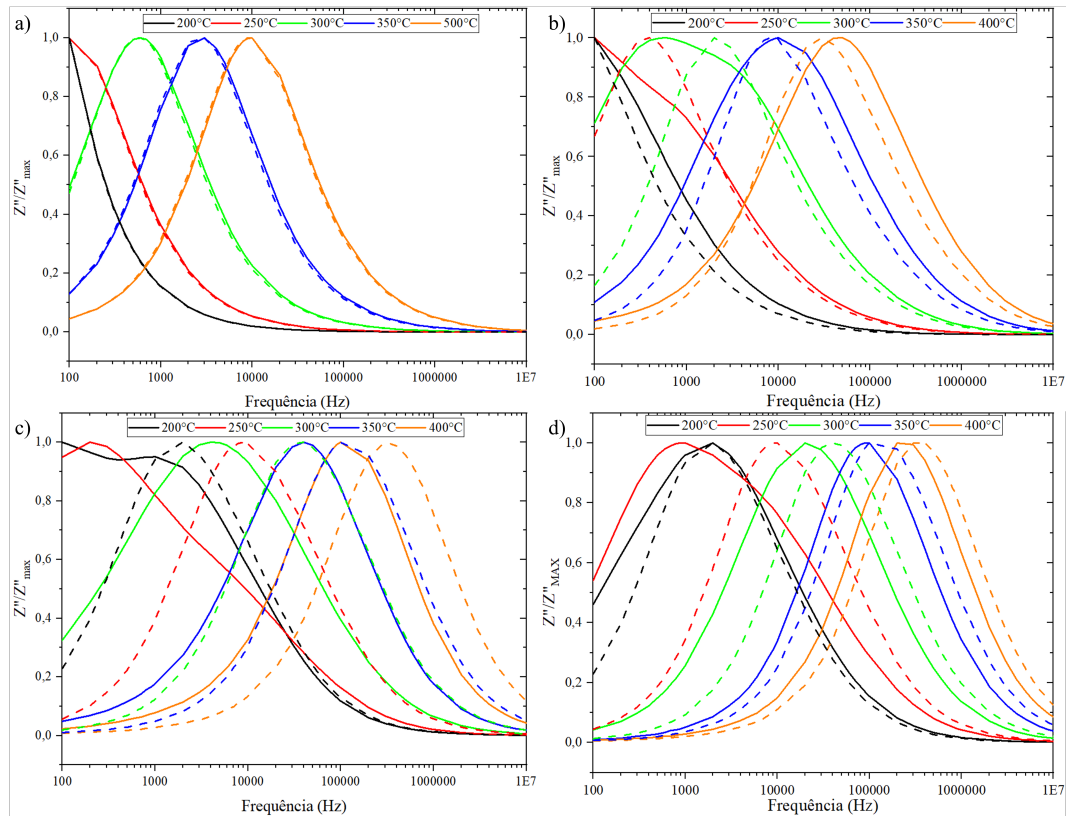
Fonte: Elaboração do Autor.

que governa a distribuição espacial da polarização no cristal. Em um sistema ideal, essa equação é resolvida com condições de contorno, como, por exemplo,  $\eta \rightarrow 0$  nos limites do cristal, contudo, na presença de defeitos, surgem regiões onde o valor de  $\eta$  é localmente ancorado por campos internos, o que equivale a modificar as condições de contorno locais da equação. Como resultado, a solução  $\eta$  precisa se deformar ao redor de regiões com defeitos [97, 98], forçando a formação de regiões polares desconectadas. Embora o termo de  $\gamma(\nabla\eta)^2$  penalize variações abruptas e favoreça o crescimento de domínios, o sistema, na faixa de temperatura entre  $684^\circ\text{C}$  e  $715^\circ\text{C}$ , minimiza sua energia total permanecendo fragmentado, pois o custo de romper a ancoragem imposta pelos defeitos ainda é maior que o ganho energético da formação dos domínios [97, 98].

À medida que a temperatura diminui, o coeficiente  $\alpha(T) = a_0(T - T_c)$  torna-se mais negativo, aprofundando os mínimos do potencial de energia livre e favorecendo estados com  $\eta \neq 0$ . Com isso, o custo energético de manter regiões localmente polarizadas mas desconectadas cresce mais rapidamente do que o custo envolvido na formação de domínios coerentes. Embora a presença de domínios pequenos não implique, por si só, em um deslocamento da temperatura de transição, a formação de pequenas regiões polarizadas ancoradas por defeitos pode estabilizar um regime desordenado por um intervalo de temperatura. Nesse cenário, a transição estrutural

— associada à quebra de simetria — ainda ocorre localmente, mas o pico de permissividade, que depende da coerência global entre regiões polarizadas, é deslocado para temperaturas mais baixas [97, 98].

Figura 30: Evolução da função de perda  $Z''/Z''_{\max}$  com a frequência para temperaturas entre 200°C e 500°C, onde : (a) 0,0%, (b) 0,6%, (c) 3,0% e (d) 4,0% de  $\text{Ba}^{+2}$ . As curvas contínuas correspondem ao ciclo de aquecimento e as tracejadas ao ciclo de resfriamento. A separação dos picos reflete a coexistência de processos de relaxação distintos, associados às regiões de grão e contorno de grão.



Fonte: Elaboração do Autor.

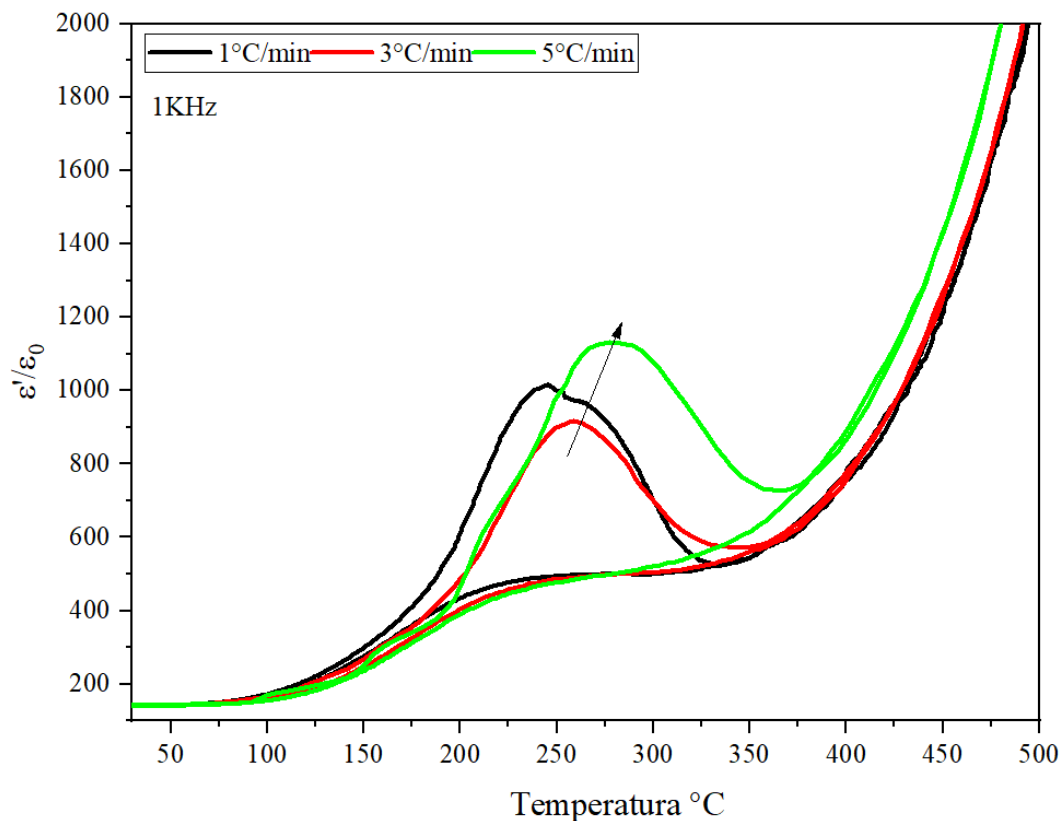
Até o momento, conforme discutido nas seções anteriores, a análise foi restrita ao regime de resfriamento. Essa escolha se justifica porque, nesse percurso térmico, o sistema tende a relaxar mais eficientemente, tanto estrutural quanto termicamente, o que minimiza efeitos cinéticos e evita a estabilização de estados metaestáveis, comuns em aquecimentos rápidos. No entanto, para acessar tais estados, analisou-se também o ciclo de aquecimento, cujos resultados estão apresentados na Figura 29 sinalizados pela seta apontada a direita.

Durante o aquecimento, duas anomalias dielétricas são evidenciadas em torno de 300°C e 500°C, com comportamentos notavelmente distintos daqueles observados no resfriamento. A anomalia de 300°C durante o ciclo de resfriamento, já discutida na sessão 2.2 e verificada na 4.4.2, está associada a processos de relaxação ligados ao grão e à borda de grão, que se manifestam no formalismo da permissividade como uma resposta unificada. Contudo, no ciclo de aquecimento, a resposta apresenta um comportamento distinto. Essa diferença é corroborada

pelos dados de impedância na Figura 30, onde são observados processos de relaxações adicionais e altamente resistivas: a linha contínua representa o aquecimento, e a tracejada, o resfriamento.

Embora não se tenha uma literatura bem estabelecida acerca destas anomalias em sistemas dielétricos, uma das hipóteses para o comportamento observado durante o aquecimento é sua relação com o fenômeno de *charge freeze*, conforme discutido por Wang et al. [99]. Nesse mecanismo, o aumento da temperatura fornece energia térmica suficiente para ativar a mobilidade de vacâncias de oxigênio e outros defeitos estruturais, que passam a se redistribuir dentro do material. Essas redistribuições afetam especialmente as regiões interfaciais, como as bordas de grão. Isso se reflete na emergência de picos adicionais de relaxação na região de baixa frequência da Figura 30, associados a processos altamente resistivos. A cinética desses picos indica que a suposição de densidade constante de defeitos, como postulado na formulação de Mott-Schottky, deixa de ser válida nesse regime.

Figura 31: Curvas de  $\epsilon'/\epsilon_0$  em função da temperatura para a amostra com 3% de  $\text{Ba}^{+2}$  obtidas a 1kHz sob diferentes taxas de aquecimento. Observa-se o deslocamento da anomalia interme diária com a velocidade de varredura.



Fonte: Elaboração do Autor.

Durante o resfriamento, por outro lado, a mobilidade das cargas decai drasticamente, impedindo rearranjos significativos, permanecendo aprisionadas em sítios de baixa energia. É crucial distinguir o fenômeno de *charge freeze* da condução iônica convencional: enquanto esta envolve o transporte contínuo, reversível e em equilíbrio de íons através da rede cristalina,

o *charge freeze* refere-se a uma redistribuição localizada e fora do equilíbrio de cargas. Essa reconfiguração altera a paisagem potencial do sistema, e se manifesta na forma de novos mecanismo de relaxação, como mostrados na Figura 30.

Esse caráter cinético é evidenciado na Figura 31, onde se observa que a intensidade das anomalias dielétricas cresce com o aumento das taxas de aquecimento e resfriamento. Sob essas condições, o tempo disponível para que ocorra a difusão e neutralização de cargas internas é insuficiente, acentuando o aprisionamento.

## 4.5 Propriedades Ferroicas do Sistema Ba:BFT4

### 4.5.1 Ferroeletricidade

Conforme concluído na sessão 4.2, a inserção de Ba<sup>+2</sup> no BFT4 leva à diminuição da polarização espontânea, e, como discutido nas sessões anteriores, a introdução de defeitos. Diante disso, torna-se relevante investigar como essas alterações impactam diretamente as propriedades ferroelétricas do material. As Figuras 32 (a) e (b) apresentam, respectivamente, as curvas de polarização e densidade de corrente em função do campo elétrico. Os dados foram obtidos sob aplicação de campo elétrico de até 140 kV/cm, limite estabelecido pela proximidade com a falha dielétrica do material, e sob frequência de 15 Hz.

Observa-se que, com o aumento da concentração de Ba no sistema, o laço de polarização torna-se mais largo, tendência também refletida nas curvas de densidade de corrente por meio de uma abertura crescente e aumento da inclinação. No entanto, tais características, por si só, pouco revelam sobre a natureza ferroelétrica intrínseca do sistema. Para um material ferroelétrico real, a densidade de corrente total ( $J_{total}$ ) pode ser decomposta em três componentes principais: a corrente associada ao chaveamento dos domínios ( $J_{chaveamento}$ ), à resposta capacitiva linear ( $J_{capacitância}$ ) e à corrente de fuga ( $J_{condutividade}$ ), conforme descrito na Equação 20 [100].

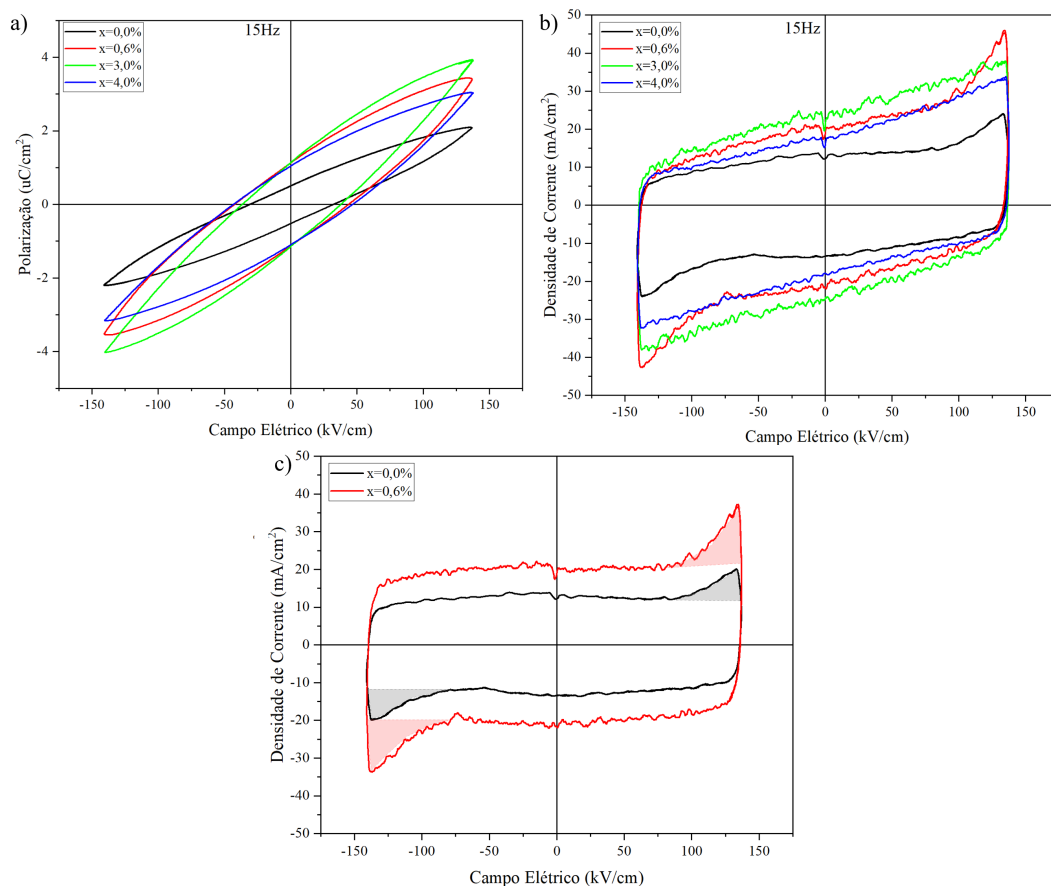
$$J_{total} = J_{chaveamento} + J_{capacitância} + J_{condutividade} = \frac{dP}{dt} + \epsilon \frac{dE}{dt} + \sigma E \quad (20)$$

Portanto, enquanto a abertura observada nas curvas de densidade de corrente está diretamente relacionado à permissividade do material, dado que a taxa  $\frac{dE}{dt}$  é constante, uma vez que se utilizou uma onda triangular, a inclinação das curvas está associada unicamente à sua condutividade elétrica. Assim, o aumento progressivo da condutividade com a adição de Ba<sup>+2</sup>, via introdução de defeitos, é coerente com o crescimento da contribuição condutiva no sistema, conforme discutido na seção anterior. As condutividades estimadas para as composições analisadas foram, respectivamente, 2,98(1)E-8 S/m, 6,52(2)E-8 S/m, 9,68(3)E-8 S/m e 9,7(1)E-8 S/m.

O painel (c) da Figura 32 revela o início do processo de chaveamento dos domínios ferroelétricos, evidenciado pelas áreas sombreadas em cinza e vermelho. Em ambos os casos, as

contribuições condutivas foram suprimidas, a fim de facilitar a comparação entre as composições. Observa-se que o início do processo de chaveamento ocorre em torno de 88 kV/cm. Para composições com maiores teores de bário, no entanto, não é possível visualizar qualquer indício de chaveamento, sendo suas respostas dominadas exclusivamente por contribuições capacitivas e condutivas.

Figura 32: (a) Polarização em função do campo elétrico para as amostras  $x=0,0\%$ ,  $0,6\%$ ,  $3,0\%$  e  $4,0\%$  revelando o efeito da dopagem na resposta ferroelétrica dos materiais. (b) Curvas de densidade de corrente elétrica em função do campo elétrico. (c) Comparação detalhada entre as curvas de corrente para as amostras com  $0,0\%$  e  $0,6\%$  de dopagem. A área sombreada representa pico relacionado ao chaveamento dos domínios.



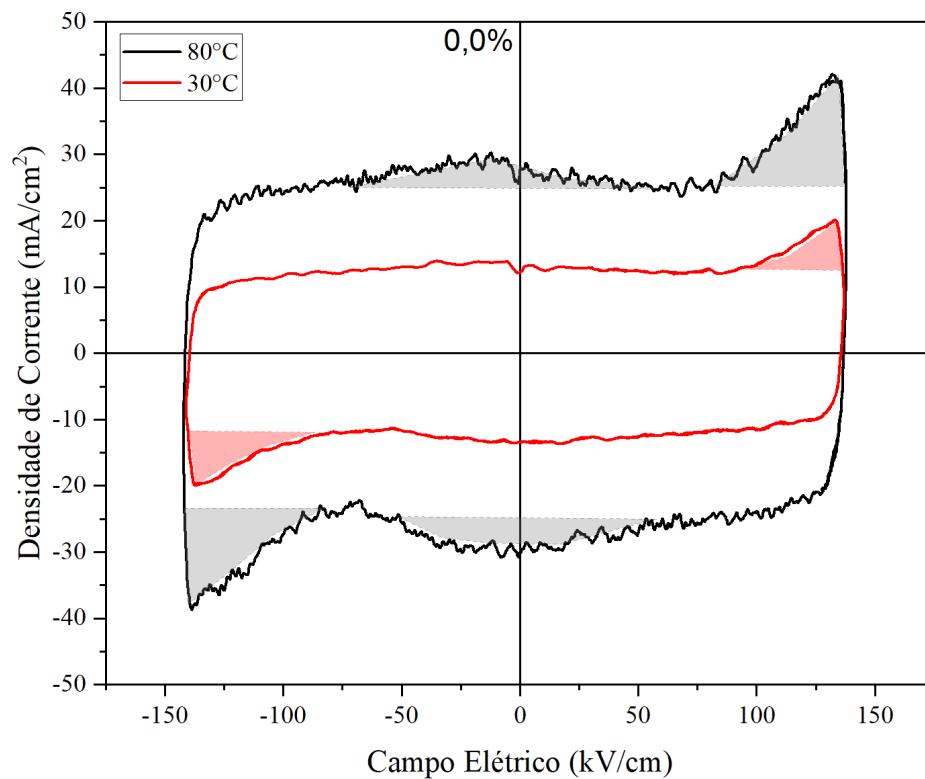
Fonte: Elaboração do Autor.

Neste cenário, a incapacidade de chavear os domínios ferroelétricos pode ser atribuída a três mecanismos principais: (i) a criação de defeitos pontuais, (ii) e segregação de defeitos nas paredes de domínio e (iii) fatores anisotrópicos do sistema [100–102]. A formação de defeitos pontuais, como vacâncias de oxigênio, podem formar dipolos complexos, como os do tipo  $[\text{Ti}^{4+} \cdot e - \text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet} - \text{Ti}^{4+} \cdot e]$ , os quais dificultam a reorientação dos dipolos espontâneos do sistema sob campo elétrico externo. Adicionalmente, como discutido na sessão 5.4.3, estes geram campos locais que favorecem o aumento da densidade de paredes de domínio, assim, aumentando o custo energético para chavear o sistema [97, 100–102].

Sob uma perspectiva mesoscópica, as paredes de domínio, por representarem regiões

com forte gradiente de polarização, atuam como poços de energia para defeitos móveis. A segregação de vacâncias de oxigênio nessas regiões é energeticamente favorecida e resulta na criação de centros de ancoragem, e, como o chaveamento ferroelétrico, especialmente em sistemas volumétricos e sob campos elétricos moderados, depende da nucleação e do crescimento de paredes de domínio, sua imobilização compromete a capacidade do material de responder ao campo externo [100, 101]. Assim, ambos os mecanismos podem atuar de forma sinérgica, resultando na supressão drástica da resposta ferroelétrica nas composições com 3% e 4% de bário [102].

Figura 33: Curvas de densidade de corrente em função do campo elétrico para o composto não dopado medidas a 30°C (vermelho) e 80°C (preto). As regiões sombreadas indicam picos associados ao chaveamento.



Fonte: Elaboração do Autor.

A fim de investigar a possibilidade de mitigar a segregação de defeitos nas paredes de domínio, foram realizadas medidas em diferentes condições: temperatura ambiente, 80°C (limite imposto pelo aumento da corrente de fuga) e após diferentes números de ciclos elétricos aplicados, analisando o estado virgem, após 108 mil ciclos e 324 mil ciclos. Para as amostras com 0,6%, 3% e 4% de bário, não foram observadas alterações significativas nas propriedades ferroelétricas com o número de ciclos ou com o aumento da temperatura. As variações observadas se restringem a contribuições resistivas e capacitivas.

Entretanto, para o sistema não dopado, observou-se o surgimento, ou a intensificação, de um segundo pico na densidade de corrente, como evidenciado na Figura 33. Esse pico adicional se manifesta como uma “pinça” no laço de histerese, sugerindo a presença de um mecanismo de

chaveamento adicional. Embora o chaveamento de domínios ferroelétricos seja um processo coletivo, governado por eventos de nucleação e subsequente crescimento via movimento de paredes de domínio, a presença de dois picos de corrente bem definidos revela uma resposta segmentada. Isso indica que diferentes regiões do material chaveiam em diferentes momentos do ciclo de campo, possivelmente devido à existência de barreiras energéticas distintas para nucleação ou para o deslocamento das paredes de domínio [100, 103]. Essas barreiras podem estar associadas à distribuição heterogênea de defeitos. Assim, o material não chaveia como um único bloco contínuo, mas por meio de etapas sucessivas de nucleação e crescimento em regiões espacialmente distintas, consistentes com modelos de nucleação heterogênea [100, 103].

#### 4.5.2 Magnetismo

A Figura 34(a) apresenta as curvas de magnetização em função do campo magnético obtidas para o sistema Ba:BFT4. Observa-se, no painel inferior, a presença de um laço de histerese, em consonância com o reportado anteriormente para o sistema BFT4 [8, 104], caracterizado por um comportamento não saturado. A magnetização remanescente  $2M_R$ , mostrada no painel (b), foi estimada por meio do ajuste da Equação 21, onde  $M_S$  representa a magnetização de saturação e  $H_c$  o campo coercitivo. Embora seja comum a adição de termos paramagnéticos para descrever contribuições lineares em campo, ao tentar incorporá-lo, foi observado um alto grau de correlação com outros parâmetros durante o ajuste, devido ao caráter não saturado das curvas, inviabilizando a estimativa precisa dessa contribuição neste caso.

$$M(H) = \left[ \frac{2M_S}{\pi} \times \tan^{-1} \left\{ \left( \frac{H \pm H_c}{H_c} \right) \times \tan \left( \frac{\pi M_R}{2M_S} \right) \right\} \right] \quad (21)$$

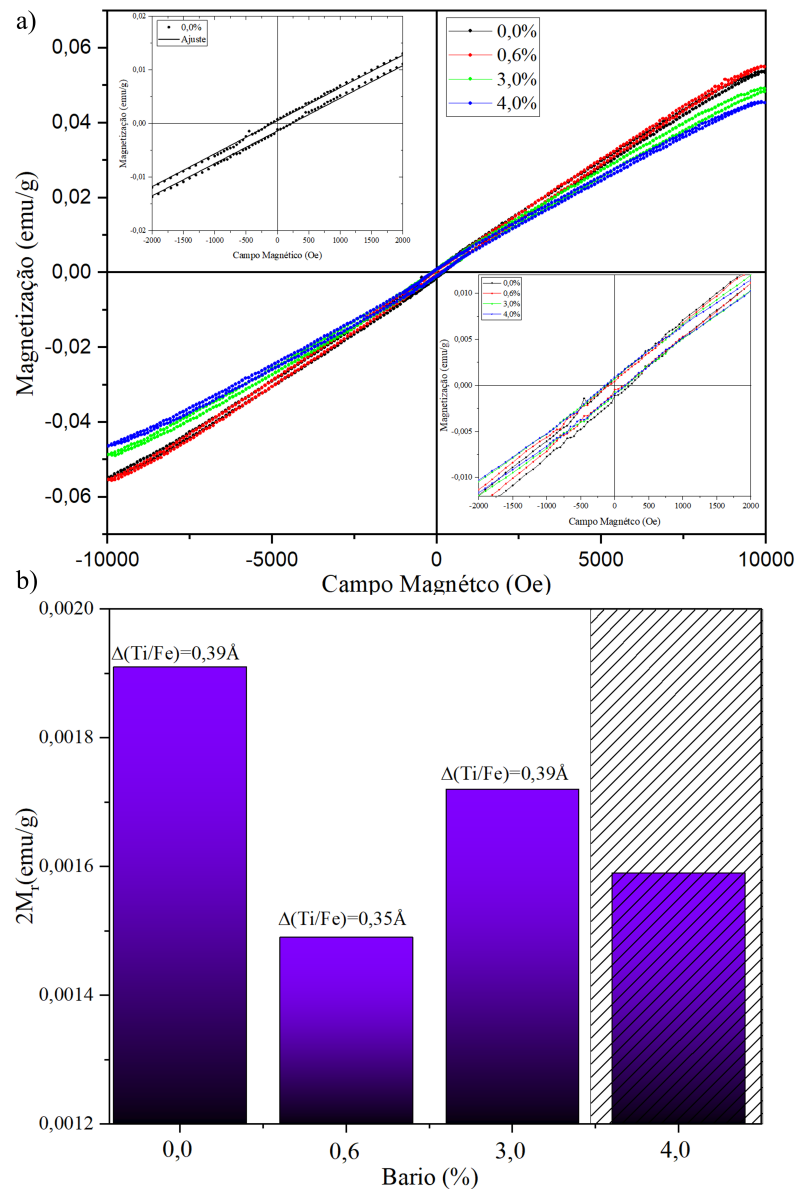
A baixa coercitividade e o laço de histerese com remanência reduzida indicam um regime magnético dominado por interações de curto alcance, nas quais os momentos magnéticos estão próximos o suficiente para interagir localmente, mas sem formar uma rede tridimensional coesa [21, 104]. A ausência dessa conectividade impede a saturação da magnetização, mesmo sob campos intensos, pois uma fração significativa dos momentos permanece isolada. Esse cenário resulta em um comportamento macroscópico típico de um regime de ferromagnetismo fraco [21].

Neste contexto, como discutido anteriormente na Seção 3.1, a interação local é prevista como sendo do tipo Dzyaloshinskii–Moriya. Assim, a modulação de  $2M_R$  entre os sistemas analisados pode ser atribuída diretamente à simetria da rede. Em particular, o vetor de interação DM (Equação 1) depende diretamente dos deslocamentos dos íons Fe em relação ao estado paraelétrico.

Observa-se que a redução de  $2M_R$  entre os sistemas com 0% e 0,6% de dopagem acompanha diretamente a diminuição do deslocamento dos íons Ti/Fe, como destacado no painel (b). Já no sistema com 3%, verifica-se um aumento de  $2M_R$ , coerente com a recuperação parcial do deslocamento Ti/Fe para valores próximos aos do sistema não dopado, assim como discutido

na sessão 4.2. Ainda assim, o valor permanece inferior ao de 0%, o que é atribuído à simetrização parcial do octaedro de oxigênio, aspecto crucial, pois a interação de Dzyaloshinskii–Moriya depende não apenas da posição dos íons magnéticos, mas também da geometria da ponte oxigênio-metal-oxigênio.

Figura 34: (a) Curvas de magnetização em função do campo magnético para diferentes concentrações de bário. O *insert* superior mostra o ajuste da amostra não dopada utilizando a equação 21, enquanto o inferior destaca a abertura do laço de histerese em baixos campos. (b) Magnitude da abertura do laço ( $2M_r$ ) obtida por ajuste.



Fonte: Elaboração do Autor.

Apesar da coerência entre os dados estruturais e a evolução de  $2M_r$ , é importante ressaltar que a magnitude da resposta magnética observada é extremamente baixa, o que exige cautela na formulação de interpretações conclusivas. Efeitos como ruído instrumental, contribui-

ções extrínsecas e a possibilidade de respostas locais não correlacionadas podem influenciar a medida de magnetização remanescente. Ainda assim, dentro do contexto das interações do tipo Dzyaloshinskii–Moriya, a correlação entre a simetria local dos sítios B e a resposta magnética observada é plausível. Assim, os dados podem ser interpretados como indício de que pequenas distorções estruturais locais modulam efetivamente a interação magnética em regiões ricas em Fe, mesmo que o sistema não desenvolva uma ordem magnética de longo alcance.

Ademais, dada a impossibilidade de realizar o refinamento estrutural da amostra com 4% de bário, não foi possível comparar diretamente o grau de distorção local com suas propriedades magnéticas. No entanto, considerando a simetrização geral da rede, indicada pelo baixo valor da razão  $a/b$  e pela queda na temperatura de transição ferroelétrica, o valor de  $2M_r$ , superior ao da amostra com 0,6% e próximo ao da com 3%, parece contraintuitivo. Uma possível explicação para essa característica é a mediação magnética via defeitos. Embora estudos adicionais sejam necessários, a introdução de vacâncias de oxigênio, pode permitir interações do tipo superexchange entre os íons  $\text{Fe}^{+3}$  e elétrons localizados nesses defeitos pontuais, que atuariam como centros  $F_0$  [105].

#### 4.6 Considerações Finais

Este trabalho teve como objetivo principal a investigação dos efeitos da dopagem aliovalente com  $\text{Ba}^{+2}$  no sistema  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ , com especial atenção às relações entre distorções locais, monitoramento das propriedades elétricas devido a formação de defeitos e a modulação das propriedades ferroicas. A Figura 35 sintetiza, de forma esquemática, a interdependência entre esses pilares fundamentais e suas principais consequências, que se manifestam tanto na estabilização estrutural do sistema quanto na manipulação efetiva de suas propriedades funcionais.

A substituição parcial de  $\text{Bi}^{+3}$  por  $\text{Ba}^{+2}$  introduz dois tipos principais de perturbações no sistema: (i) *strain* local acentuado, devido à diferença significativa entre os raios iônicos dos íons envolvidos; e (ii) a geração de vacâncias de oxigênio como mecanismo de compensação de carga. Os resultados da Seção 4.2 revelaram que, com o aumento da dopagem, os íons  $\text{Ba}^{+2}$  tendem a ocupar preferencialmente a camada fluorita da estrutura Aurivillius, comportamento que pode ser atribuído tanto ao alívio das tensões internas geradas pelo *mismatching* entre as camadas perovskita e fluorita, quanto à propensão à formação de vacâncias nessa mesma região. Essa via de estabilização, por meio de distorções estruturais e introdução de defeitos, está representada no ramo inferior da Figura 35.

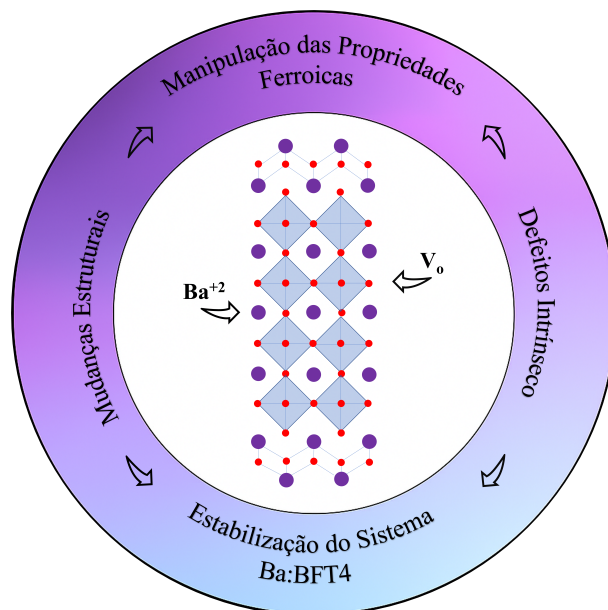
As alterações estruturais induzidas pela dopagem promoveram uma simetrização progressiva da rede cristalina, com impacto direto sobre a polarização espontânea e a temperatura de transição ferroelétrica. A introdução de  $\text{Ba}^{+2}$ , sem configuração *lone pair* e com maior raio iônico, suprime as distorções locais associadas à formação do dipolo elétrico espontâneo, enfraquecendo o caráter ferroelétrico do material. Em paralelo, os defeitos gerados pelos meca-

nismos de compensação de carga modificaram de forma expressiva a condutividade elétrica e os processos de relaxação dielétrica, conforme discutido na Seção 4.4.2.

No que tange às propriedades ferroicas, a ferroeletricidade mostrou-se particularmente sensível aos efeitos da dopagem: defeitos complexos dificultaram o chaveamento e aumentaram as perdas condutivas (Seção 4.5.1). Já no caso das propriedades magnéticas, embora os efeitos tenham sido mais sutis, a modulação estrutural induzida pela dopagem revelou-se relevante para o acoplamento magnético mediado pelo efeito Dzyaloshinskii–Moriya. Isso evidencia que dopantes não magnéticos, como o  $\text{Ba}^{2+}$ , podem influenciar diretamente a resposta magnética ao perturbar parâmetros estruturais locais, como ângulos e distâncias de ligação, responsáveis pela quebra de simetria necessária ao surgimento desse tipo de interação.

A manipulação controlada dessas distorções e defeitos está esquematizada no ramo superior da Figura 35, destacando que mudanças aparentemente localizadas no ambiente químico e cristalino do BFT4 desencadeiam uma cadeia de efeitos sinérgicos. Em conjunto, os resultados confirmam que a engenharia de dopagem aliovalente é uma via promissora para o ajuste fino das propriedades multiferroicas, contribuindo para o avanço no design racional de materiais multifuncionais. Essa interdependência entre estrutura local, defeitos e propriedades funcionais está representada no ramo superior da Figura 35, ilustrando como alterações aparentemente pontuais no ambiente químico e cristalino do BFT4 desencadeiam uma cascata de efeitos sinérgicos.

Figura 35: Representação esquemática dos efeitos interdependentes induzidos pela dopagem com  $\text{Ba}^{+2}$  no sistema  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ . A inserção do íon dopante desencadeia, simultaneamente, distorções estruturais devido ao *strain* local e a geração de vacâncias de oxigênio como mecanismo de compensação de carga. Esses dois caminhos convergem para a estabilização da estrutura e promovem a modulação das propriedades ferroelétricas e magnéticas do material. O diagrama resume, de forma integrada, os principais mecanismos discutidos ao longo do trabalho.



Fonte: Elaboração do Autor.

## 5 Conclusões

O presente trabalho teve como objetivo central investigar os efeitos da dopagem aliovalente com bário no sistema  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ , com foco em estabelecer correlações entre distorções estruturais, estrutura de defeitos e propriedades ferroicas. Para isso, adotou-se uma abordagem experimental abrangente, envolvendo caracterizações estruturais, elétricas e magnéticas, a fim de obter uma visão sistêmica da evolução do sistema Ba:BFT4 em diferentes níveis de dopagem.

Do ponto de vista estrutural, a incorporação de  $\text{Ba}^{+2}$  mostrou-se viável até concentrações próximas de 4%, acima das quais foram observados sinais de segregação de fase. O refinamento estrutural indicou uma redistribuição preferencial dos átomos de bário entre as camadas fluorita e perovskita, com tendência crescente de ocupação da camada fluorita à medida que aumenta a dopagem, comportamento distinto do observado em sistemas análogos. Como consequência, observou-se uma diminuição progressiva da polarização espontânea, embora parcialmente amortecida pela desordem catiônica. Medidas de dilatométrica revelaram também uma queda gradual da temperatura de transição ferroelétrica-paraelétrica, em coerência com a evolução estrutural do sistema.

Do ponto de vista elétrico, as análises indicaram a formação de vacâncias de oxigênio como principal mecanismo de compensação de carga. Esse cenário foi evidenciado por meio de espectroscopia de impedância, cujos ajustes dos processos de relaxação e condução termicamente ativados apontaram a condução iônica via vacâncias de oxigênio como o mecanismo dominante. Esses defeitos exerceram impacto direto nas propriedades ferroelétricas, sobretudo pela ancoragem de paredes de domínio, como demonstrado pelas curvas dielétricas e pelas medidas de histerese elétrica.

Em relação ao comportamento magnético, observou-se a abertura de laços de histerese nas curvas de magnetização ( $M \times H$ ), ainda que discretos, com magnitude correlacionada ao grau de distorção local no sítio B. Essa distorção, induzida pela dopagem, influencia o acoplamento magnético por meio de interações do tipo Dzyaloshinskii–Moriya, evidenciando o acoplamento intrínseco entre a rede cristalina e as propriedades multiferroicas.

Em síntese, os resultados obtidos demonstram que a dopagem aliovalente com  $\text{Ba}^{+2}$  constitui uma estratégia eficaz para manipular simultaneamente a ferroeletricidade e o magnetismo no BFT4, por meio do controle da estrutura local e da engenharia de defeitos. Essa capacidade de modulação por meio de substituições químicas simples reforça o potencial dos sistemas Aurivillius como plataformas versáteis para aplicações em dispositivos multifuncionais, sensores e memórias avançadas.

## 6 Propostas de outros trabalhos

Como continuidade deste trabalho, propõem-se as seguintes direções de pesquisa:

- Otimização das propriedades ferroelétricas por meio de ajustes nos métodos de síntese e tratamentos térmicos, com o objetivo de viabilizar o chaveamento efetivo dos domínios ferroelétricos. Isso permitirá a realização de investigações sistemáticas do acoplamento magnetoelétrico por meio de métodos dinâmicos;
- Investigação da desordem catiônica utilizando técnicas avançadas com luz síncrotron, visando reduzir a simetria cristalográfica refinada e ultrapassar o campo das inferências indiretas. O objetivo é obter evidências claras sobre as causas e consequências desse mecanismo de alívio estrutural, tanto em relação às transições de fase quanto às propriedades ferroicas do sistema;
- Exploração da modulação da ocupação dos íons de ferro entre os blocos estruturais, buscando induzir uma rede de percolação magnética eficaz. Essa modulação será estudada via engenharia de *strain*, seja por rotas químicas (dopagens direcionadas) ou por crescimento epitaxial, proposta que será aprofundada no projeto de doutorado.

## Apêndice A – Dados complementares

Tabela 4: Parâmetros estruturais obtidos a partir do refinamento de Rietveld para a amostra BFT4, incluindo a posição atômica (coordenadas fracionárias x, y, z) e a ocupação dos sítios cristalográficos.

<b>BFT4</b>				
	<b>x</b>	<b>y</b>	<b>z</b>	<b>Occ</b>
<b>Bi1</b>	0	0	0	1
<b>Bi2</b>	0(3)	0	0.10484(6)	1
<b>Bi3</b>	-0.015(3)	0	0.21891(7)	1
<b>(Ti/Fe)1</b>	0.034(4)	0	0.3445(3)	0.75/0.25
<b>(Ti/Fe)2</b>	0.044(4)	0	0.4518(3)	0.75/0.25
<b>O1</b>	0.555(15)	0	0	1
<b>O2</b>	0.847(8)	0.254(6)	0.9561(5)	1
<b>O3</b>	0.062(10)	0	0.5956(10)	1
<b>O4</b>	0.789(16)	0.274(13)	0.8545(6)	1
<b>O5</b>	0.069(10)	0	0.6944(10)	1
<b>O6</b>	0.27(15)	0.25	0.25	1

Tabela 5: Comprimentos das ligações entre átomos e suas respectivas multiplicidades na estrutura do sistema BFT4.

	Ligação	Distância(Å)	Multiplicidade
Perovkita/ Octaedro 1	Bi1-O1	2.43(9)	x1
	Bi1-O1	3.03(9)	x1
	Bi1-O1	2.736(9)	x2
	Bi1-O2	2.43(3)	x4
	Bi1-O2	2.94(4)	x4
	(Ti/Fe)1-O3	2.48(5)	x1
	(Ti/Fe)1-O4	2.08(8)	x2
	(Ti/Fe)1-O4	1.86(8)	x2
	(Ti/Fe)1-O5	1.62(5)	x1
Perovkita/ Octaedro 2	Bi2-O2	2.99(3)	x2
	Bi2-O2	3.42(4)	x2
	Bi2-O3	2.42(6)	x1
	Bi2-O3	3.09(6)	x1
	Bi2-O3	2.767(9)	x2
	Bi2-O4	2.52(6)	x2
	Bi2-O4	2.61(7)	x2
	(Ti/Fe)2-O1	1.989(13)	x1
	(Ti/Fe)2-O2	2.16(4)	x2

	(Ti/Fe)2-O2	1.73(4)	x2
	(Ti/Fe)2-O3	1.96(4)	x1
Fluorita	Bi3-O5	2.49(6)	x1
	Bi3-O5	3.35(6)	x1
	Bi3-O5	2.937(17)	x2
	Bi3-O6	2.43(6)	x2
	Bi3-O6	2.21(5)	x2

Tabela 6: Parâmetros estruturais obtidos a partir do refinamento de Rietveld para a amostra Ba:BFT4 x=0,6%, incluindo a posição atômica (coordenadas fracionárias x, y, z) e a ocupação dos sítios cristalográficos.

<b>Ba:BFT4 x=0,6%</b>				
	<b>x</b>	<b>y</b>	<b>z</b>	<b>Occ</b>
<b>Bi1</b>	0	0	0	1
<b>Bi/Ba2</b>	-0.004(6)	0	0.10466(6)	0.985/0.015
<b>Bi3</b>	-0.013(5)	0	0.21892(9)	1
<b>(Ti/Fe)1</b>	0.025(7)	0	0.3445(3)	0.75/0.25
<b>(Ti/Fe)2</b>	0.048(6)	0	0.4514(3)	0.75/0.25
<b>O1</b>	0.46(11)	0	0	1
<b>O2</b>	0.858(9)	0.256(6)	0.9548(8)	1
<b>O3</b>	0(1)	0	0.5973(12)	1
<b>O4</b>	0.78(3)	0.263(17)	0.8503(8)	1
<b>O5</b>	0.051(18)	0	0.69469(12)	1
<b>O6</b>	0.15(5)	0.25	0.25	1

Tabela 7: Comprimentos das ligações entre átomos e suas respectivas multiplicidades na estrutura do sistema Ba:BFT4 x=0,6%.

	Ligação	Distância(Å)	Multiplicidade
Perovkita/ Octaedro 1	Bi1-O1	2.9(6)	x1
	Bi1-O1	2.5(6)	x1
	Bi1-O1	2.73(5)	x2
	Bi1-O2	2.45(4)	x4
	Bi1-O2	3.01(4)	x4
	(Ti/Fe)1-O3	2.41(6)	x1
	(Ti/Fe)1-O4	2.01(14)	x2
	(Ti/Fe)1-O4	1.87(14)	x2
	(Ti/Fe)1-O5	1.62(6)	x1

Perovkita/ Octaedro 2	Bi2-O2	2.92(4)	x2
	Bi2-O2	3.42(5)	x2
	Bi2-O3	2.73(4)	x1
	Bi2-O3	2.77(4)	x1
	Bi2-O3	2.737(6)	x2
	Bi2-O4	2.63(10)	x2
	Bi2-O4	2.74(11)	x2
	(Ti/Fe)2-O1	2.06(14)	x1
	(Ti/Fe)2-O2	2.20(5)	x2
	(Ti/Fe)2-O2	1.69(5)	x2
	(Ti/Fe)1-O3	2.03(5)	x1
Fluorita	Bi3-O5	2.58(10)	x1
	Bi3-O5	3.24(10)	x1
	Bi3-O5	2.92(2)	x2
	Bi3-O6	2.07(12)	x2
	Bi3-O6	2.6(2)	x2

Tabela 8: Parâmetros estruturais obtidos a partir do refinamento de Rietveld para a amostra Ba:BFT4 x=3,0%, incluindo a posição atômica (coordenadas fracionárias x, y, z) e a ocupação dos sítios cristalográficos.

<b>Ba:BFT4 x=3,0%</b>				
	<b>x</b>	<b>y</b>	<b>z</b>	<b>Occ</b>
<b>Bi1</b>	0	0	0	1
<b>Bi/Ba2</b>	0.009(4)	0	0,10498(7)	0.98/0.02
<b>Bi/Ba3</b>	0(5)	0	0.21903(8)	0.945/0.055
<b>(Ti/Fe)1</b>	0.020(9)	0	0.3435(3)	0.75/0.25
<b>(Ti/Fe)2</b>	0.058(6)	0	0.4506(3)	0.75/0.25
<b>O1</b>	0.46(3)	0	0	1
<b>O2</b>	0.845(10)	0.253(7)	0.9556(7)	1
<b>O3</b>	0(4)	0	0.5958(11)	1
<b>O4</b>	0,802.(12)	0.251(11)	0.8529(6)	1
<b>O5</b>	0(3)	0	0.6905(10)	1
<b>O6</b>	0.27(5)	0.25	0.25	1

Tabela 9: Comprimentos das ligações entre átomos e suas respectivas multiplicidades na estrutura do sistema Ba:BFT4 x=3,0%.

	Ligação	Distância(\AA)	Multiplicidade
Perovkita/ Octaedro 1	Bi1-O1	2.95(16)	x1
	Bi1-O1	2.51(16)	x1
	Bi1-O1	2.730(13)	x2
	Bi1-O2	2.45(4)	x4
	Bi1-O2	2.95(4)	x4
	(Ti/Fe)1-O3	2.51(5)	x1
	(Ti/Fe)1-O4	2.10(7)	x2
	(Ti/Fe)1-O4	1.85(7)	x2
	(Ti/Fe)1-O5	1.40(4)	x1
Perovkita/ Octaedro 2	Bi2-O2	2.99(3)	x2
	Bi2-O2	3.38(4)	x2
	Bi2-O3	2.7(2)	x1
	Bi2-O3	2.8(2)	x1
	Bi2-O3	2.748(8)	x2
	Bi2-O4	2.48(5)	x2
	Bi2-O4	2.73(5)	x2
	(Ti/Fe)2-O1	2.11(4)	x1
	(Ti/Fe)2-O2	2.10(5)	x2
	(Ti/Fe)2-O2	1.79(5)	x2
	(Ti/Fe)1-O3	1.93(5)	x1
Fluorita	Bi3-O5	2.86(15)	x1
	Bi3-O5	3.10(15)	x1
	Bi3-O5	2.969(18)	x2
	Bi3-O6	2.39(17)	x2
	Bi3-O6	2.24(15)	x2

## Referências

- [1] Zhenhan Zhang, Zongwei Wang, Tuo Shi, Chong Bi, Feng Rao, Yimao Cai, Qi Liu, Huaiqiang Wu, and Peng Zhou. Memory materials and devices: From concept to application. *InfoMat*, 2(2):261–290, 2020.
- [2] Xianfeng Liang, Alexei Matyushov, Patrick Hayes, Viktor Schell, Cunzheng Dong, Huaihao Chen, Yifan He, Alexandria Will-Cole, Eckhard Quandt, Pedro Martins, et al.

- Roadmap on magnetoelectric materials and devices. *IEEE Transactions on Magnetics*, 57(8):1–57, 2021.
- [3] Changsong Xu, Hongyu Yu, Junling Wang, and Hongjun Xiang. First-principles approaches to magnetoelectric multiferroics. *Annual Review of Condensed Matter Physics*, 15(1):85–108, 2024.
- [4] Daniel I Khomskii. Multiferroics: Different ways to combine magnetism and ferroelectricity. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 306(1):1–8, 2006.
- [5] Karin M Rabe, Charles H Ahn, and Jean-Marc Triscone. *Physics of ferroelectrics: a modern perspective*, volume 105. Springer Science & Business Media, 2007.
- [6] Junling Wang. *Multiferroic materials: Properties, techniques, and applications*. CRC Press, 2016.
- [7] Shengxian Yan, Zhiwei Feng, Zhenmeng Ma, Yongcheng Zhang, and Wanneng Ye. Multiferroic properties of  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  ceramics prepared by hot-pressing methods. *Materials Letters*, 227:247–249, 2018.
- [8] Tomasz Pikula, J Dzik, Piotr Guzdek, VI Mitsiuk, Z Surowiec, Rafał Panek, and Elżbieta Jartych. Magnetic properties and magnetoelectric coupling enhancement in  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  ceramics. *Ceramics International*, 43(14):11442–11449, 2017.
- [9] Ariunbayasgalan Alyeksyei, Yulong Bai, Qingshan Lu, and Shifeng Zhao. The regulation of magnetoelectric coupling and magnetic exchange bias effects in  $\text{La}$  doped  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  multiferroic films. *Materials Letters*, 213:114–117, 2018.
- [10] J Halpin and L Keeney. Chap. 7: Naturally layered aurivillius phases: Flexible scaffolds for the design of multiferroic materials. *PEROVSKITES AND OTHER FRAMEWORK STRUCTURE CRYSTALLINE MATERIALS: 2d-PEROVSKITES, AURIVILLIUS, RUDDLESDENPAPPER, DION-JACOBSON PHASES, TUNGSTEN BRONZES, CLAYS, AND OTHERS*, 1:233, 2021.
- [11] Shujie Sun and Xiaofeng Yin. Progress and perspectives on aurivillius-type layered ferroelectric oxides in binary  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ - $\text{BiFeO}_3$  system for multifunctional applications. *Crystals*, 11(1):23, 2020.
- [12] Yu Feng, Jiagang Wu, Qingguo Chi, Weili Li, Yang Yu, and Weidong Fei. Defects and aliovalent doping engineering in electroceramics. *Chemical reviews*, 120(3):1710–1787, 2020.
- [13] Alberto Moure. Review and perspectives of aurivillius structures as a lead-free piezoelectric system. *Applied Sciences*, 8(1):62, 2018.
- [14] RE Newnham, RW Wolfe, and JF Dorrian. Structural basis of ferroelectricity in the bismuth titanate family. *Materials Research Bulletin*, 6(10):1029–1039, 1971.
- [15] Eva Pavarini, Erik Koch, and Ulrich Schollwöck. *Emergent Phenomena in Correlated Matter: Lecture Notes of the Autumn School Correlated Electrons 2013, at Forschungszentrum Jülich, 23-27 September 2013*, volume 3. Forschungszentrum Jülich, 2013.

- [16] Chris E Mohn and Svein Stølen. Influence of the stereochemically active bismuth lone pair structure on ferroelectricity and photocatalytic activity of aurivillius phase  $bi_2wo_6$ . *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, 83(1):014103, 2011.
- [17] Tae-Gyung Ko, Chang-Ho Jun, and Jeong-Soo Lee. A combined rietveld refinement on the crystal structure of a magnetoelectric aurivillius phase  $bi_5ti_3feo_{15}$  using neutron and x-ray powder diffractions. *The Korean Journal of Ceramics*, 5(4):341–347, 1999.
- [18] RL Withers, JG Thompson, and AD Rae. The crystal chemistry underlying ferroelectricity in  $bi_4ti_3o_{12}$ ,  $bi_3tinbo_9$ , and  $bi_2wo_6$ . *Journal of Solid State Chemistry*, 94(2):404–417, 1991.
- [19] Elżbieta Jartych, Mariusz Mazurek, Agata Lisińska-Czekaj, and Dionizy Czekaj. Hyperfine interactions in some aurivillius  $bim^{+} 1ti_3fem^{-} 3o_3m^{+} 3$  compounds. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 322(1):51–55, 2010.
- [20] Axiel Yaël Birenbaum, Andrea Scaramucci, and Claude Ederer. Magnetic order in four-layered aurivillius phases. *Physical Review B*, 95(10):104419, 2017.
- [21] W Bai, YQ Gao, JY Zhu, XJ Meng, T Lin, J Yang, ZQ Zhu, and JH Chu. Electrical, magnetic, and optical properties in multiferroic  $bi_5ti_3feo_{15}$  thin films prepared by a chemical solution deposition route. *Journal of Applied Physics*, 109(6), 2011.
- [22] Robert E Camley and Karen L Livesey. Consequences of the dzyaloshinskii-moriya interaction. *Surface Science Reports*, 78(3):100605, 2023.
- [23] Shuai Dong, Jun-Ming Liu, Sang-Wook Cheong, and Zhifeng Ren. Multiferroic materials and magnetoelectric physics: symmetry, entanglement, excitation, and topology. *Advances in Physics*, 64(5-6):519–626, 2015.
- [24] Jingxin Tian, Fangzhe Li, Xiaohui Tang, Huijiadai Luo, Lu Cao, Shaojie Sun, Changrong Liu, Yong Huang, Hua Ke, and Yu Zhou. Sintering and enhanced ferroelectric properties of textured  $bi_5ti_3feo_{15}$  ceramics with high curie temperature. *Journal of Materials Chemistry C*, 2025.
- [25] Changhee Sohn, Xiang Gao, Rama K Vasudevan, Sabine M Neumayer, Nina Balke, Jong Mok Ok, Dongkyu Lee, Elizabeth Skoropata, Hu Young Jeong, Young-Min Kim, et al. Strain-driven autonomous control of cation distribution for artificial ferroelectrics. *Science advances*, 7(18):eabd7394, 2021.
- [26] Axiel Yaël Birenbaum and Claude Ederer. Controlling the cation distribution and electric polarization with epitaxial strain in aurivillius-phase  $bi_5feti_3o_{15}$ . *Applied Physics Letters*, 108(8), 2016.
- [27] Brendan J Kennedy, Qingdi Zhou, Yoshika Kubota, Kenichi Kato, et al. Cation disorder and phase transitions in the four-layer ferroelectric aurivillius phases  $abi_4ti_4o_{15}$  ( $a = ca, sr, ba, pb$ ). *Journal of Solid State Chemistry*, 181(6):1377–1386, 2008.
- [28] Eric J Nichols, Jiawanjun Shi, Ashfia Huq, Sven C Vogel, and Scott T Misture. Controlling structure distortions in 3-layer ferroelectric aurivillius oxides. *Journal of solid state chemistry*, 197:475–482, 2013.

- [29] Shihao Pei, Xiaoqian Ge, and Lining Sun. Metal ions doping for boosting luminescence of lanthanide-doped nanocrystals. *Frontiers in Chemistry*, 8:610481, 2020.
- [30] W David Kingery, Harvey Kent Bowen, and Donald R Uhlmann. *Introduction to ceramics*. John Wiley & Sons, 1976.
- [31] Raymond Edward Smallman and Ray J Bishop. *Modern physical metallurgy and materials engineering*. Butterworth-Heinemann, 1999.
- [32] B Frit and JP Mercurio. The crystal chemistry and dielectric properties of the aurivillius family of complex bismuth oxides with perovskite-like layered structures. *Journal of alloys and compounds*, 188:27–35, 1992.
- [33] T Kikuchi. Stability of layered bismuth compounds in relation to the structural mismatch. *Materials Research Bulletin*, 14(12):1561–1569, 1979.
- [34] RA Armstrong and RE Newnham. Bismuth titanate solid solutions. *Materials Research Bulletin*, 7(10):1025–1034, 1972.
- [35] MA Zurbuchen, NJ Podraza, J Schubert, Y Jia, and DG Schlom. Synthesis of the superlattice complex oxide  $\text{Sr}_5\text{Bi}_4\text{Ti}_8\text{O}_{27}$  and its band gap behavior. *Applied Physics Letters*, 100(22), 2012.
- [36] Brendan J Kennedy, Yoshiki Kubota, Brett A Hunter, Kenichi Kato, et al. Structural phase transitions in the layered bismuth oxide  $\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ . *Solid state communications*, 126(12):653–658, 2003.
- [37] RD Shannon and CT Prewitt. Effective ionic radii in oxides and fluorides. *Structural Science*, 25(5):925–946, 1969.
- [38] Xinchun Xie, Zhiyong Zhou, Ruihong Liang, and Xianlin Dong. High-temperature electrical conduction mechanisms in donor-doped  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  aurivillius piezoceramics: role of oxygen vacancies. *physica status solidi (b)*, 258(11):2100272, 2021.
- [39] M Tyunina. Conductivity in ferroelectric barium titanate: Electrons versus oxygen vacancies. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, 68(2):296–302, 2020.
- [40] Anderson Janotti, Joel B Varley, Minseok Choi, and Chris G Van de Walle. Vacancies and small polarons in  $\text{SrTiO}_3$ . *Physical Review B*, 90(8):085202, 2014.
- [41] Marina Tyunina. Oxygen vacancies in perovskite oxide piezoelectrics. *Materials*, 13(24):5596, 2020.
- [42] Hiroyasu Iwahara. Ionic conduction in perovskite-type compounds. *Perovskite oxide for solid oxide fuel cells*, pages 45–63, 2009.
- [43] Dirk J Wouters, Geert J Willems, and Herman E Maes. Electrical conductivity in ferroelectric thin films. *Microelectronic engineering*, 29(1-4):249–256, 1995.
- [44] Fida Rehman, Jing-Bo Li, Jia-Song Zhang, Muhammad Rizwan, Changlei Niu, and Hai-Bo Jin. Grains and grain boundaries contribution to dielectric relaxations and conduction of  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  ceramics. *Journal of Applied Physics*, 118(21), 2015.

- [45] Claudio Cazorla. Lattice effects on the formation of oxygen vacancies in perovskite thin films. *Physical Review Applied*, 7(4):044025, 2017.
- [46] AE Paladino. Oxidation kinetics of single-crystal  $\text{SrTiO}_3$ . *Journal of the American Ceramic Society*, 48(9):476–478, 1965.
- [47] Fida Rehman, Jing-Bo Li, Yan-Kun Dou, Jia-Song Zhang, Yong-Jie Zhao, Muhammad Rizwan, Syed Khalid, and Hai-Bo Jin. Dielectric relaxations and electrical properties of  $\text{Aurivillius Bi}_3\text{Ti}_2\text{FeO}_{12}$  ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, 654:315–320, 2016.
- [48] Fida Rehman, Hai-Bo Jin, and Jing-Bo Li. Effect of reduction/oxidation annealing on the dielectric relaxation and electrical properties of  $\text{Aurivillius Na}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Bi}_4\text{Ti}_{15}\text{O}_{45}$  ceramics. *RSC Advances*, 6(41):35102–35109, 2016.
- [49] Paul Ben Ishai, Mark S Talary, Andreas Caduff, Evgeniya Levy, and Yuri Feldman. Electrode polarization in dielectric measurements: a review. *Measurement science and technology*, 24(10):102001, 2013.
- [50] Jeppe C Dyre, Philipp Maass, Bernhard Roling, and David L Sidebottom. Fundamental questions relating to ion conduction in disordered solids. *Reports on Progress in Physics*, 72(4):046501, 2009.
- [51] Kwan Chi Kao. *Dielectric phenomena in solids*. Elsevier, 2004.
- [52] AK Jonscher. A new understanding of the dielectric relaxation of solids. *Journal of materials science*, 16:2037–2060, 1981.
- [53] R Waser and R Hagenbeck. Grain boundaries in dielectric and mixed-conducting ceramics. *Acta materialia*, 48(4):797–825, 2000.
- [54] Giuliano Gregori, Rotraut Merkle, and Joachim Maier. Ion conduction and redistribution at grain boundaries in oxide systems. *Progress in Materials Science*, 89:252–305, 2017.
- [55] Rosario Gerhardt. Impedance and dielectric spectroscopy revisited: distinguishing localized relaxation from long-range conductivity. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 55(12):1491–1506, 1994.
- [56] Brian H Toby and Robert B Von Dreele. Gsas-ii: the genesis of a modern open-source all purpose crystallography software package. *Journal of Applied Crystallography*, 46(2):544–549, 2013.
- [57] Barsoukov Evgenij and J Ross Macdonald. Impedance spectroscopy theory, experiment, and applications. *New Jersey: Wiley*, 2005.
- [58] NA Lomanova and VV Gusarov. Phase states in the  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ - $\text{BiFeO}_3$  section in the  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  system. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 56(4):616–620, 2011.
- [59] MI Morozov, LP Mezentseva, and VV Gusarov. Mechanism of formation of  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . *Russian journal of general chemistry*, 72:1038–1040, 2002.
- [60] NA Lomanova. Aurivillius phases  $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ : Synthesis, structure, and properties (a review). *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 67(6):741–753, 2022.

- [61] Qian Wang and Chun-Ming Wang. Enhanced piezoelectric properties of mn-modified  $\text{bi}_5\text{ti}_3\text{feo}_{15}$  for high-temperature applications. *Journal of the American Ceramic Society*, 103(4):2686–2693, 2020.
- [62] VK Peterson. Lattice parameter measurement using le bail versus structural (rietveld) refinement: A caution for complex, low symmetry systems. *Powder Diffraction*, 20(1):14–17, 2005.
- [63] Charles H Hervoche, Alan Snedden, Richard Riggs, Susan H Kilcoyne, Pascal Manuel, and Philip Lightfoot. Structural behavior of the four-layer aurivillius-phase ferroelectrics  $\text{srbi}_4\text{ti}_4\text{o}_{15}$  and  $\text{bi}_5\text{ti}_3\text{feo}_{15}$ . *Journal of Solid State Chemistry*, 164(2):280–291, 2002.
- [64] Amarjyoti Kalita and MPC Kalita. Size dependence of lattice parameters in zno nanocrystals. *Applied Physics A*, 121:521–524, 2015.
- [65] Dario Marrocchelli, Nicola H Perry, and Sean R Bishop. Understanding chemical expansion in perovskite-structured oxides. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(15):10028–10039, 2015.
- [66] Christodoulos Chatzichristodoulou, Poul Norby, Peter V Hendriksen, and Mogens B Mogensen. Size of oxide vacancies in fluorite and perovskite structured oxides. *Journal of Electroceramics*, 34:100–107, 2015.
- [67] Dalong Zhang, Lei Feng, Weichuan Huang, Wenbo Zhao, Zhiwei Chen, and Xiaoguang Li. Oxygen vacancy-induced ferromagnetism in  $\text{bi}_4\text{ndti}_3\text{feo}_{15}$  multiferroic ceramics. *Journal of Applied Physics*, 120(15), 2016.
- [68] Shangjie Chu, Ming Zhang, Haoliang Deng, Zhaohui Wang, Yan Wang, Yanhong Pan, and Hui Yan. Investigation of doping effect on electrical leakage behavior of  $\text{bifeo}_3$  ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, 689:475–480, 2016.
- [69] Erik Enriquez, Aiping Chen, Zach Harrell, Paul Dowden, Nicholas Koskelo, Joseph Roback, Marc Janoschek, Chonglin Chen, and Quanxi Jia. Oxygen vacancy-tuned physical properties in perovskite thin films with multiple b-site valance states. *Scientific Reports*, 7(1):46184, 2017.
- [70] Elzbieta Gradauskaite, Natascha Gray, Marco Campanini, Marta D Rossell, and Morgan Trassin. Nanoscale design of high-quality epitaxial aurivillius thin films. *Chemistry of Materials*, 33(23):9439–9446, 2021.
- [71] Frank Kubel and Hans Schmid. X-ray room temperature structure from single crystal data, powder diffraction measurements and optical studies of the aurivillius phase  $\text{bi}_5(\text{ti}_3\text{fe})\text{o}_{15}$ . *Ferroelectrics*, 129(1):101–112, 1992.
- [72] Axiel Yaël Birenbaum and Claude Ederer. Potentially multiferroic aurivillius phase  $\text{bi}_5\text{feti}_3\text{o}_{15}$ : cation site preference, electric polarization, and magnetic coupling from first principles. *Physical Review B*, 90(21):214109, 2014.
- [73] T Wesley Surta, Alicia Manjón-Sanz, Eric K Qian, Ryan H Mansergh, T Thao Tran, Lauren B Fullmer, and Michelle R Dolgos. Dielectric and ferroelectric properties in highly substituted  $\text{bi}_2\text{sr}(a)\text{tinb}_2\text{o}_{12}$  ( $a = \text{ca}^{2+}, \text{sr}^{2+}, \text{ba}^{2+}$ ) aurivillius phases. *Chemistry of Materials*, 29(18):7774–7784, 2017.

- [74] Yuri A Mastrikov, Denis Gryaznov, Guntars Zvejnieks, Maksim N Sokolov, Māra Putniņa, and Eugene A Kotomin. Sr doping and oxygen vacancy formation in  $1a1-x$  sr x sco<sub>3</sub>- $\delta$  solid solutions: Computational modelling. *Crystals*, 12(9):1300, 2022.
- [75] Ziqing Lin, Shiyun Lin, Yuan Tian, Alice Van Bokkelen, Maryann Valerio, and Maria A Gomez. Oxygen vacancies altering the trapping in the proton conduction landscape of doped barium zirconate. *The Journal of Physical Chemistry C*, 124(51):27954–27964, 2020.
- [76] Alan Snedden, Philip Lightfoot, Tim Dinges, and M Saiful Islam. Defect and dopant properties of the aurivillius phase  $bi_4ti_3o_{12}$ . *Journal of Solid State Chemistry*, 177(10):3660–3665, 2004.
- [77] Afifah Rosyidah, Djulia Onggo, Khairurrijal, and Ismunandar. Atomic simulations of aurivillius oxides:  $Bi_3TiNbO_9$ ,  $bi_4ti_3o_{12}$ ,  $ba_2bi_4ti_5o_{18}$  and  $ba_2bi_4ti_5o_{18}$  doped with pb, al, ga, in, ta. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 55(1):115–120, 2008.
- [78] Č Jovalekić, M Pavlović, P Osmokrović, and Lj Atanasoska. X-ray photoelectron spectroscopy study of  $bi_4ti_3o_{12}$  ferroelectric ceramics. *Applied Physics Letters*, 72(9):1051–1053, 1998.
- [79] Rene Macquart, Brendan J Kennedy, Takashi Kamiyama, and Fujio Izumi. Structural phase transitions in the ferroelectric oxides  $ba_{1-x}pb_xbi_2nb_2o_9$  ( $x=0.375, 0.625$ ). *Journal of Physics: Condensed Matter*, 16(30):5443, 2004.
- [80] M Krzhizhanovskaya, S Filatov, V Gusarov, P Paufler, R Bubnova, M Morozov, and DC Meyer. Aurivillius phases in the  $bi_4ti_3o_{12}/bifeo_3$  system: Thermal behaviour and crystal structure. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 631(9):1603–1608, 2005.
- [81] Alan Snedden, Charles H Hervoche, and Philip Lightfoot. Ferroelectric phase transitions in  $srb_2nb_2o_9$  and  $bi_5ti_3feo_{15}$ : A powder neutron diffraction study. *Physical Review B*, 67(9):092102, 2003.
- [82] PP Jiang, ZH Duan, LP Xu, XL Zhang, YW Li, ZG Hu, and JH Chu. Phase transformation in multiferroic  $bi_5ti_3feo_{15}$  ceramics by temperature-dependent ellipsometric and raman spectra: An interband electronic transition evidence. *Journal of Applied Physics*, 115(8), 2014.
- [83] W Miller, CW Smith, DS Mackenzie, and KE Evans. Negative thermal expansion: a review. *Journal of materials science*, 44:5441–5451, 2009.
- [84] AS Nowick, BS Lim, and AV Vaysleyb. Nature of the ac conductivity of ionically conducting crystals and glasses. *Journal of non-crystalline solids*, 172:1243–1251, 1994.
- [85] Jin Soo Kim, Byung Chun Choi, Hyun Kyoung Yang, Jung Hyun Jeong, Su Tae Chung, and Sang-Bock Cho. Low-frequency dielectric dispersion and electrical conductivity of pure and  $la$ -doped  $srb_2nb_2o_9$  ceramics. *Journal of the Korean Physical Society*, 52(2):415–420, 2008.
- [86] KL Ngai, AK Jonscher, and CT White. On the origin of the universal dielectric response in condensed matter. *Nature*, 277(5693):185–189, 1979.

- [87] Andrew K Jonscher. Dielectric relaxation in solids. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 32(14):R57, 1999.
- [88] Jeppe C Dyre and Thomas B Schrøder. Universality of ac conduction in disordered solids. *Reviews of Modern Physics*, 72(3):873, 2000.
- [89] James Ross Macdonald, William B Johnson, ID Raistrick, DR Franceschetti, Norbert Wagner, MCH McKubre, DD Macdonald, B Sayers, N Bonanos, BCH Steele, et al. *Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications*. John Wiley & Sons, 2018.
- [90] Fida Rehman, Lin Wang, Hai-Bo Jin, Pervaiz Ahmad, Yongjie Zhao, and Jing-Bo Li. Dielectric relaxation and electrical properties of  $\text{sm}_{0.5}\text{bi}_{0.4}\text{5ti}_{0.3}\text{feo}_{1.5}$  ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, 709:686–691, 2017.
- [91] Qingqing Ke, Xiaojie Lou, Yang Wang, and John Wang. Oxygen-vacancy-related relaxation and scaling behaviors of  $\text{bi}_{0.9}\text{la}_{0.1}\text{fe}_{0.98}\text{mg}_{0.02}\text{o}_3$  ferroelectric thin films. *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, 82(2):024102, 2010.
- [92] Jaill Jeong and Young Ho Han. Electrical properties of acceptor doped  $\text{batio}_3$ . *Journal of electroceramics*, 13:549–553, 2004.
- [93] Xingxing Zhou, Minghe Cao, Zhijian Wang, Yun Rao, Qu Luo, Bo Yang, Hua Hao, Zhonghua Yao, Zhiyong Yu, and Hanxing Liu. Defect chemistry and dielectric behavior of  $\text{sr}_{0.99}\text{ce}_{0.01}\text{ti}_{1-x}\text{o}_3$  ceramics with high permittivity. *Ceramics International*, 44(11):12065–12072, 2018.
- [94] Wanbiao Hu, Yun Liu, Ray L Withers, Terry J Frankcombe, Lasse Norén, Amanda Snashall, Melanie Kitchin, Paul Smith, Bill Gong, Hua Chen, et al. Electron-pinned defect-dipoles for high-performance colossal permittivity materials. *Nature materials*, 12(9):821–826, 2013.
- [95] Tian-Fu Zhang, Xin-Gui Tang, Qiu-Xiang Liu, Sheng-Guo Lu, Yan-Ping Jiang, Xian-Xiong Huang, and Qi-Fa Zhou. Oxygen-vacancy-related relaxation and conduction behavior in  $(\text{pb}_{1-x}\text{bax})(\text{zr}_{0.95}\text{ti}_{0.05})\text{o}_3$  ceramics. *AIP Advances*, 4(10), 2014.
- [96] OG Vendik and SP Zubko. Ferroelectric phase transition and maximum dielectric permittivity of displacement type ferroelectrics  $(\text{ba}_x\text{sr}_{1-x}\text{tio}_3)$ . *Journal of Applied Physics*, 88(9):5343–5350, 2000.
- [97] Boris A Strukov and Arkadi P Levanyuk. *Ferroelectric phenomena in crystals: physical foundations*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [98] Kenji Uchino. *Ferroelectric devices*. CRC press, 2018.
- [99] CC Wang and LW Zhang. Anomalous thermal hysteresis in dielectric permittivity of  $\text{cacu}_3\text{ti}_4\text{o}_{12}$ . *Applied Physics Letters*, 92(13), 2008.
- [100] Haixue Yan, Fawad Inam, Giuseppe Viola, Huanpo Ning, Hongtao Zhang, Qinghui Jiang, TAO Zeng, Zhipeng Gao, and Mike J Reece. The contribution of electrical conductivity, dielectric permittivity and domain switching in ferroelectric hysteresis loops. *Journal of Advanced Dielectrics*, 1(01):107–118, 2011.

- [101] Gang Liu, Shujun Zhang, Wenhua Jiang, and Wenwu Cao. Losses in ferroelectric materials. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 89:1–48, 2015.
- [102] Ralph Bulanadi, Kumara Cordero-Edwards, Philippe Tückmantel, Sahar Saremi, Giacomo Morpurgo, Qi Zhang, Lane W Martin, Valanoor Nagarajan, and Patrycja Paruch. Interplay between point and extended defects and their effects on jerky domain-wall motion in ferroelectric thin films. *Physical Review Letters*, 133(10):106801, 2024.
- [103] Qi Tan, Jianxing Li, and Dwight Viehland. Role of lower valent substituent-oxygen vacancy complexes in polarization pinning in potassium-modified lead zirconate titanate. *Applied physics letters*, 75(3):418–420, 1999.
- [104] Rasmita Jena, K Chandrakanta, Md F Abdullah, P Pal, SD Kaushik, and AK Singh. Structural, magnetic, and magnetodielectric correlations in multiferroic  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ . *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 32:21379–21394, 2021.
- [105] Iulia Ioana Lungu, Alexandru Mihai Grumezescu, and Claudiu Fleaca. Unexpected ferromagnetism—a review. *Applied Sciences*, 11(15):6707, 2021.