



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE
MATERIAIS

EMMANUELLE DE OLIVEIRA SANCHO

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES DIELÉTRICAS DA MATRIZ CERÂMICA
 $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ (SBN) PARA USO EM DISPOSITIVOS DE RF E MICROONDAS**

Fortaleza
2013

EMMANUELLE DE OLIVEIRA SANCHO

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES DIELETRICAS DA MATRIZ CERÂMICA
SrBi₂Nb₂O₉ (SBN) PARA USO EM DISPOSITIVOS DE RF E MICROONDAS**

Tese submetida à Coordenação do Curso de Pós-graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Engenharia e Ciência de Materiais.

Área de concentração: Propriedades Físicas e Mecânicas dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Antônio Sérgio Bezerra Sombra.

**Fortaleza
2013**

EMMANUELLE DE OLIVEIRA SANCHO

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES DIELÉTRICAS DA MATRIZ CERÂMICA
SrBi₂Nb₂O₉ (SBN) PARA USO EM DISPOSITIVOS DE RF E MICROONDAS.**

Tese submetida à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Engenharia e Ciência de Materiais. Área de concentração: Propriedades Físicas e Mecânicas dos Materiais.

Aprovada em: 04/02/2013.

BANCA EXAMINADORA

Prof Dr. Antônio Sérgio Bezerra Sombra (Orientador)
Universidade Federal do Ceará - UFC

Prof. Dr. Igor Frota de Vasconcelos
Universidade Federal do Ceará – UFC

Prof. Dr. Ricardo Emílio Ferreira Quevedo Nogueira
Universidade Federal do Ceará - UFC

Profa. Dra. Francisca Maria Martins Pereira
Universidade Federal do Ceará - UFC

Prof. Dr. Cláudio Lenz César
Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ

Prof. Dr. Mauro Miguel Costa
Universidade Federal do Mato Grosso - UFMT

Dedico este trabalho aos meus amados pais, Francilda e Manoel Sancho e em especial às minhas avós Necília e Cesarina (*in memorium*) que, mesmo sem a oportunidade de estudar, ensinaram muito sobre a vida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus e a Nossa Senhora por me amparar nos momentos difíceis, me dar força interior para superar as dificuldades, mostrar os caminhos nas horas incertas e me suprir em todas as minhas necessidades;

Aos meus pais Manoel Sancho Neto e Francilda de Oliveira Sancho, por todo amor e dedicação que sempre tiveram comigo. O meu eterno agradecimento por acreditar na minha capacidade e sempre estar ao meu lado, me apoiando e me fazendo acreditar que nada é impossível, que abdicaram muitas coisas para me proporcionar a concretização deste sonho - tenho muito orgulho de ser filha de vocês;

Aos meus irmãos Daniel e Soraya, pelo incentivo constante e harmoniosa convivência, bem como a todos os meus familiares, pelo carinho e apoio dispensados em todos os momentos que precisei em especial a tia Ana pelas suas orações e exemplo de vida;

Ao meu noivo Jean, pelo amor, atenção e apoio incondicional me permitindo seguir em frente me guiando em todas as decisões de minha vida;

Aos meus animais de estimação que habitaram esta terra, estiveram aqui para contribuir, cada um com sua maneira peculiar, tornaram meu mundo mais belo;

Ao meu orientador, Prof. Dr. Antônio Sérgio Bezerra Sombra, pela generosa acolhida no processo seletivo do Doutorado. Agradeço pela disponibilidade e agradável convivência durante este período, que contribuiu para o meu crescimento profissional e por ser também um exemplo a ser seguido. Sua orientação foi fundamental para a realização deste trabalho;

Agradeço a Profa. Dra. Francisca Martins, Anida e Paloma, minhas “co-orientadoras”, sempre dispostas a ajudar os que necessitam, seja com sua experiência ou críticas construtivas;

Agradeço também a grande amiga Profa. Dra. Clebiana Peixoto, que merece um parágrafo especial pela humildade, coragem e perseverança em superar as dificuldades, é um exemplo de vida para todos nós;

Aos meus queridos amigos do LOCEM (Laboratório de Telecomunicações e Ciência e Engenharia de Materiais– UFC), Guilherme Morais, Herbert Rodrigues, Paulo Maria, Daniel Barros, Flavio, Gilvan, Davino, Jefferson Sales, Cauby Amorim, José Miranda, Djalma de Sousa, José Silva, Mairton, Ronaldo, Hélber, Denise, Marcos, Múcio, Roger, Agliberto, Graciliano, Paulo Wylliam, Antônio Filho, Nivaldo, Roberval, Sônia, Fabíola, Pierre, Cléber, Júlio César, Maurício, Marcelo Silva, Tatiana, José Carlos, Elaine, Aíla, Cíntia e Liege, pessoas maravilhosas, inteligentes e sempre dispostas a ajudar. É um imenso prazer conviver com vocês, pois, além da aprendizagem profissional, tenho aprendido lições que levarei por toda a vida;

Este agradecimento também se estende ao Laboratório de Desenvolvimento de Materiais Cerâmicos e Biomateriais da UFC, carinhosamente conhecidos como a família Quevedo, como líder Prof. Ricardo Emílio Ferreira Quevedo Nogueira e pesquisadores Dr. Sílvio Albuquerque, Éden Duarte, Paulo Demétrios, Halisson Pinheiro, Erisandra Rodrigues, Jeann Diniz, Suely Alves, Cândido, Renatinha, Daniel Pimentinha, Raquel e Rejane Mota agradeço a todos pela atenção e carinho, bem como pelos ensinamentos na área de cerâmicas e momentos de descontração;

Ao Prof. Dr. Lindberg Lima Gonçalves, a quem admiro imensamente, pela participação na banca de qualificação, contribuindo significativamente com a qualidade deste trabalho, além da inestimável contribuição nos assuntos administrativos da Coordenação;

Ao Prof. Dr. Sasaki, pelo gentil apoio e importantes considerações realizadas neste trabalho e aos amigos do Laboratório de Raios-X da UFC, em especial a Núbia e Joseane pela sincera amizade e companheirismo;

A todos os professores e amigos do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, em especial ao Lucivaldo por tirar todas as dúvidas sobre o curso;

Agradeço especialmente a Capes – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, pelo apoio financeiro com a manutenção da bolsa de estudos;

A todos os que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho, o meu mais profundo agradecimento e que Deus os abençoe sempre.

“Se um dia tiver que escolher entre o mundo e o amor... Lembre-se: Se escolher o mundo ficará sem o amor, mas se escolher o amor com ele você conquistará o mundo.”

(Albert Einstein)

RESUMO

O grupo de materiais ferroelétricos com camada de bismuto (BLSFs) tem sido extensivamente estudados, devido à sua potencial utilização em memórias de acesso aleatório (aplicações FeRAMs). Estruturas perovskita em camadas de bismuto de $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ (SBN) pertencem a família Aurivillius, que têm a fórmula geral $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1})^{2-}$, onde os sítios A são ocupados por cátions maiores, enquanto que os cátions com elevada valência estão localizados em sítios B e n é o número de camadas octaédricas entre as camadas de bismuto $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$. A presença de camadas de bismuto serve como amortecedor para suportar a fadiga da polarização e preservar a estabilidade do bismuto em ferroelétricos de camadas estruturadas. Neste trabalho, as propriedades estruturais e dielétricas de $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ (SBN) em função do nível de adição de Bi_2O_3 ou La_2O_3 em radiofrequências (RF) e micro-ondas foram estudados. O SBN foi preparado utilizando o método de reação em estado sólido com a adição de 3, 5, 10 e 15% de Bi_2O_3 ou La_2O_3 . A única fase ortorrômbica foi formada após a calcinação a 900°C durante 2h. A análise por difração de Raios X (DRX), utilizando o refinamento de Rietveld confirmou a formação de uma única fase com um composto de estrutura cristalina ($a = 5,5129\text{\AA}$, $b = 5,5183\text{\AA}$, $c = 25,0819\text{\AA}$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$). A microscopia eletrônica de varredura (MEV) do material mostrou morfologias globulares (quase esférica) de grãos em toda a superfície das amostras. A temperatura de Curie encontrada para a amostra não dopada foi de 400°C . Com adições de Bi^{3+} , a temperatura diminuiu e com adições de La^{3+} a temperatura de Curie aumentou significativamente acima de 450°C . Nas medições das propriedades dielétricas de SBN à temperatura ambiente, a 10 MHz, foi observado os maiores valores de permissividade para SBN5LaP (5% de La_2O_3), com valores de 116,71 e a mais baixa perda (0,0057) foi obtido por SBN15LaP (15% de La_2O_3). Na região de frequência de micro-ondas, amostras adicionadas de Bi_2O_3 mostraram maior permissividade dielétrica que amostras adicionadas de La_2O_3 , destacamos a SBN15BiG (15% Bi_2O_3) com a permissividade dielétrica mais elevada em 70,32 (3,4 GHz). Os valores de constante dielétrica estão compreendidos na faixa de 28-71 e as perdas dielétricas são da ordem de 10^{-2} . As amostras foram estudadas para possíveis aplicações em RF e componentes de micro-ondas.

ABSTRACT

The group of ferroelectric materials with bismuth layer (BLSFs) has been extensively studied due to their potential use in random access memories (FeRAMs applications). Layered structures of perovskite bismuth $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ (SBN) belong to the Aurivillius family, which has the general formula $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1})^{2-}$, where the sites are occupied by the larger cations, whereas the cations with high valence are located in sites B and n is the number of octahedral layers between the layers of bismuth $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$. The presence of the bismuth layer serves as a buffer to withstand fatigue and polarization preserving the stability of the bismuth layer structured ferroelectrics. In this work, the structural and dielectric properties of $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ (SBN) based on the level of addition of Bi_2O_3 or La_2O_3 on radio frequencies (RF) and microwave were studied. The SBN was prepared using the method of solid state reaction with the addition of 3, 5, 10 and 15% of Bi_2O_3 and La_2O_3 . A single orthorhombic phase was formed after calcination at 900°C for 2h. The analysis by X-ray diffraction (XRD) using the Rietveld refinement confirmed the formation of a single phase compound with a crystal structure ($a = 5.5129\text{\AA}$, $b = 5.5183\text{\AA}$, $c = 25.0819\text{\AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$). The scanning electron microscopy (SEM) showed the material (nearly round) globular grain morphologies across the surface of the samples. The Curie temperature found for the undoped sample was 400°C . With additions of Bi^{3+} , and the decreased temperature and with additions of La^{3+} Curie temperature rose significantly above 450°C . In the measurement of the dielectric properties of SBN at room temperature to 10 MHz, the highest values for permittivity SBN5LaP (5% La_2O_3) were observed, with values of 116.71 and the lowest loss (0.0057) was obtained by SBN15LaP (15% La_2O_3). In the region of frequency microwave, added Bi_2O_3 samples showed higher dielectric permittivity than La_2O_3 samples added, highlight the SBN15BiG (15% Bi_2O_3) with higher dielectric permittivity in 70.32 (3.4GHz). The values of dielectric constant are included in the range of 28-71 and the dielectric losses are of the order of 10^{-2} . The samples were investigated for possible applications in RF and microwave components.

LISTA DE FIGURAS

		p.
Figura 3.1	Prensagem isostática. Técnica do molde úmido. Fases da operação.....	30
Figura 3.2	Prensagem uniaxial. Efeito simples e duplo efeito.....	31
Figura 3.3	Variação da pressão de prensagem aplicada nas regiões do molde provocada pela fricção entre as partículas e entre estas e as paredes do molde.....	32
Figura 3.4	Representação vetorial da tensão aplicada e corrente resultante em modo alternado em um circuito RC paralelo.....	39
Figura 3.5	Microestrutura de um corpo cerâmico sinterizado, e, representação da microestrutura segundo o modelo de Brick-Layer.....	40
Figura 3.6	Circuito equivalente usado para analisar a impedância deste sistema, onde temos um elemento RC associado ao grão e outro ao contorno de grão. Diagrama de impedância no plano complexo, com o centro do semicírculo localizado sob os eixos das abscissas.....	41
Figura 3.7	Diagrama de impedância com o semicírculo descentralizado de um ângulo θ . O centro C encontra-se abaixo do eixo horizontal.....	42
Figura 3.8	Diagramas de impedância com dois semicírculos com frequências de relaxação τ_1 e τ_2 . (a) Separação dos semicírculos já que $\tau_1/\tau_2 = 100$. (b) Superposição dos arcos devida $\tau_1/\tau_2 = 10$	43
Figura 3.9	Representação hipotética de um cristal centrossimétrico (a) e outro não centrossimétrico (b).....	48
Figura 3.10	Estrutura hipotética de um cristal ferroelétrico de fórmula AB. (a) Representação da estrutura dos íons. (b) Dipolos associados a esta estrutura.....	49
Figura 3.11	Estrutura de domínios em um cristal na fase não simétrica.....	50

Figura 3.12	Potencial em função do Raio, nos quais os átomos de uma célula unitária de perovskita podem se mover em duas direções com aplicação de um campo elétrico externo.....	51
Figura 3.13	Domínios ferroelétricos: (a) representa um conjunto de domínios com orientação aleatória, no seu estado natural; (b) orientação dos domínios em uma dada direção devido a aplicação de um campo elétrico externo; e (c) os domínios permanecem orientados com a retirada do campo elétrico, mas alguns tendem a voltar ao estado de origem, não acontecendo devido a polarização do material.....	52
Figura 3.14	Ciclo de histerese ferroelétrica para um dado cristal.....	53
Figura 3.15	Estrutura Perovskita.....	55
Figura 3.16	Compostos do tipo Aurivillius.....	56
Figura 3.17	Configuração das celas unitárias e direções de polarização das possíveis estruturas ferroelétricas tetragonais (a), ortorrômbicas (b), romboédricas (c), e, da estrutura paraelétrica cúbica (d).....	57
Figura 3.18	Configuração da polarização em um material de estrutura perovskita devido o deslocamento dos cátions do sítio B para baixo (A), para cima (B) e centrossimétrico (C).....	58
Figura 4.1	Esquema de dois caminhos possíveis pelos quais um conjunto de partículas pode reduzir sua energia. (a) Densificação seguido de crescimento de grãos. Neste caso, um encolhimento do compacto tem de ocorrer, (b) Transformação, onde os grãos grandes crescem em detrimento dos menores.....	61
Figura 4.2	Curvas de histerese típicos de vários tipos de cerâmicas ferroelétricas:(a) material dielétrico; (b) memória ferroelétrica; (c) material relaxor, e (d) material antiferroelétrico.....	67
Figura 4.3	Circuito Sawyer-Tower para medida de polarização versus campo elétrico em materiais ferroelétricos.....	68

Figura 4.4	Ilustração do método de Hakki-Coleman.....	70
Figura 5.1	Difração de Raios X das amostras de $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ calcinado a 800, 850 e 900°C por 2h.....	73
Figura 5.2	Difração de Raios X das amostras de SBN sem adição e SBN com adições de 3, 5, 10 e 15% de Bi_2O_3 , $*(\text{Sr}_{0.6}\text{Bi}_{0.305})_2\text{Bi}_2\text{O}_7$ e $\diamond\text{Bi}_3\text{NbO}_7$	75
Figura 5.3	Difração de Raios X das amostras de SBN sem adição e SBN com adições de 3, 5, 10 e 15% de La_2O_3 , $*\text{LaNbO}_4$	76
Figura 5.4	Refinamento de Rietveld da amostra de SBN calcinada, a) SBN sem adição calcinada a 900°C, (b) SBN3BiG, (c) SBN5BiG, (d) SBN10BiG, e, (e) SBN15BiG sinterizadas a 850°C.....	79
Figura 5.5	Refinamento de Rietveld das amostras de SBN, (a) SBN sem adição, (b)SBN3LaP, (c) SBN5LaP, (d) SBN10LaP, e, (e) SBN15LaP sinterizadas a 1000°C.....	81
Figura 5.6	Tamanho do cristalito SBN de acordo com as adições de Bi_2O_3 sinterizadas a 850°C.....	85
Figura 5.7	Tamanho do cristalito SBN de acordo com as adições de La_2O_3 sinterizadas a 1000°C.....	85
Figura 5.8	Micrografias das amostras: (a)SBN0BiG, (b) SBN5BiG, (c) SBN10BiG, (d) SBN0BiP, (e) SBN5BiP e (f) SBN10BiP.....	87
Figura 5.9	Micrografias das amostras: (a) SBN0LaG, (b) SBN3LaG, (c) SBN5LaG, (d) SBN10LaG, e, (e) SBN15LaG.....	88
Figura 5.10	Permissividade dielétrica (ϵ_r') das amostras SBNBiG, sinterizadas a 850°C/2h.....	92
Figura 5.11	Permissividade dielétrica (ϵ_r') das amostras SBNBiP, sinterizadas a 850°C/2h.....	93
Figura 5.12	Permissividade dielétrica (ϵ_r') das amostras SBNLaG, sinterizadas a 1000°C/2h.....	95
Figura 5.13	Permissividade dielétrica (ϵ_r') das amostras SBNLaP, sinterizadas a 1000°C/2h.....	96
Figura 5.14	Fator de dissipação ($\text{tg } \delta$) em função da frequência para as amostras SBNBiG, sinterizadas a 850°C/2h.....	98

Figura 5.15	Fator de dissipação ($\text{tg } \delta$) em função da frequência para as amostras SBNBiP, sinterizadas a 850°C/2h.....	98
Figura 5.16	Fator de dissipação ($\text{tg } \delta$) em função da frequência para as amostras SBNLaG, sinterizadas a 1000°C/2h.....	99
Figura 5.17	Fator de dissipação ($\text{tg } \delta$) em função da frequência para as amostras SBNLaP, sinterizadas a 1000°C/2h.....	100
Figura 5.18	Gráfico da condutividade a.c. (σ_{ac}) das amostras SBNBiG, sinterizadas a 850°C/2h.....	102
Figura 5.19	Gráfico da condutividade a.c. (σ_{ac}) das amostras SBNBiP, sinterizadas a 850°C/2h.....	103
Figura 5.20	Gráfico da condutividade a.c. (σ_{ac}) das amostras SBNLaG, sinterizadas a 1000°C/2h.....	104
Figura 5.21	Gráfico da condutividade a.c. (σ_{ac}) das amostras SBNLaP, sinterizadas a 1000°C/2h.....	105
Figura 5.22	Gráfico do coeficiente de variação da capacitância com a temperatura (TCC) em função de diferentes adições de Bi_2O_3	108
Figura 5.23	Gráfico do coeficiente de variação da capacitância com a temperatura (TCC) em função de diferentes adições de La_2O_3	108
Figura 5.24	Módulo dielétrico imaginário em função da frequência em diferentes temperaturas para as amostras (a) SBN0BiG, (b) SBN3BiG, (c) SBN5BiG, (d) SBN10BiG, e, (e) SBN15BiG.....	112
Figura 5.25	Módulo dielétrico imaginário em função da frequência em diferentes temperaturas para as amostras (a) SBN0LaP, (b) SBN3LaP, (c) SBN5LaP, (d) SBN10LaP, e, (e) SBN15LaP.....	113
Figura 5.26	Energia de ativação obtidos pela condutividade dielétrica e pelo módulo dielétrico imaginário para as amostras (a) SBN0BiG, (b) SBN3BiG, (c) SBN5BiG, (d) SBN10BiG, e, (e) SBN15BiG.....	125
Figura 5.27	Energia de ativação obtidos pela condutividade dielétrica e pelo módulo dielétrico imaginário para as amostras (a) SBN0LaP, (b) SBN3LaP, (c) SBN5LaP, (d) SBN10LaP, e, (e) SBN15LaP.....	116

Figura 5.28	Permissividade dielétrica real (ϵ') em função da frequência para diferentes temperaturas para as amostras (a) SBN0BiG, (b) SBN3BiG, (c) SBN5BiG, (d) SBN10BiG, e, (e) SBN15BiG	119
Figura 5.29	Permissividade dielétrica real (ϵ') em função da frequência para diferentes temperaturas para as amostras (a) SBN0LaP, (b) SBN3LaP, (c) SBN5LaP, (d) SBN10LaP, e, (e) SBN15LaP.....	120
Figura 5.30	Impedância imaginária (Z'') em função da frequência em diferentes temperaturas para as amostras (a) SBN0BiG, (b) SBN3BiG, (c) SBN5BiG, (d) SBN10BiG, e, (e) SBN15BiG.....	122
Figura 5.31	Impedância imaginária (Z'') em função da frequência em diferentes temperaturas para as amostras (a) SBN0LaP, (b) SBN3LaP, (c) SBN5LaP, (d) SBN10LaP, e, (e) SBN15LaP.....	123
Figura 5.32	Circuito equivalente RC.....	124
Figura 5.33	Impedância complexo (parte real da impedância Z' versus a parte imaginária Z'') nas temperaturas de 350 a 450°C para as amostras (a) SBN0BiG, (b) SBN3BiG, (c) SBN5BiG, (d) SBN10BiG, e, (e) SBN15BiG.....	126
Figura 5.34	Impedância complexo (parte real da impedância Z' versus a parte imaginária Z'') nas temperaturas de 350 a 450°C para as amostras (a) SBN0LaP, (b) SBN3LaP, (c) SBN5LaP, (d) SBN10LaP, e, (e) SBN15LaP.....	127
Figura 5.35	Caracterização ferroelétrica para a cerâmica SBN. (a) SBN0BiG, (b) SBN3BiG, (c) SBN5BiG, (d) SBN10BiG e (e) SBN15BiG.....	129
Figura 5.36	Caracterização ferroelétrica para a cerâmica SBN. (a) SBN0LaP, (b) SBN3LaP, (c) SBN5LaP, (d) SBN10LaP e (e) SBN15LaP.....	130
Figura 5.37	Grau de orientação do eixo-c, (P_c) e polarização remanente (P_r) em uma função da concentração de Bi_2O_3	135
Figura 5.38	Grau de orientação do eixo-c, (P_c) e polarização remanente (P_r) como uma função da concentração de La_2O_3	136
Figura 5.39	Curvas de constante dielétrica x temperatura para as amostras de SBNBiG.....	137

Figura 5.40	Curvas de constante dielétrica x temperatura para as amostras de SBNLaP.....	137
Figura 5.41	(a) Permissividade dielétrica (ϵ'_r) e (b) Perda dielétrica ($\tan\delta_E$), em diferentes adições de Bi_2O_3 ou La_2O_3 , em frequências de micro-ondas a temperatura ambiente.....	141

LISTA DE TABELAS

		p.
Tabela 3.1	Exemplos de ligantes utilizados em processamento cerâmico.....	34
Tabela 3.2	Compostos que apresentam estrutura do tipo perovskita, onde C = cúbico, T = tetragonal e O = ortorrômbico.....	59
Tabela 4.1	Materiais precursores utilizados na preparação das amostras cerâmicas ferroelétricas.....	60
Tabela 4.2	Diferentes amostras preparadas e propriedades dos ligantes utilizados (20 ^o C).....	61
Tabela 4.3	Temperatura dos patamares durante o processo de sinterização para amostras de diferentes dimensões e composições.....	63
Tabela 5.1	Parâmetros obtidos no Refinamento de Rietveld para o SBN em diferentes temperaturas de calcinação.....	78
Tabela 5.2	Parâmetros obtidos no Refinamento de Rietveld para as amostras de SBN.....	83
Tabela 5.3	Densidade obtida pelos métodos de Arquimedes e Rietveld para amostras de SBN sinterizadas.....	90
Tabela 5.4	Permissividade dielétrica (ϵ_r') e fator de dissipação ($\tan \delta$) das amostras SBNBi sinterizadas a 850 ^o C/2h a temperatura ambiente.....	94
Tabela 5.5	Permissividade dielétrica (ϵ_r') e fator de dissipação ($\tan \delta$) das amostras SBNLa sinterizadas a 1000 ^o C/2h a temperatura ambiente.....	94
Tabela 5.6	Valores da Condutividade dielétrica (σ_{ac}) em função da frequência para as amostras adicionadas com Bi ₂ O ₃	106
Tabela 5.7	Valores da Condutividade dielétrica (σ_{ac}) em função da frequência para as amostras adicionadas com La ₂ O ₃	106
Tabela 5.8	Valores de TCC em função das adições de Bi ₂ O ₃ nas frequências estudadas.....	110

Tabela 5.9	Valores de TCC em função das adições de La_2O_3 nas frequências estudadas.....	110
Tabela 5.10	Valores de energia de ativação obtidos pelos gráficos de condutividade dielétrica, σ , e, pelo módulo dielétrico imaginário, M	114
Tabela 5.11	Parâmetros ferroelétricos para a cerâmica SBN nas frequências de 100 mHz, 500 mHz e 1 Hz.....	131
Tabela 5.12	Parâmetros ferroelétricos para a cerâmica SBN nas frequências de 3 Hz, 5 Hz e 10 Hz.....	132
Tabela 5.13	Valores de altura (h), diâmetro (D), $D:h$, f_r , ϵ'_r e $\tan \delta$ em microondas.....	138

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

SBN	SrBi ₂ Nb ₂ O ₉ .
ICSD	<i>Inorganic Crystal Structure Database.</i>
JCPDS	<i>Joint Committe of Powders Diffraction Studies.</i>
FWHM	<i>Full Width at the Half Maximum</i> - Largura total à meia altura.
R _{wp}	Erro residual ponderado.
R _{exp}	Valor esperado para R _{wp} .
S	Qualidade do refinamento.
d _{WD}	Estatística de <i>Durbin-Watson</i> .
V	Volume da célula.
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura.
C	Capacitância.
E _a	Energia de ativação.
TCC	Coeficiente de variação da Capacitância com a Temperatura.
P _s	Polarização de saturação.
P _r	Polarização remanescente.
E _C	Campo coercitivo.
ε' _r	Permissividade dielétrica.
ε ₀	Permissividade livre no vácuo.
tan δ _E	Tangente de perda dielétrica.
Q	Fator de qualidade.

τ_f	Coeficiente da frequência ressonante.
ω	Frequência angular.
σ_{ac}	Condutividade dielétrica AC.
M	Módulo dielétrico.
k	Constante de <i>Boltzmann</i> .
σ_0	Fator pré-exponencial ou fator de frequência.
T	Temperatura.
T_c	Temperatura de <i>Curie</i> .
Z	Impedância.
D	Diâmetro.
h	Altura.
f_r	Frequências de ressonância.
PVA	Álcool Polivinílico.
RF	Radio Frequência.

SUMÁRIO

	p.
LISTA DE FIGURAS	
LISTA DE TABELAS	
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	
1	INTRODUÇÃO..... 23
2	OBJETIVOS..... 25
2.1	Objetivos Gerais..... 25
2.2	Objetivos Específicos..... 25
3	<i>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</i> 26
3.1	Materiais Cerâmicos..... 26
3.2	Caracterização dos Materiais..... 36
3.2.1	<i>Propriedades elétricas nos sólidos</i> 36
3.3	Espectroscopia de impedância..... 38
3.4	Materiais Ferroelétricos..... 44
3.4.1	<i>Domínios e dipolos ferroelétricos</i> 48
3.4.2	<i>Histerese ferroelétrica</i> 53
3.4.3	<i>Materiais Ferroelétricos com estrutura perovskita</i> 55
4	MATERIAL E MÉTODOS..... 60
4.1	Matéria-prima: Preparação dos materiais cerâmicos na forma de pó..... 60
4.2	Composição e preparação das amostras cerâmicas sinterizadas..... 61
4.3	Técnicas de caracterização..... 63
4.3.1	<i>Difração de Raios-X</i> 63
4.3.1.1	<i>Identificação das fases do SrBi₂Nb₂O₉</i> 63
4.3.1.2	<i>Refinamento pelo Método Rietveld</i> 63
4.3.2	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i> 64
4.3.3	<i>Densidade</i> 64
4.3.4	<i>Espectroscopia de Impedância</i> 65
4.3.4.1	<i>Medidas de Radiofrequência a temperatura ambiente</i> 65
4.3.4.2	<i>Medidas de Radiofrequência com variação de temperatura</i> 66

4.3.5.	<i>Histerese elétrica.....</i>	66
4.3.6.	<i>Medidas em micro-ondas.....</i>	70
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	72
5.1	Difração de Raios X do SrBi₂Nb₂O₉.....	77
5.1.1	<i>Refinamento dos difratogramas do SrBi₂Nb₂O₉.....</i>	77
5.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	82
5.3	Densidade.....	89
5.4	Espectroscopia de Impedância.....	91
5.4.1	<i>Caracterização em Radiofrequência a temperatura ambiente.</i>	91
5.4.2	<i>Caracterização em Radiofrequência com variação de temperatura.....</i>	107
5.5	Histerese Elétrica.....	128
5.6	Medidas em Micro-ondas.....	138
6	CONCLUSÕES.....	140
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	142
8	REFERÊNCIAS.....	143
9	PUBLICAÇÕES.....	152
9.1	Artigos Publicados.....	152
9.2	Trabalhos apresentados em Congressos.....	153
9.3	Resumos publicados em anais de Congressos.....	156

ANEXOS

1 INTRODUÇÃO

O grupo de materiais ferroelétricos com camadas de bismuto (BLSFs) tem sido extensivamente investigado, devido à sua potencial utilização em memórias de acesso aleatório (aplicações FeRAMs). Estruturas perovskita em camadas de bismuto de $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ (SBN) pertencem a família Aurivillius, que têm a fórmula geral $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1})^{2-}$, onde os sítios A são ocupados por cátions maiores, enquanto que os cátions com elevada valência estão localizados em sítios B e n é o número de camadas octaédricas entre as camadas de bismuto $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$. As camadas de Bismuto foram incorporadas para funcionar como amortecedor suportando a fadiga da polarização e preservando a estabilidade do bismuto em ferroelétricos de camadas estruturadas (AURIVILLIUS, 1949).

Várias propriedades do SBN representam uma boa alternativa ao uso do titanato zirconato de chumbo, PZT, apresentando grande polarização remanente, baixo campo coercitivo, alta temperatura de Curie e mais baixa temperatura de sinterização. A adição de óxido de vanádio resultou em um aumento na temperatura de Curie e relatou-se que a substituição parcial dos íons de nióbio por íons de menor polarizabilidade como o vanádio, leva a um aumento da distorção do octaedro de nióbio da perovskita (ROBERTSON, 1996); (WU, 2000).

Um grande esforço foi realizado a fim de investigar os efeitos da dopagem nas propriedades do material contendo camadas de bismuto do tipo perovskita, devida a uma possibilidade de que essa dopagem levaria a alterações nas propriedades da família Aurivillius.

Muitas pesquisas informam sobre a substituição do cátion Nb^{5+} por outros cátions e encontraram um aumento significativo nas propriedades dielétricas e ferroelétricas. A substituição de cátions também foi relatada por alguns autores para introduzir mudanças na temperatura de Curie. Assim, esforços significativos têm sido feitos para melhorar as propriedades dielétricas e diminuir a temperatura de sinterização do SBN. Tem sido relatado que a dopagem pode afetar grandemente a estrutura cristalina, propriedades dielétricas e condutividades elétricas de materiais ferroelétricos como o SBN. Constataram que uma dopagem com óxido de lantânio em cerâmicas SBN levou a um grande aumento da polarização (até 60%). No

entanto, não se tem uma clara compreensão do mecanismo para o aumento de polarização do SBN (LIU, 2007).

Pesquisas científicas são realizadas na busca constante de materiais com elevado desempenho, sejam eles mecânicos ou térmicos, e, características diferenciadas para uso em tecnologia nos mais diversos tipos de dispositivos conferindo-lhe ainda menores custos.

Na literatura, é usual adicionar óxido de bismuto durante o processo de fabricação devido à volatilização desse material das camadas de bismuto. Neste trabalho, a cerâmica foi preparada seguindo uma metodologia de fabricação a seco, e, as propriedades estruturais e dielétricas estudadas a fim de obter uma compreensão dos efeitos de adição dos íons La^{3+} ou Bi^{3+} em RF (Rádio Frequência) e propriedades de micro-ondas na matriz SBN.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos Gerais

Sintetizar a cerâmica $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ (SBN);

Analisar suas propriedades estruturais e elétricas, e, verificar como elas são afetadas com a adição de diferentes concentrações de óxidos de bismuto e lantânio;

Verificar aplicações em dispositivos eletrônicos na faixa de rádio frequência e micro-ondas, assim como em outras prováveis aplicações.

2.2 Objetivos Específicos

Obter a cerâmica $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ (SBN) através de moagem de alta energia e adições de 3, 5 10 e 15% de óxidos de bismuto e lantânio;

Identificar a estrutura do material e as fases nele presentes por Difração de Raios X utilizando o método Rietveld de refinamento de estruturas;

Determinar a morfologia do material por análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);

Determinar e estudar as propriedades dielétricas (permissividade dielétrica, tangente de perda dielétrica, condutividade dielétrica, coeficiente de variação da capacitância com a temperatura – TCC, módulo dielétrico, impedância dielétrica) na região de rádio frequência através de Espectroscopia de Impedância;

Determinar e estudar as propriedades elétricas (polarização remanente, polarização de saturação e campo coercitivo) através de histerese elétrica;

Obter um material com elevado desempenho para uso em tecnologia nos mais diversos tipos de dispositivos.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Materiais Cerâmicos

Os materiais cerâmicos são materiais inorgânicos, não metálicos, formados por elementos metálicos e não metálicos ligados quimicamente entre si fundamentalmente por ligações iônicas e/ou covalentes. Como exemplos destes materiais podem ser citados os carbonetos (carboneto de silício - SiC), os nitretos (nitreto de silício-Si₃N₄), óxidos (alumina-Al₂O₃), silicatos (silicato de zircônia-ZrSiO₄) etc. (SMITH, 1998).

Devido à existência de planos de deslizamento independentes e ligações iônicas e/ou covalentes, os materiais cerâmicos são materiais duros e frágeis com pouca tenacidade e ductilidade. A ausência de elétrons livres torna-os bons isolantes térmicos e elétricos. Possuem geralmente altas temperaturas de fusão e estabilidade química, o que lhes confere resistência à corrosão (KINGERY et al, 1976).

Dentre as inúmeras definições para materiais cerâmicos, destacamos uma clássica: “A arte e ciência de fazer e usar artigos sólidos que têm como componente essencial materiais inorgânicos não metálicos” (KINGERY, 1960). Os materiais cerâmicos podem ser divididos em dois grandes grupos, os cerâmicos tradicionais e os cerâmicos técnicos ou de engenharia, também chamados de avançados.

Os materiais cerâmicos tradicionais são obtidos a partir de três componentes básicos, a argila (silicato de alumínio hidratado (Al₂O₃.SiO₂.H₂O) com aditivos), a sílica (SiO₂) e o feldspato (K₂O.Al₂O₃.6SiO₂). Telhas, tijolos, a porcelana, louça sanitária e moldes cerâmicos são exemplos de aplicação deste grupo de materiais. Ao contrário dos cerâmicos tradicionais, os cerâmicos técnicos são geralmente formados por compostos puros, ou quase puros, tal como o óxido de alumínio (alumina - Al₂O₃), óxido de zircônio (zircônia - ZrO₂), o carboneto de silício (SiC) e o nitreto de silício (Si₃N₄). Como aplicação pode-se citar a utilização do carboneto de silício em aços ferramenta, e a alumina em revestimentos de fornos, parafusos e invólucros cilíndricos de lâmpadas de alta intensidade (BARSOUM, 1997).

A principal diferença entre cerâmicas avançadas e tradicionais é fundamentalmente a maior exigência para as primeiras, no que diz respeito

à conformidade e confiabilidade. Para se atingirem as características necessárias sob esses dois aspectos, procura-se diminuir o número de variáveis envolvidas, ou seja, geralmente se trabalha com matérias-primas relativamente puras, processos rigorosamente controlados e sofisticadas técnicas de caracterização. Há também um considerável número de teorias que auxiliam no entendimento de cada uma das etapas que constituem o processo e na inter-relação entre essas etapas, de tal forma, que os efeitos resultantes da alteração de uma determinada variável podem ser previstos e entendidos (LOLLI et al, 2000).

As técnicas mais utilizadas para a preparação de materiais cerâmicos são:

- Método cerâmico ou reação em estado sólido: Consiste na mistura mecânica de óxidos e/ou carbonatos do metal que irão formar a cerâmica. Nesta técnica são utilizados moinhos, que podem ser de bolas, vibratório, de atrito, dentre outros, e, em seguida este é submetido a um tratamento em elevadas temperaturas, denominado por calcinação;
- Coprecipitação: A formação da cerâmica é baseada na preparação de soluções aquosas de cloretos, nitratos ou sulfatos de ferro, e metais divalentes como Ni, Co, Ba, Mg, Sr, etc., em concentrações necessárias para composição, e sua precipitação simultânea na forma de hidróxidos na presença de NaOH;
- Precursor: Envolve a síntese de um composto dito precursor, no qual os reagentes estão presentes na estequiometria desejada. Sob aquecimento, o precursor se decompõe formando a cerâmica.
- Sol-Gel: Compreende o preparo de um sol, que é a dispersão das partículas sólidas (a fase dispersa), em um líquido (a dispersão média). O sol é preparado pela mistura de soluções concentradas contendo os cátions de interesse, com um solvente orgânico como a dispersão média. O sol geralmente é desestabilizado pela adição de água. Enquanto o gel é um sistema formado pela estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas (gel polimérico) que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios. No final a cerâmica é obtida pela compactação e sinterização do pó em uma determinada temperatura.

- Spray-drying: É o processo de precipitação de uma solução concentrada de cátion que forma a cerâmica por evaporação do solvente em alta pressão. A solução é pulverizada em alta pressão em pequenas gotículas, o solvente é evaporado rapidamente por um fluxo ascendente de gás quente. As partículas obtidas são compactadas e calcinadas para produzir a cerâmica. Técnica utilizada para a fabricação da ferrita de YIG (MATSUMOTO *et al.*, 1991);
- Freeze-drying: As soluções aquosas concentradas também são pulverizadas em pequenas gotículas, em seguida são rapidamente resfriadas dentro de um banho em baixa temperatura, com acetona, nitrogênio líquido ou hexano;
- Combustão: Reação redox exotérmica entre o nitrato metálico (oxidante) e o combustível, tetraformato de triazina - TFTA – $C_4H_{16}N_6O_2$ ou o ácido oxálico de dihidrazina ODH – $C_2H_6N_4O_2$. Neste processo, quantidades estequiométricas de nitratos são dissolvidos em uma quantidade mínima de água. Em seguida, o combustível é adicionado e o recipiente é aquecido a 350°C em um forno;
- Recristalização vítrea: O vidro é preparado pela fundição dos reagentes (BaO , Fe_2O_3 e B_2O_3) a uma temperatura entre 1000-1300°C. Para obter a fase vítrea, o material fundido é prensado entre os blocos de cobre (*splat-cooling*). As partículas das cerâmicas são obtidas como pequenos cristais na matriz de vidro por tratamento térmico e são separados por lixiviação e lavagem.

A síntese de materiais cerâmicos, quando realizada por uma mistura de óxidos aliada ao uso de altas temperaturas é denominada por processo de reação de estado sólido (RES) ou método cerâmico convencional, o qual foi utilizado para a síntese do SBN neste trabalho.

A moagem a seco dos pós-cerâmicos em relação ao sistema úmido, oferece muitas vantagens em sistemas industriais, como menores custos energéticos, sobretudo de energia térmica, eliminação dos custos referentes aos defloculantes e aditivos, menores custos de manutenção e impacto ambiental. O melhoramento do ponto de vista tecnológico do processo de moagem a seco está ligado ao fato de que é possível alcançar granulometrias consideravelmente menores que as obtidas com os sistemas tradicionais, comparáveis com aquelas provenientes dos moinhos cilíndricos a úmido, além de apresentar uma elevada produtividade.

A sucessiva granulação dos pós-moídos a seco proporciona a obtenção de aglomerados com forma e granulometria semelhantes às obtidas com a moagem a úmido e atomizados, e assim, procede-se à fase de prensagem. Além disto, a maior compactação dos grãos obtidos por aglomeração resulta nas seguintes vantagens: a obtenção de uma maior densidade do corpo prensado a verde e uma menor retração de queima em relação aos produtos conformados com pós-atomizados (BORBA et al, 1996).

Na moagem de alta energia, os reatores ou frascos são organizados em um eixo de rotação e é acionado um mecanismo que faz com que os frascos girem em torno de seu próprio eixo. A força centrífuga produzida pela rotação dos frascos em torno de seu próprio eixo e a que é produzida pela rotação do disco de apoio agem no conteúdo do frasco, que incluem os materiais a serem moídos e as esferas de moagem. Isso faz com que as esferas de moagem produzam dentro do frasco o efeito de atrito, entre esferas e o material, e o efeito do impacto colidindo as esferas entre si e com o material. Um moinho planetário, combinado com frascos de materiais de alta densidade, tais como aço inoxidável e carboneto de tungstênio podem fornecer alta energia na moagem. Vários materiais ferroelétricos já foram sintetizados utilizando moinhos planetários (KONG, 1999, 2000 e 2001; RICOTE, 2001).

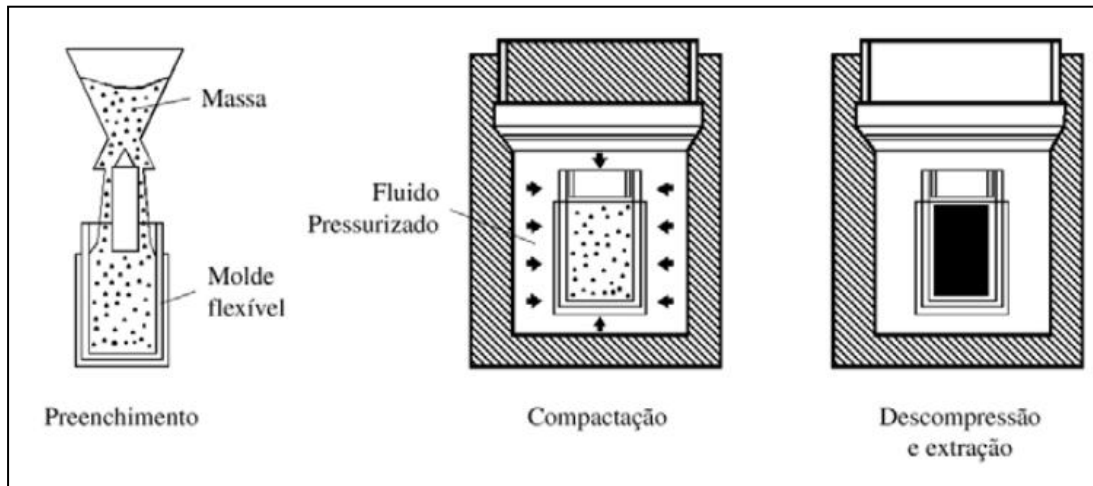
Métodos de conformação podem ser classificados em duas categorias: técnicas a seco, que são aquelas em que a porção de pó inorgânico predomina, esta inclui a prensagem uniaxial; a técnica a úmido, na qual o pó inorgânico está em um meio aquoso, polimérico ou com solvente orgânico (RICHERSON, 2006).

A operação de prensagem compreende no preenchimento da cavidade do molde, compactação da massa e extração da peça. Sua elevada produtividade, facilidade de automação e capacidade de produzir peças de tamanhos e formas variadas explica sua grande utilização na indústria cerâmica. Pode ser isostática ou uniaxial, sendo que a segunda pode ser de simples ou duplo efeito.

Na prensagem isostática, a pressão é aplicada em todas as direções da peça, assim se consegue alcançar uma grande uniformidade na compactação das peças, independentes de sua forma, podem ser de molde úmido ou de molde seco. Na primeira, a massa é introduzida no interior de um molde flexível e impermeável ao fluido pressurizado. O molde é fechado e submerso no líquido (geralmente água) contido na câmara de pressão. O líquido é pressurizado por uma bomba hidráulica e

o molde é deformado transmitindo a pressão à massa uniformemente. Essa fase é chamada de compactação. Uma vez completo o ciclo de compactação, à medida que é reduzida a pressão do líquido ocorre uma expansão tanto do molde como da peça, o que facilita na etapa de remoção desta.

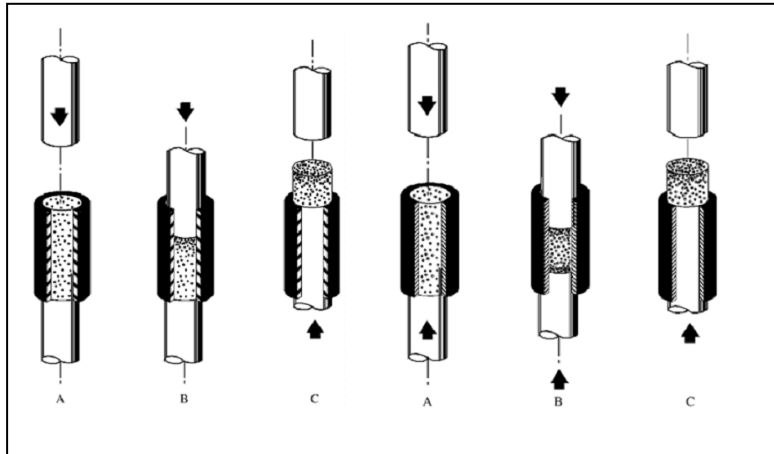
Figura 3.1 Prensagem isostática. Técnica do molde úmido. Fases da operação



Fonte: Richerson, 2006.

Na prensagem uniaxial, a compactação do pó se realiza em uma matriz rígida, por aplicação de pressão na direção axial através de punções rígidos. É utilizada para conformar peças que não apresentam relevo superficial na direção de prensagem. Se a espessura da peça que se deseja obter é pequena e sua geometria é simples, a carga pode ser aplicada em apenas um sentido (efeito simples). Se o objetivo for conseguir peças de grande espessura e geometria complexa, com uniformidade de compactação, é indispensável que a prensagem seja feita de duplo efeito, isto é nos dois sentidos, ou então que se empregue um molde complexo com múltiplas punções.

Figura 3.2 Prensagem uniaxial. Efeito simples e duplo efeito



Fonte: Richerson, 2006.

Na prensagem isostática é empregada na fabricação de peças de formas complexas, que apresentem relevos em duas ou mais direções, ou em peças onde uma das dimensões é muito maior que as demais, como no caso de tubos e barras.

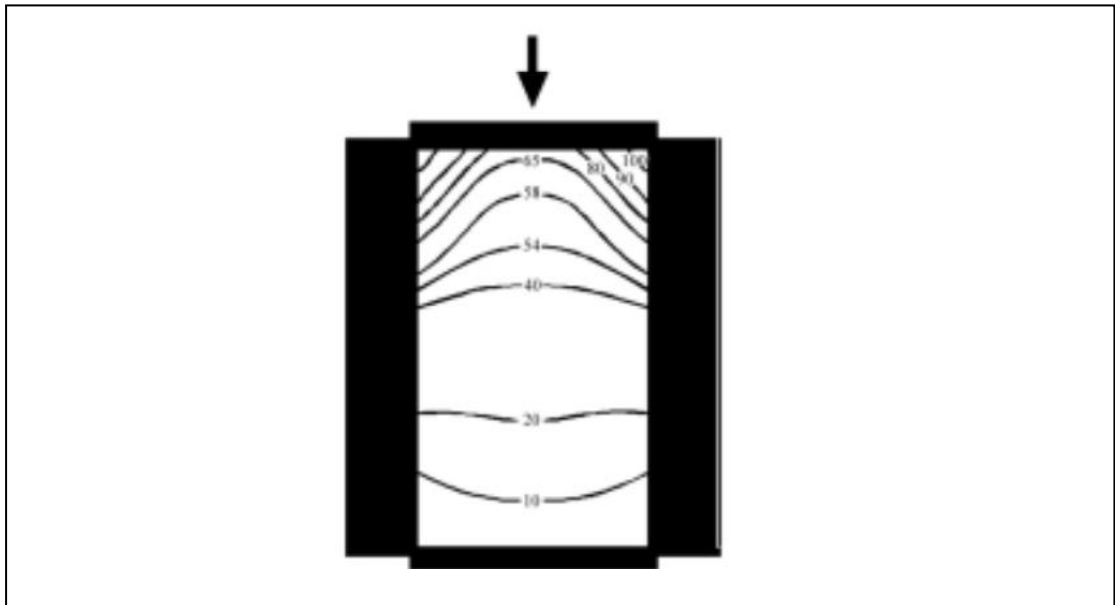
A prensagem proporciona uma resistência mecânica suficiente para suportar as diversas solicitações ao longo do processo produtivo (secagem, transporte, armazenagem e queima). Confere à peça uma permeabilidade suficiente para que as reações que envolvam troca de gases durante a etapa de aquecimento se completem no tempo adequado, e, permite que o produto final apresente as características microestruturais desejadas (porosidade, distribuição de tamanho de poros, tamanho de grão, etc.), que irão determinar as características técnicas da peça.

A prensagem uniaxial é amplamente utilizada para compactação de pequenas formas, especialmente de cerâmicas isolantes, dielétricos, magnéticos para dispositivos elétricos. Estes incluem formas simples, tais como buchas, espaçadores, suportes e capacitores dielétricos, e formas mais complexas, tais como suportes para tubos, interruptores e transistores (RICHERSON, 2006).

A compactação ocorre por esmagamento do pó e redistribuição mecânica das partículas em uma matriz. O ligante ajuda nessa redistribuição e fornece coesão. Na prensagem a seco geralmente utilizam-se altas pressões para garantir a desagregação do pó e uma compactação uniforme (RICHERSON, 2006).

Um problema a ser enfrentado na prensagem uniaxial é a densidade não uniforme. Variações na densidade causam empenamento, distorção ou rachaduras durante a queima do corpo a verde. Uma fonte de variação na densidade é a fricção entre as partículas do pó e a parede do molde. Uma pressão uniaxial aplicada a partir de uma extremidade do molde dissipará por atrito uma pressão de modo que uma parte substancial do pó experimentalá uma pressão muito menor do que a pressão aplicada. Estas áreas serão compactadas com uma densidade menor do que as áreas expostas à pressão mais elevada. A diferença de pressão aumenta com o aumento da relação comprimento-diâmetro. Durante a queima, áreas de baixa densidade não irão se densificar totalmente ou encolherão mais nas áreas circundantes, ambos irão resultar em falhas que possam causar rejeição da peça (RICHERSON, 2006).

Figura 3.3 Variação da pressão de prensagem aplicada nas regiões do molde provocada pela fricção entre as partículas e entre estas e as paredes do molde



Fonte: Richerson, 2006.

O uso adequado dos agentes ligantes e lubrificantes pode reduzir tanto o atrito na parede do molde quanto o atrito partícula-partícula, e, portanto, reduzir as variações de densidade do compacto. A aplicação da pressão em ambas as extremidades do molde melhoraria esse fato (RICHERSON, 2006).

Uma segunda fonte de densificação não-uniforme é o preenchimento do molde de modo não uniforme. O pó, que não é uniformemente empilhado no molde

não muda de posição durante a prensagem e assim, a região com maior quantidade de pó compactado terá uma maior densidade a verde. Nesta região, a porosidade se reduzirá menos durante a densificação, resultando em distorções na peça (RICHERSON, 2006).

Uma terceira fonte de não uniformidade na densidade a verde é a presença de aglomerados rígidos (aglomerados de partículas). Os grânulos rígidos formam uma barreira em torno dos pós e ficam expostos à pressão máxima de prensagem, resultando em aglomerados de poros que reduzem a força do material. O aglomerado rígido pode então encolher mais ao redor do material durante a densificação, deixando grandes poros (RICHERSON, 2006).

Líquidos são usados em processamento cerâmico para “molhar” as partículas de cerâmica e proporcionar um meio viscoso entre elas, dissolvendo compostos e substâncias poliméricas no sistema. A mistura do líquido muda o estado de dispersão das partículas, alterando a consistência mecânica. Desta maneira, muitos aditivos são empregados em sistemas para melhorar o empacotamento do corpo a verde. Estes aditivos são incluídos para fins específicos, por exemplo, para controlar a viscosidade do fluido, ajudar na fluidez de um aglomerado de pó ou lubrificar pós durante a compactação (REED, 1986).

Moléculas de polímero e partículas coloidais que são adsorvidas formam uma ponte entre as partículas cerâmicas e fornecem uma espécie de flocculação interparticular e são comumente chamados de ligante. No entanto, este aditivo pode fornecer várias funções práticas diferentes no processamento cerâmico. Um ligante adsorvido pode melhorar a umectação das partículas (umectante), aumentar significativamente a viscosidade aparente (espessante), retardar a taxa de sedimentação de partículas (ajuda na suspensão das partículas) e alterar a viscosidade aparente quando houver aquecimento (reológicas). Em sistemas mais condensados como prensagem, o ligante pode melhorar a plasticidade (corpo plastificante), reduzir a taxa de migração líquida (agente de retenção de líquidos), alterar a exigência líquida (ajuda a coerência), e melhorar a resistência do corpo a verde (aglutinante). Muitas vezes um sistema viável é produzido com o uso de apenas um aditivo ligante, mas em alguns casos, dois ou mais tipos diferentes são usados (REED, 1986).

Os aditivos geralmente utilizados para prensagem são os ligantes, plastificantes e lubrificantes. O ligante oferece lubrificação durante a prensagem e dá

ao corpo prensado resistência adequada para a manipulação, inspeção e usinagem a verde. O plastificante modifica o ligante para torná-lo mais flexível. O lubrificante reduz a fricção interparticular e o atrito nas paredes do molde. O auxiliar de compactação (que é essencialmente um lubrificante) reduz a fricção interparticular. Os efeitos combinados dos aditivos têm por finalidade aumentar a viscosidade do fluido, permitindo que as partículas do pó se reorganizem num melhor empacotamento, e garantindo que todas as regiões do corpo recebam uma pressão uniforme (RICHERSON, 2006).

A Tabela 3.1 lista uma variedade de materiais orgânicos e inorgânicos que podem ser utilizados como ligantes. A maioria dos ligantes e plastificantes são materiais orgânicos. Eles revestem as partículas cerâmicas e proporcionam uma lubrificação durante a prensagem além de fornecer uma ligação provisória.

Tabela 3.1 Exemplos de ligantes utilizados em processamento cerâmico

Orgânicos	Inorgânicos
Álcool polivinílico	Argilas
Ceras	Bentonitas
Celuloses	Silicatos Mg-Al
Dextrinas	Silicatos solúveis
Resinas termoplásticas	Sílica coloidal
Alginatos	Alumina coloidal
Ligninas	Aluminatos
Borrachas	Fosfatos
Gomas	Borofostatos

Fonte: Richerson, 2006.

Ligantes moleculares são moléculas de polímero de baixo a alto peso molecular que são adsorvidos nas superfícies das partículas e formam uma ponte. A função da molécula pode ser não-iônica, aniônica ou catiônica. A maioria dos ligantes poliméricos usados em processamento cerâmico são não-iônicos ou levemente aniônicos (REED, 1986).

Líquidos orgânicos utilizados em processamento cerâmico têm uma tensão superficial e constante dielétrica menor do que a da água. A menor tensão superficial γ_{LV} ajuda no molhamento de sólidos se γ_{SL} não for demasiadamente elevado. Uma solução de solventes pode muitas vezes proporcionar o melhor desempenho de constante dielétrica e tensão superficial para a dispersão e

dissolução de aditivos e uma viscosidade satisfatória é obtida facilitando o manuseio e secagem (REED, 1986).

Ligantes adsorvidos na superfície podem diminuir a rugosidade da superfície e do coeficiente de atrito. A lubrificação da superfície depende da hidrofiliabilidade do filme, do deslocamento da camada adsorvida, da tensão superficial e orientação molecular. As propriedades mecânicas dos filmes ligantes são muito dependentes das moléculas adsorvidas (REED, 1986).

A densificação de uma partícula cerâmica compacta envolve a remoção dos poros entre as partículas, combinando com alta coalescência e forte ligação entre as partículas adjacentes. Ligantes orgânicos normalmente são decompostos durante densificação a altas temperaturas na etapa de sinterização (RICHERSON, 2006).

As características de um material são os parâmetros que especificam os aspectos químicos, como adsorção química ou dissolução, e físicos de sua composição e estrutura. A composição denota as proporções de diferentes constituintes químicos e físicos, e a estrutura refere-se à distribuição espacial, orientação e associação destes componentes. As propriedades de um material são respostas às mudanças no ambiente físico ou químico, já que cada sistema de partículas tem determinadas propriedades, por exemplo: uma condutividade térmica particular, módulo de elasticidade e constante dielétrica. As deformações do material são comumente denominadas por propriedades reológicas. Sistemas de partículas porosas podem ter propriedades especiais, tais como capilaridade, permeabilidade e fluxo eletro-osmótico (REED, 1986).

Por muitas vezes desejamos modificar a estrutura química da cerâmica para melhorar alguma propriedade específica da mesma, para isto utilizamos materiais chamados de dopantes, que podem ser classificados de acordo com sua concentração e função. Pode ser uma combinação de óxidos adicionada para favorecer a etapa de sinterização, principalmente no controle do crescimento de grãos aperfeiçoando a densificação. Estes materiais são óxidos de metais que podem apresentar diferentes valências, que com a interação química afetam o crescimento dos grãos e suas propriedades, uma vez que é incorporada a estrutura cristalina da cerâmica durante a sinterização. A cerâmica dopada favorece esse processo, uma vez que sua inserção é frequentemente utilizada para aumentar a taxa de transporte de material durante a sinterização aumentando a difusividade na

rede cristalina e fornecendo caminhos preferenciais devido a uma segregação de dopantes nas regiões da fronteira do grão (REED, 1986).

Os dopantes modificam propriedades elétricas, magnéticas e óticas (RICHERSON, 2006). Os íons de lantanídeos podem ser incorporados como dopantes em matrizes cristalinas, estando presentes em vários dispositivos luminescentes (dispositivos conversores de luz, lasers de estado sólido, etc.) onde a combinação de vários fatores, dos quais os mais importantes são a escolha do íon e da matriz, implicarão a eficiência do processo de interesse (CHEN, 1996).

Os materiais semicondutores, por exemplo, apresentam banda de valência preenchida e banda de condução vazia. Como a largura da banda proibida é relativamente pequena, ela pode ser superada com alguma facilidade e elétrons podem ser lançados para a banda de condução, isto pode acontecer por ativação térmica e por adição de pequenas quantidades de dopantes (PADILHA, 2000).

3.2 Caracterização dos Materiais

3.2.1 Propriedades elétricas nos sólidos

O estudo das propriedades elétricas em sólidos apresenta basicamente duas características fundamentais nessas propriedades que são: a dissipação e o armazenamento de energia. A dissipação (ou perda de energia) é uma resultante do movimento de cargas chamada condução, ou seja, corresponde à mudança de energia elétrica em térmica (efeito Joule) através da transferência de momento entre os portadores de carga durante as colisões das cargas em movimento. O armazenamento de energia corresponde à energia que é armazenada nas cargas a partir de uma posição de equilíbrio, uma força restauradora em sentido contrário traz as cargas para as suas posições iniciais. Este processo é conhecido como polarização dielétrica que, normalizado, é chamado de permissividade dielétrica (ϵ') (KITTEL, 1986).

A capacitância de um capacitor de placas paralelas e planas é determinada em função da área das placas (A) e da distância (d) entre elas pela seguinte equação:

$$C_0 = \varepsilon_0 \cdot A / d \quad (3.1)$$

sendo ε_0 a permissividade elétrica do vácuo ($8,854 \times 10^{-12} \text{C}^2 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ ou 8.854×10^{-12} F/m).

Se o capacitor for construído com um material dielétrico entre as placas, cuja constante dielétrica (k) pode ser expressa como $k = \varepsilon_r / \varepsilon_0$, sendo ε_r a permissividade do material dielétrico, a capacitância será alterada pela presença do dielétrico e poderá ser representada como $C = \varepsilon_r \cdot C_0$.

Substituindo ε_r por $k \cdot \varepsilon_0$, temos:

$$C = k \varepsilon_0 \left(\frac{A}{d} \right) \quad (3.2)$$

Dessa forma, pela medida da capacitância do material pode-se determinar a constante dielétrica do mesmo. A perda dielétrica ou fator de dissipação ($\tan \delta$) é uma função da frequência (ω) e pode ser expressa pela seguinte relação:

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon'(\omega)} \quad (3.3)$$

em que $\varepsilon''(\omega)$ é a constante de perda e $\varepsilon'(\omega)$ é a parte real da constante dielétrica. O fator de dissipação representa a relação entre a capacidade de conduzir e a capacidade de armazenar cargas do material em função da frequência.

O produto da frequência angular (ω) pelo fator de perda relativo (ε_r'') é igual à condutividade elétrica ($\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$) em campo elétrico alternado:

$$\sigma = \omega \varepsilon_r'' = \omega \varepsilon_0 \varepsilon_r' \tan \delta \quad (3.4)$$

Essa condutividade elétrica é somada a todos os efeitos dissipativos e pode ser representada, na realidade, como uma condutividade ôhmica causada pela migração dos transportadores de carga. Os mesmos são referentes à energia de perda, que está associada à dependência da frequência (dispersão) de ε' , como no caso do atrito que acompanha a orientação dos dipolos (VON HIPPEL, 1995).

A polarização das partículas elementares quando sujeita à ação de um campo elétrico é uma propriedade fundamental de todos os dielétricos. Essa polarização é um deslocamento reversível dos centros das cargas positivas e negativas na direção do campo elétrico externo aplicado (SCHMIDT, 1979).

Podemos então prever o comportamento de um material quanto a sua polarização baseado na permissividade dielétrica, bem como para as perdas

dielétricas (medida de energia dissipada pelo dielétrico), no qual a polarização existente em um isolante traz consigo uma elevação de temperatura do mesmo, devido à transformação de orientação dos dipolos em calor.

3.3 Espectroscopia de impedância

A representação dos dados de impedância é feita por circuitos equivalentes compostos por associações de um capacitor C ligado em paralelo a um resistor de resistência R.

Desse modo, quando um sistema é submetido a uma voltagem $V(t)$, ele responde com uma corrente $I(t)$, que é dada pela soma das correntes individuais dos elementos R e C:

$$I(t) = I_C(t) + I_R(t) \quad (3.5)$$

considerando uma tensão aplicada do tipo,

$$V^*(\omega, t) = V_0 e^{i\omega t} \quad (3.6)$$

Usando as relações $Q = C.V$ e $I = dQ/dt$ e considerando $dC/dt = 0$, a componente resistiva será dada pela lei de Ohm:

$$I_R^*(t) = \frac{V^*(t)}{R} = \frac{V_0}{R} e^{i\omega t} \quad (3.7)$$

e a componente capacitiva será dada por:

$$I_C^*(t) = C \frac{dV^*(t)}{dt} \quad (3.8)$$

Substituindo a equação (3.6) em (3.8), temos:

$$I_C^*(t) = C \frac{d}{dt} (V_0 e^{i\omega t}) = i\omega C V^*(t) \quad (3.9)$$

Observando as equações (3.7) e (3.9), nota-se que a corrente resistiva está em fase com a tensão aplicada enquanto que a corrente capacitiva encontra-se defasada em 90° em relação a $V(t)$. Somando as componentes resistivas e capacitivas da corrente, temos:

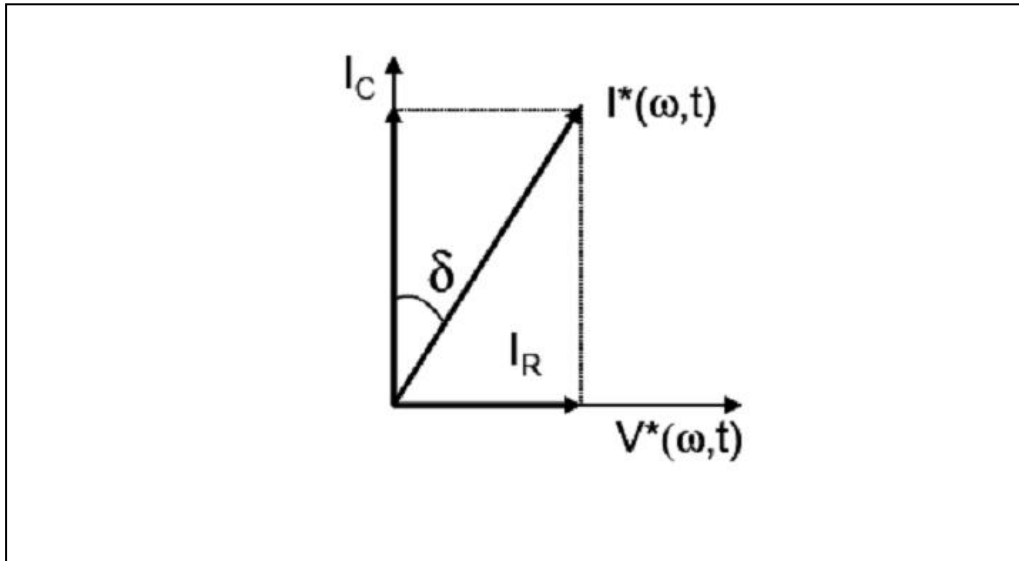
$$I^*(t) = \frac{V^*(t)}{R} + i\omega C V^*(t) \quad (3.10)$$

Considerando um sistema conservativo, a corrente e a tensão estariam defasadas em 90° . No entanto, na equação (3.10), a componente resistiva faz com que o ângulo entre $I(t)$ e $V(t)$ passe a ser $90^\circ - \delta$. O ângulo δ representa a dissipação

da energia sob forma de calor, e, é geralmente representado pela sua tangente, conhecida como tangente de perda.

$$\tan \delta = \frac{|I_R|}{|I_C|} = \frac{1}{\omega RC} \quad (3.11)$$

Figura 3.4 Representação vetorial da tensão aplicada e corrente resultante em modo alternado em um circuito RC paralelo



Fonte: Guarany, 2009.

substituindo a equação (3.10) em $V(\omega, t) = Z(\omega)I(\omega, t)$, tem-se então, a expressão para a impedância:

$$Z_{RC}^*(\omega) = \frac{R}{[1+i\omega RC]} = \frac{R}{[1+i\omega\tau]} \quad (3.12)$$

Onde $\tau = RC$ é constante e tem dimensão de tempo. Este valor está relacionado ao tempo de resposta do sistema ao estímulo elétrico, ou seja, ao tempo de relaxação. Separando as componentes, real e imaginária da equação (3.12) e substituindo RC por τ , a expressão para impedância fica:

$$Z_{RC}^*(\omega) = \frac{R}{[1+(\omega\tau)^2]} - i \frac{R\omega\tau}{[1+(\omega\tau)^2]} = Z' - iZ'' \quad (3.13)$$

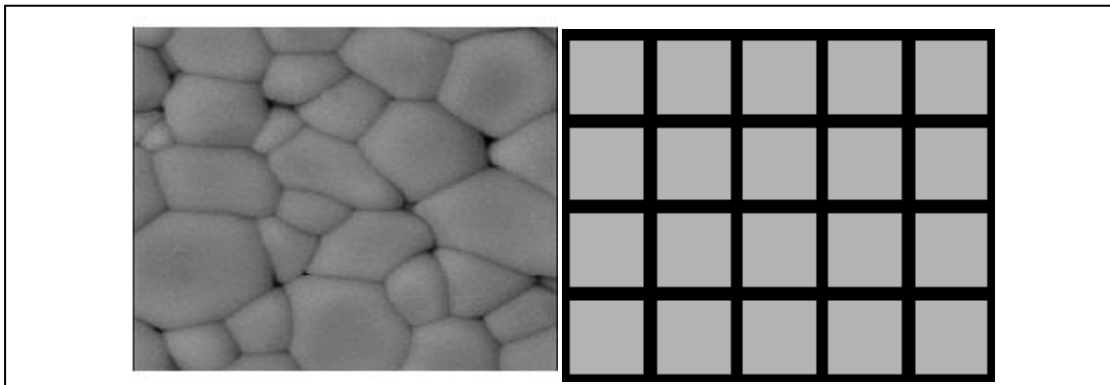
Os modelos de análise que utilizam circuitos equivalentes podem ser aplicados em diversos tipos de sistemas, e em particular em cerâmicas, onde é possível associar blocos de circuitos às contribuições de grão e contorno de grão

separadamente. Desse modo, são definidas três regiões microestruturais: intragrãos, intergrãos e interface material-eletrodo.

Os processos de polarização ocorrem em cerâmicas para as quais não se pode utilizar o movimento harmônico forçado para aproximar o movimento de suas partículas. A aplicação de um campo elétrico alternado causa uma dispersão dos íons ao longo do material e uma redistribuição de carga espacial difusa do material. Esse processo leva um tempo considerável para a nova distribuição de carga estabelecer-se após a aplicação do campo. Esse tempo é chamado tempo de relaxação (DORF, 2006).

Um dos modelos microestruturais utilizado na espectroscopia de impedância em materiais é o modelo Brick Layer (MACDONALD, 1987). Este modelo é bastante utilizado para representar o comportamento elétrico em cerâmicas, já que ele aproxima a microestrutura a um conjunto de grãos cúbicos separados por contornos de grãos planos (Figura 3.5).

Figura 3.5 Microestrutura de um corpo cerâmico sinterizado, e, representação da microestrutura segundo o modelo de Brick-Layer



Fonte: MacDonald, 1987.

As relaxações dielétricas de grão e contorno de grão obedecem ao mesmo formalismo matemático de um sistema composto por elementos RC paralelos ligados entre si em série (Fig.3.6).

Tomando Z^* em função de Z' na Equação (3.13), temos então:

$$\left(Z' - \frac{R}{2}\right)^2 + (Z'')^2 = \left(\frac{R}{2}\right)^2 \quad (3.14)$$

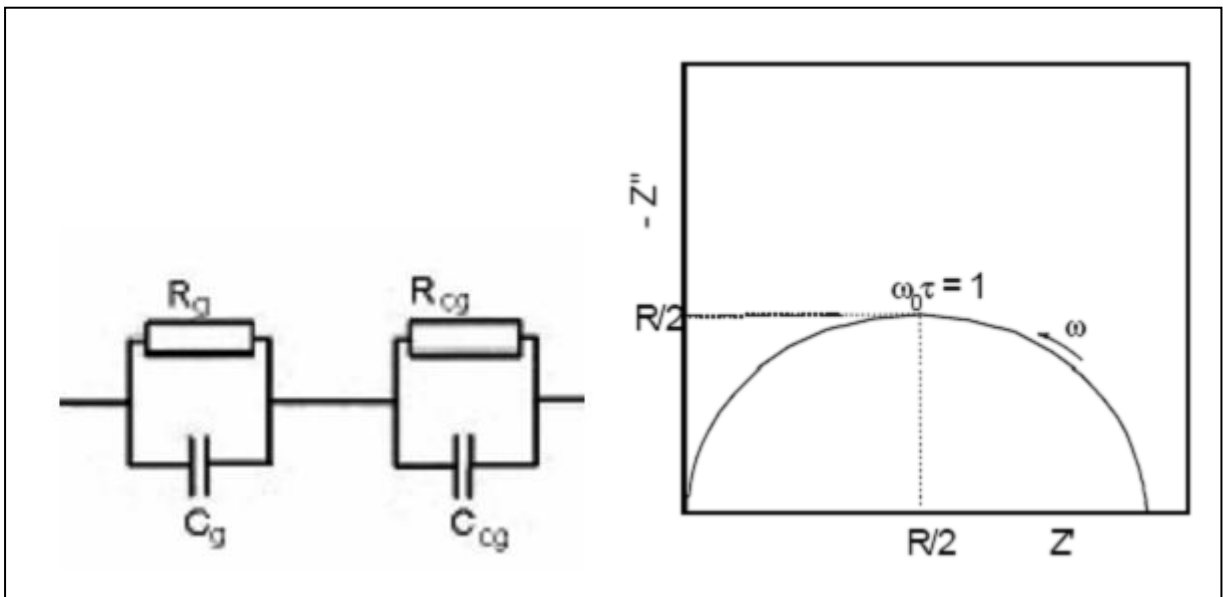
que é a equação da circunferência com raio $R/2$ e centro em $Z' = R/2$ e $Z'' = 0$. Deste modo, o arco semicircular obtido através dos valores de impedância, tem um diâmetro cujo valor é à resistência elétrica R (Figura 3.6). Cada ponto do semicírculo corresponde a um valor de frequência, e no ponto máximo (que corresponde a frequência de relaxação ω_0 , teremos:

$$Z' = Z'' = \frac{R}{2} \quad (3.15)$$

Comparando as equações (3.15) e (3.13), temos:

$$\omega_0 \tau = 1 \quad (3.16)$$

Figura 3.6 Circuito equivalente usado para analisar a impedância deste sistema, onde temos um elemento RC associado ao grão e outro ao contorno de grão. Diagrama de impedância no plano complexo, com o centro do semicírculo localizado sob os eixos das abscissas



Fonte: Denise, 2008.

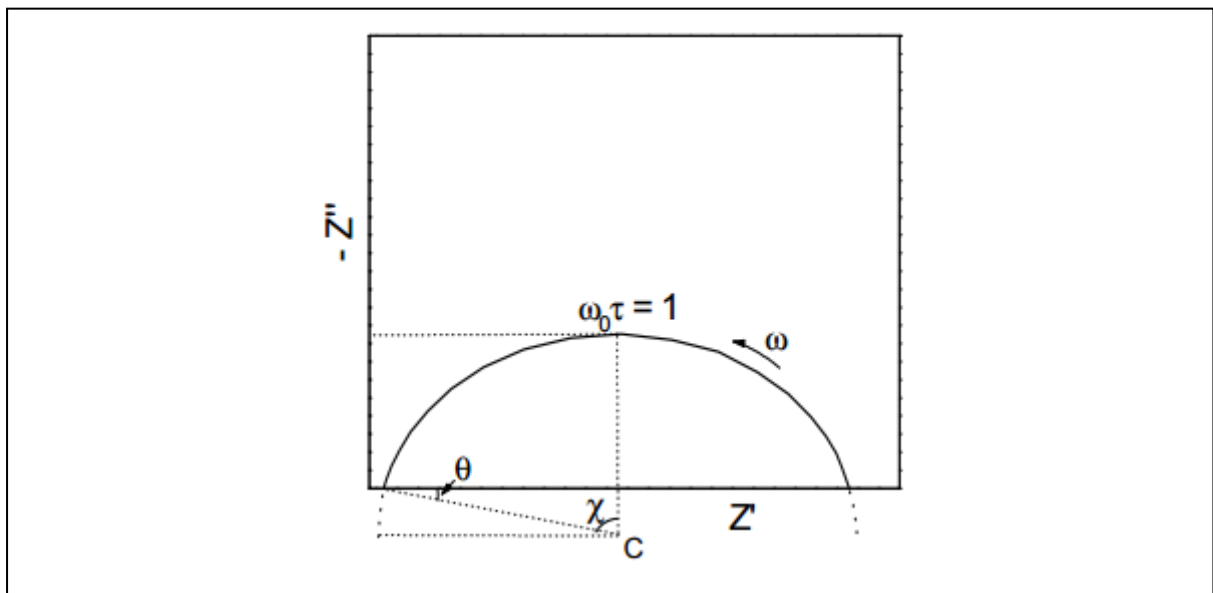
Entretanto, nem sempre os dados experimentais fornecem semicírculos perfeitos no plano complexo das impedâncias. Algumas vezes, o centro é deslocado do eixo das abscissas, e o arco fica descentralizado (Figura 3.7). Nestes casos o tempo de relaxação encontra-se distribuído em torno de um valor médio $\tau_m = \frac{1}{\omega_{0m}}$ e a equação (3.12), fica então:

$$Z^* = \frac{R}{1+(i\omega RC)^\Psi} \quad (3.17)$$

onde, Ψ assume valores entre zero e um, e depende do ângulo de descentralização θ , através da relação:

$$\theta = (1 - \Psi) \frac{\pi}{2} \quad (3.18)$$

Figura 3.7 Diagrama de impedância com o semicírculo descentralizado de um ângulo θ . O centro C encontra-se abaixo do eixo horizontal

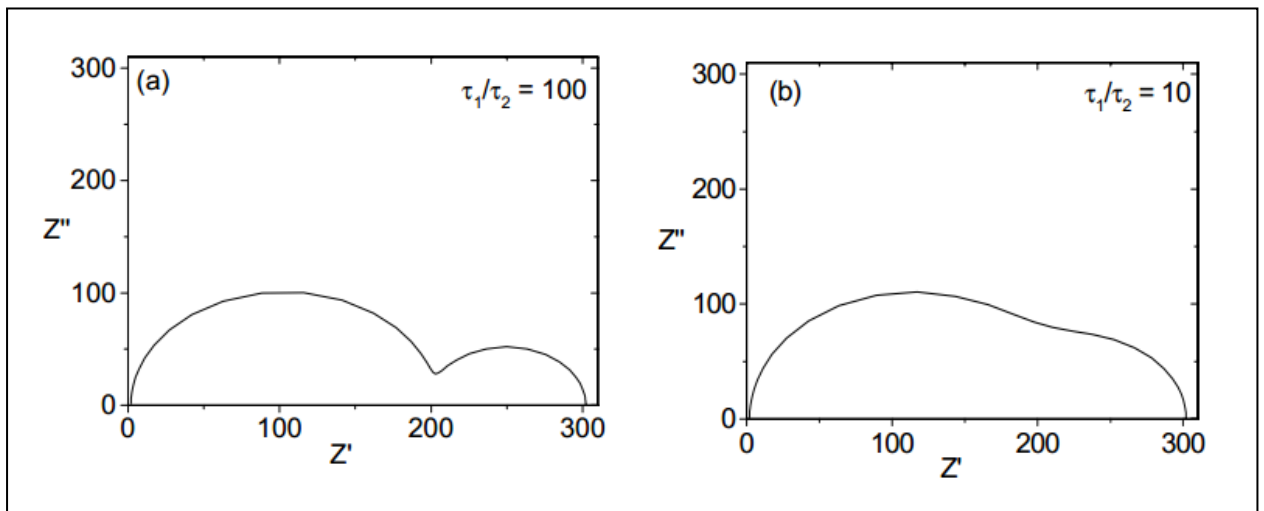


Fonte: Denise, 2008.

O parâmetro Ψ determina a largura da distribuição dos tempos de relaxação em torno do valor médio. Deste modo, quando $\Psi = 1$ a equação (3.17) se reduz à impedância de um elemento RC paralelo com valor único para τ . Para valores de $\Psi < 1$, o circuito equivalente é composto por um resistor em paralelo com um elemento de fase constante (CPE), e haverá uma distribuição de valores possíveis para τ . O elemento de fase constante é caracterizado por uma impedância $Z_{CPE}^* = (i\omega C)^{-\Psi}$, em que $(i)^{-\Psi}$ é um ângulo de fase constante para qualquer ω (MACDONALD, 1987).

Normalmente, o diagrama de impedância para materiais cerâmicos apresenta dois semicírculos, um referente ao grão e outro ao contorno de grão, uma vez que cada elemento RC gera um semicírculo no plano complexo (Figura 3.8). Usualmente, o arco que corresponde ao contorno de grão aparece em um intervalo de frequências mais baixas, ao passo que, a contribuição intragrão é observada, em regiões de frequências mais altas. Contudo, existem casos em que os tempos de relaxação dessas regiões são muito próximos, fazendo com que os semicírculos fiquem superpostos. Para que isso não ocorra, as constantes de tempo características devem estar duas ordens de grandeza distantes entre si (Figura 3.8a). No entanto, mesmo semicírculos superpostos (Figura 3.8b), podem ser deconvoluídos, utilizando softwares de análise de dados.

Figura 3.8 Diagramas de impedância com dois semicírculos com frequências de relaxação τ_1 e τ_2 . (a) Separação dos semicírculos já que $\tau_1/\tau_2=100$. (b) Superposição dos arcos devida $\tau_1/\tau_2=10$



Fonte: Dhak, 2008.

Os valores de R e C dos ajustes dos dados experimentais são determinados através do método de mínimos quadrados. Os valores de condutividade elétrica são calculados a partir dos valores de resistência encontrados nos ajustes dos dados de impedância. Em sistemas cristalinos, a dependência da condutividade com a temperatura obedece à lei de Arrhenius (Equação 3.19).

$$\sigma = \sigma_0 e^{\left(-\frac{E_a}{KT}\right)} \quad (3.19)$$

onde, σ_0 é a condutividade elétrica quando $T \rightarrow \infty$, E_a é a energia de ativação do processo de condução, K é a constante de Boltzmann, e T é a temperatura em Kelvin. Dessa maneira os valores de energia de ativação são obtidos através do coeficiente angular do diagrama de $\ln\sigma$ em função de $1/T$.

A partir dos dados de impedância, também podemos calcular a permissividade dielétrica ε^* .

$$\varepsilon^*(\omega) = Y^*(\omega) i\omega C_0 = \frac{1}{i\omega C_0 Z^*(\omega)} \quad (3.20)$$

Usando a relação (3.20), podemos calcular a permissividade complexa $\varepsilon^* = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega)$, que pode ser reescrita como:

$$\varepsilon^* = \frac{1}{i\omega \varepsilon_0 \frac{A}{l} Z^*} = \varepsilon' + i\varepsilon'' \quad (3.21)$$

onde, ε_0 é a permissividade no vácuo, l é a espessura da amostra, A , é a área dos eletrodos e ε' e ε'' são a permissividade relativa e o fator de dissipação. Separando a parte real e imaginária da equação (3.21), temos:

$$\varepsilon' = -\frac{lZ''}{\omega \varepsilon_0 A |Z^*|^2} \quad (3.22)$$

$$\varepsilon'' = \frac{lZ'}{\omega \varepsilon_0 A |Z^*|^2} \quad (3.23)$$

Assim, podemos encontrar a permissividade dielétrica a partir dos dados de impedância.

3.4 Materiais Ferroelétricos

Materiais Piroelétricos são cristais polares que apresentam um determinado intervalo de temperatura no qual se tem uma polarização espontânea, ou seja, os momentos de dipolo alinham-se apenas quando aquecido, sem a necessidade da aplicação de um campo elétrico. Entretanto, existe um subgrupo de materiais piroelétricos que alteram a direção do momento de dipolo na presença de

um campo elétrico externo, estes são definidos como materiais ferroelétricos. De forma geral, um cristal pode ser definido como ferroelétrico se exibir uma polarização espontânea e uma reversibilidade dos dipolos elétricos na presença de um campo elétrico externo.

Materiais ferroelétricos são caracterizados por possuírem uma polarização espontânea mesmo na ausência de campo elétrico externo. Esse fenômeno ocorre devido ao deslocamento dos átomos na estrutura cristalina, gerando uma assimetria de cargas. A orientação da polarização espontânea pode ser modificada pela aplicação de um campo elétrico externo.

A temperatura na qual ocorre a transição da fase ferroelétrica para a paraelétrica é conhecida como temperatura de Curie (T_c). Acima da temperatura de Curie, o material é centrossimétrico, e deixa de apresentar polarização espontânea. Acima de T_c a ordem ferroelétrica é destruída e o material assume uma fase não polarizada, denominada fase paraelétrica. A propriedade ferroelétrica de um material surge devido a uma pequena distorção da estrutura cristalográfica de sua fase paraelétrica, de maneira que a simetria na fase ferroelétrica é menor que na fase paraelétrica. Portanto, quando o material se encontra na fase ferroelétrica é capaz de exibir um efeito de memória devido à histerese, o qual não se verifica na fase paraelétrica. Um cristal possui uma dada estrutura cúbica em temperaturas acima da temperatura de Curie, quando essa temperatura diminui ocorre uma distorção dos átomos da cela unitária causando o deslocamento do centro de simetria da cela unitária. Tal fato provoca o surgimento de dipolos elétricos, os quais são responsáveis pela ferroeletricidade dos materiais. Sendo assim, pode-se dizer que o ponto de Curie é a temperatura a partir da qual a estrutura cristalina do material se torna mais simétrica (CHIANG *et al.*, 1997).

O termo paraelétrico sugere uma analogia com o paramagnetismo e implica um rápido decréscimo na constante dielétrica à medida que a temperatura aumenta. Embora tais fenômenos tenham origens distintas, eles se assemelham em muitas características, enquanto o material ferromagnético exibe uma magnetização espontânea e um efeito de histerese entre a magnetização e o campo magnético, os cristais ferroelétricos apresentam uma polarização espontânea e um efeito de histerese que relaciona a polarização, que é definida pelo momento de dipolo por unidade de volume e o campo elétrico aplicado. Não sendo tal relação linear e nem

única, ela depende do “passado magnético” ou “passado elétrico” da amostra (JAFFE, 1971; JONA, 1962).

A orientação da polarização espontânea pode ser modificada pela aplicação de um campo elétrico externo. Assim, o que diferencia um piroelétrico de um ferroelétrico é justamente a capacidade que o ferroelétrico tem de alterar sua orientação por um campo elétrico externo, o que resulta é que todo ferroelétrico é um piroelétrico, mas a recíproca não é sempre verdadeira.

Os materiais ferroelétricos são dielétricos que exibem propriedade piezoelétrica e piroelétrica. A piezoelectricidade pode ser definida como a habilidade de certos materiais cristalinos desenvolverem uma carga elétrica proporcional a uma tensão mecânica e são utilizados em alto-falantes, microfones, transdutores sonoros, limpadores ultrassônicos e outros. A piroelectricidade pode ser definida como a polarização de materiais ferroelétricos a partir da variação da temperatura, provocando o aparecimento de cargas elétricas. São utilizados na fabricação de sensores de incêndio, sensores de temperatura, etc.

A ferroelectricidade é um fenômeno apresentado por alguns cristais, como o titanato de bário (BaTiO_3), que possuem dois centros de cargas elétricas com sinais opostos, chamados dipolos, separados por uma pequena distância. Esses dipolos podem ser direcionados por meio de um campo elétrico aplicado ao material, processo chamado polarização. Os materiais ferroelétricos incluem os titanatos, zirconatos e niobatos, que por sua vez podem também ser classificados segundo o tipo de estrutura que apresentam. Materiais como o $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PZT) e o LiNbO_3 (niobato de lítio) são representantes típicos que apresentam estruturas perovskitas (SAKAMOTO, 1973).

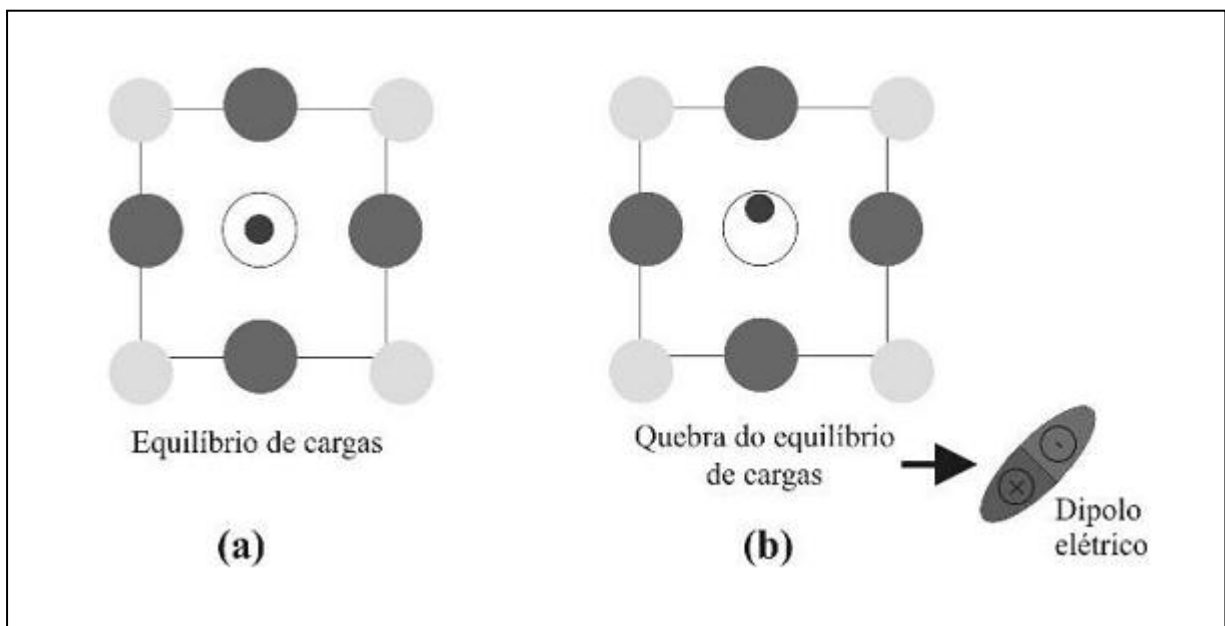
Materiais ferroelétricos oferecem um grande potencial para aplicações tecnológicas desde a descoberta dos ferroelétricos com estrutura perovskita há mais de 50 anos. Sua característica de polarização e de ser possível revertê-las. São características fundamentais dos ferroelétricos o que os torna ideais para uso em dispositivos de armazenamento de memória e microeletrônicos integrados, contudo o processo vem sendo barrado devido às dificuldades no processamento destes materiais. Recentes reduções na síntese de óxidos complexos levaram o campo a um nível inteiramente novo, no qual, estruturas complexas e artificiais de óxidos podem ser obtidas com um nível atômico de precisão comparável ao das conhecidas heteroestruturas semicondutoras. Não apenas os filmes ferroelétricos de necessária

qualidade poderão ser feitos para novos dispositivos, mas também estes materiais poderão ser combinados com outros óxidos funcionais, como os supercondutores de alta temperatura e óxidos magnéticos, para criar materiais e dispositivos multifuncionais (AHN, 2004).

3.4.1 Domínios e dipolos ferroelétricos

Para um bom entendimento do fenômeno da ferroeletricidade em um cristal, que está relacionado com o desequilíbrio de cargas elétricas em cristais, consideraremos um cristal com centro de inversão, conforme ilustrado na Figura 3.9a. Nesta situação há um equilíbrio de cargas e por esta razão nenhum dipolo elétrico pode ser associado. O deslocamento do centro de simetria, como pode ser visto na Figura 3.9b, faz com que surja um desequilíbrio entre as cargas elétricas dando origem a um dipolo elétrico com uma dada orientação. Em uma rede cristalina, a orientação destes dipolos podem se estender por vários parâmetros de rede dando origem a um cristal com uma polarização espontânea. A polarização destes cristais é comumente medida em termos do momento de dipolo por unidade de volume (LINES, 2001).

Figura 3.9 Representação hipotética de um cristal centrossimétrico (a) e outro não centrossimétrico (b)

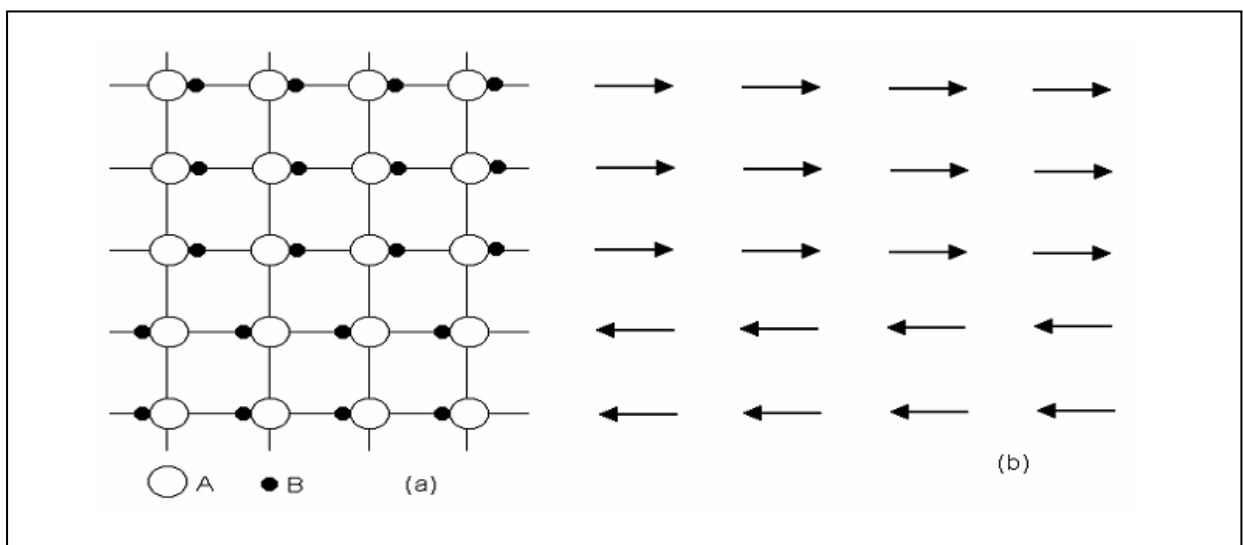


Fonte: Guarany, 2004.

Para um melhor entendimento desse fenômeno, considere um modelo bidimensional de um cristal ferroelétrico hipotético, com estrutura AB, representado na Figura 3.10 (a), e uma estrutura análoga, de dipolos elétricos associados, na Figura 3.10 (b). A Figura 3.10 (a) representa os íons "A", carregados com carga

negativa, expostos no cruzamento da rede, e os íons “B”, carregados com carga positiva. No exemplo, os íons carregados com carga positiva estão posicionados do lado esquerdo da Figura 3.10 (a), logo, o seu adjacente carregado com carga negativa está posicionado à direita da Figura 3.10 (b). Tal como representado, o sistema se encontra em equilíbrio, e a sua inversão também é uma posição de equilíbrio. As duas posições citadas anteriormente são posições que correspondem a valores mínimos de energia para os íons. A mudança de posição ocorrerá quando for oferecida ao sistema a energia necessária para que os íons possam se direcionar na sua nova posição de equilíbrio. Para isso, é necessária que seja vencida a barreira do potencial, fornecendo-se ao sistema energia para que os dipolos possam vencer esta barreira.

Figura 3.10 Estrutura hipotética de um cristal ferroelétrico de fórmula AB. (a) Representação da estrutura dos íons. (b) Dipolos associados a esta estrutura



Fonte: Nahyme, 2007.

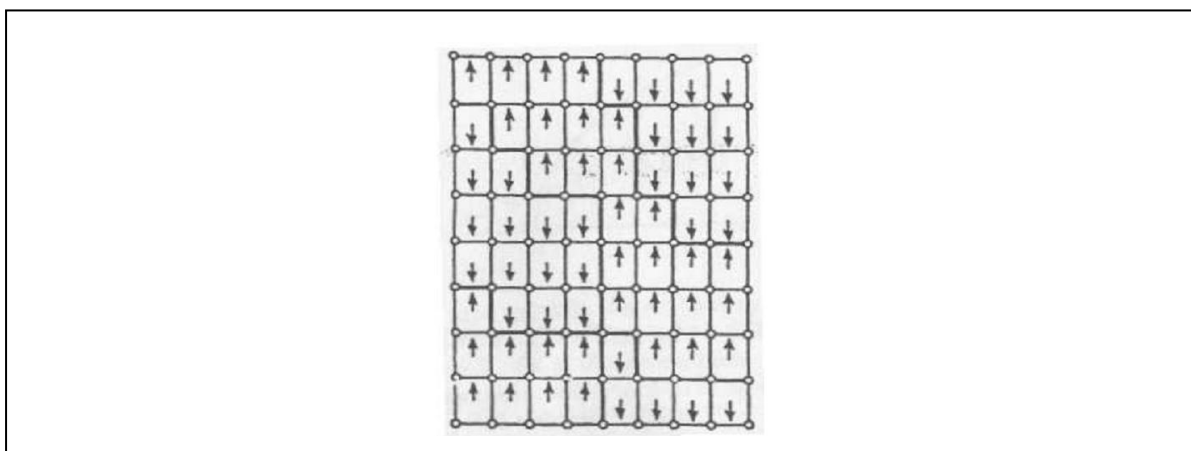
Na primeira linha da rede representada na Figura 3.10 (a), observa-se que em cada cruzamento estão posicionados pares iônicos em uma mesma direção; na Figura 3.10 (b) cada seta representa uma concentração de dipolos em uma mesma direção. Estas concentrações são chamadas de domínios. O cristal representado na Figura 3.10 (a) apresenta uma polarização espontânea que pode ser medida em termos de momento de dipolo por unidade de volume. Pode ocorrer que o alinhamento dos dipolos se estenda somente por uma região do cristal e que,

em outra região, a direção da polarização espontânea pode ser oposta, como representado na parte inferior, Figura 3.10 (b).

Considerando um cristal ferroelétrico como o titanato de bário na fase tetragonal, no qual a polarização espontânea aponta para cima ou para baixo, este cristal ferroelétrico normalmente formado de domínios, no qual os dipolos polarizados se encontram em diferentes direções. A polarização macroscópica total depende da diferença de volume entre o domínio orientado para cima e o domínio orientado para baixo. O cristal como um todo parecerá despolarizado quando, usando-se eletrodos colocados nas extremidades do cristal, a medida não acusar nenhum campo elétrico; isto indicará que os volumes dos domínios, com sentidos opostos, serão iguais entre si. O momento de dipolo total do cristal pode variar pelo movimento das paredes dos domínios ou pela nucleação de novos domínios (STRUKOV, 1998).

As fronteiras entre domínios, também denominadas de paredes de domínio, ilustradas na Figura 3.11, são desprovidas de espessura ou densidade, ou seja: a ordem dos domínios muda de uma direção à outra. As fronteiras podem parecer regiões espacialmente extensas, nas quais acontece uma mudança gradual de direções de domínios, além disso, o arranjo de paredes de domínio ao longo de certos planos cristalográficos é evidentemente favorável energeticamente, a uma posição de mínimo de energia.

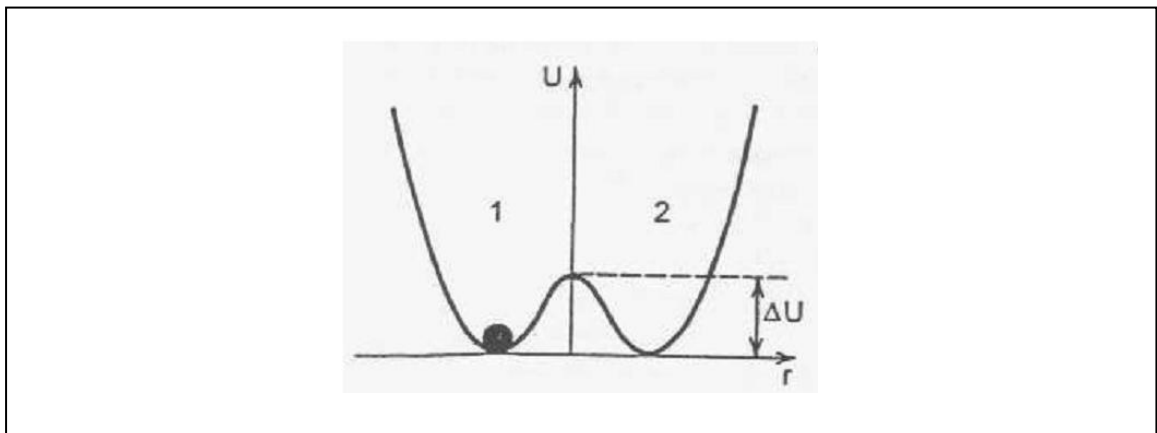
Figura 3.11 Estrutura de domínios em um cristal na fase não simétrica



Fonte: Nahyme, 2007.

Na Figura 3.12 temos a energia potencial representando a mudança de direção de um átomo no centro de uma estrutura do tipo perovskita, quando submetido a uma tensão ou a um aquecimento que possa alterar a sua direção. Paredes de domínio dão uma contribuição muito grande para este potencial, pois possuem uma superfície de energia finita e positiva, a qual é dependente da temperatura. Como regra, a não homogeneidade espacial nas direções dos domínios não indica uma polarização macroscópica, mas sim, uma polarização local, com a aplicação de um campo elétrico externo, acontece uma diminuição gradual da densidade da parede de domínio para zero, podendo assim, polarizar o material. Nos ferroelétricos, a configuração dos domínios no equilíbrio é determinada pelas condições elétricas da fronteira, na qual o cristal existe. Na Figura 3.12 r é o raio, e U é o potencial.

Figura 3.12 Potencial em função do Raio, nos quais os átomos de uma célula unitária de perovskita pode se mover em duas direções com aplicação de um campo elétrico externo

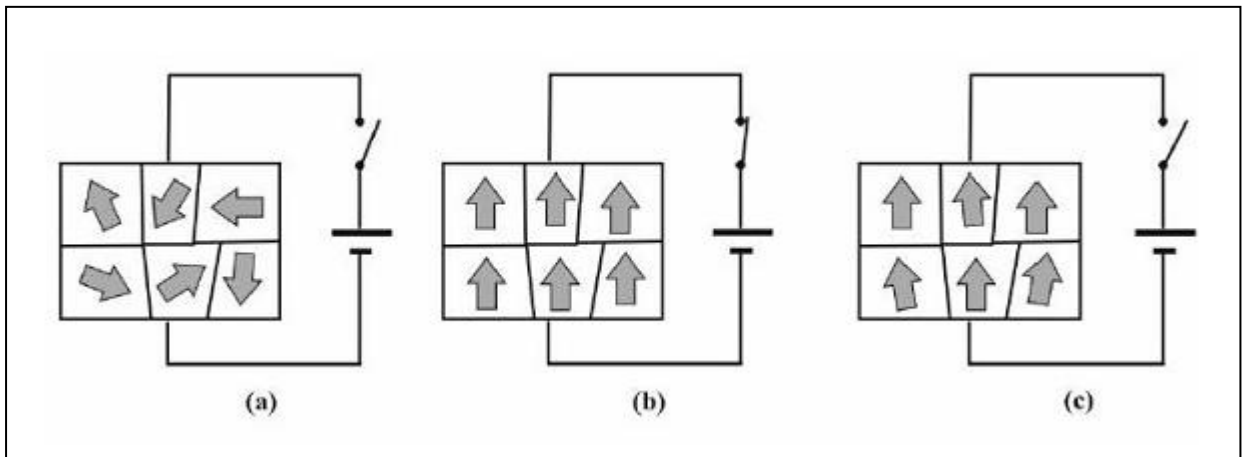


Fonte: Nahyme, 2007.

Em um cristal ferroelétrico todos os dipolos deveriam possuir a mesma orientação abaixo da temperatura de Curie. Mas este enunciado parece ser contrário ao que se observa na realidade. Podemos explicar admitindo-se que o ferroelétrico se divide em domínios e que cada domínio tem a mesma orientação dos dipolos. Em um cristal ferroelétrico não polarizado, os domínios ferroelétricos apresentam orientações aleatórias, como indicado na Figura 3.13 (a), exibindo uma polarização total nula do ponto de vista macroscópico. A aplicação de um campo elétrico externo faz com que todos os domínios tendam a assumir a mesma orientação em relação

ao campo elétrico aplicado, Figura 3.13 (b), levando a uma máxima orientação dos dipolos elétricos. Com a remoção do campo elétrico externo, a maioria dos domínios ferroelétricos tende a permanecer orientado, ilustrado na Figura 3.13 (c), produzindo assim um efeito de memória. Após a retirada do campo elétrico, alguns domínios tenderão a voltar ao seu estado original, mas a grande maioria permanecerá com a conformação obtida quando da aplicação do campo. Com a inversão do campo, o fenômeno se repete provocando assim, uma polarização espontânea que pode ser representada pela histerese ferroelétrica (GUARANY, 2004).

Figura 3.13 Domínios ferroelétricos: (a) representa um conjunto de domínios com orientação aleatória, no seu estado natural; (b) orientação dos domínios em uma dada direção devido a aplicação de um campo elétrico externo; e (c) os domínios permanecem orientados com a retirada do campo elétrico, mas alguns tendem a voltar ao estado de origem, não acontecendo devido a polarização do material



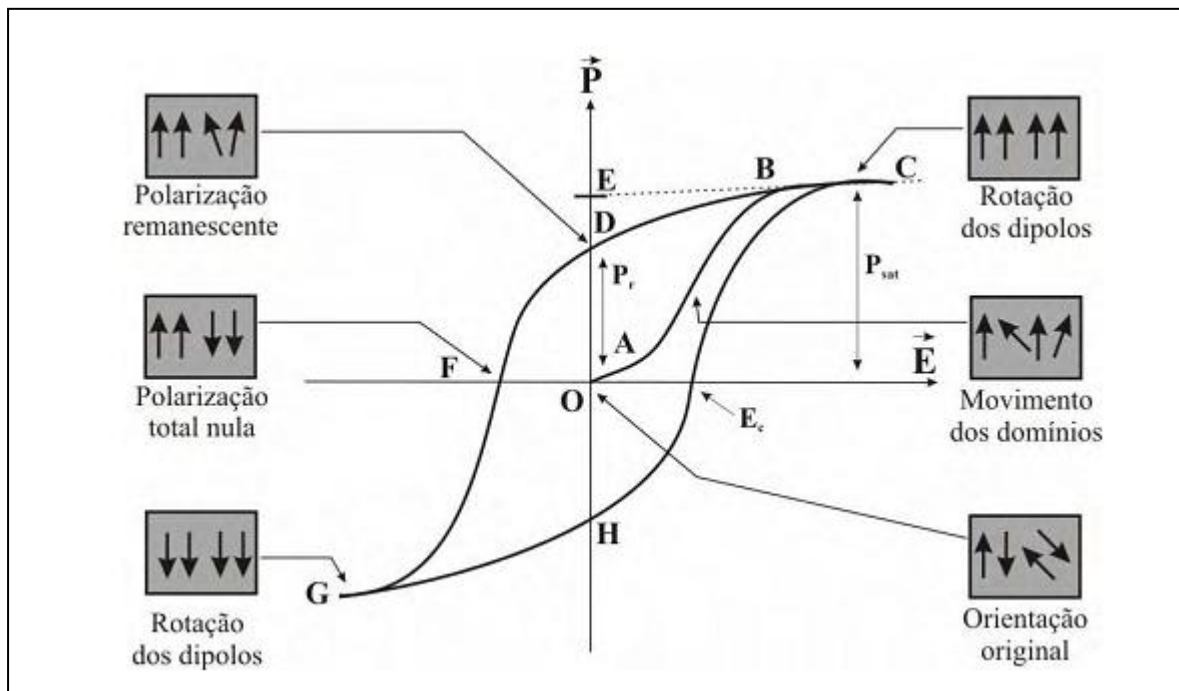
Fonte: Guarany, 2004.

3.4.2 Histerese ferroelétrica

O termo ferroeletricidade é uma analogia à terminologia ferromagnetismo. Esta similaridade é principalmente fenomenológica, pois enquanto os materiais ferromagnéticos exibem uma magnetização espontânea e um efeito de histerese entre a magnetização e o campo magnético externo, os ferroelétricos apresentam uma polarização espontânea e, quando submetidos à aplicação de um campo elétrico externo alternado, exibem um efeito de histerese entre a polarização e o campo elétrico externo aplicado.

A Figura 3.14 ilustra esta propriedade inerente dos materiais ferroelétricos, denominada ciclo de histerese ferroelétrica. Tal propriedade surge da dependência da polarização em função de um campo elétrico aplicado, isto é, fisicamente há um atraso do vetor campo elétrico em função do vetor polarização. Daí o nome histerese que significa “volta atrás”. Pode-se observar as configurações dos dipolos elétricos no interior dos domínios e o movimento dos mesmos quando submetidos e na ausência de um campo elétrico externo.

Figura 3.14 Ciclo de histerese ferroelétrica para um dado cristal



Fonte: Mesquita, 2011.

No ciclo da histerese ferroelétrica o cristal apresenta no estado inicial domínios ferroelétricos orientados aleatoriamente (O). Se for aplicado primeiramente um campo elétrico pequeno, somente uma relação linear entre a polarização e o campo elétrico existe (segmento OA), porque os domínios ficam em sua configuração inicial. Com a aplicação de um campo elétrico externo os domínios se orientam na direção do campo, representado pelo segmento AB, gerando uma polarização total não nula que aumenta rapidamente e tende a uma saturação em C.

Os pontos (D) e (H) são as configurações estáveis para $E = 0$, onde alguns domínios ferroelétricos permanecerão alinhados na direção positiva ou negativa e o cristal exibirá uma polarização remanente (P_r), já que remoção do campo elétrico não elimina completamente a polarização adquirida. A extrapolação do segmento (BC) até o eixo de polarização nos dá a polarização espontânea para campos nulos.

Aplicando-se um campo elétrico com polaridade oposta provoca-se uma nova reorientação dos dipolos elétricos até uma situação em que a polarização resultante se anule em F. O campo elétrico necessário para que isso ocorra é denominado de campo coercitivo ou coercivo (E_c). Se o campo elétrico aumenta na direção negativa até G, uma nova rotação dos dipolos ocorrerá alinhando-se nesta direção conduzindo a uma nova situação de saturação.

Os domínios podem experimentar uma nova reorientação se revertermos o campo pelo segmento GHC, e o ciclo se repete. A aplicação de campos elétricos alternados dá origem ao ciclo de histerese.

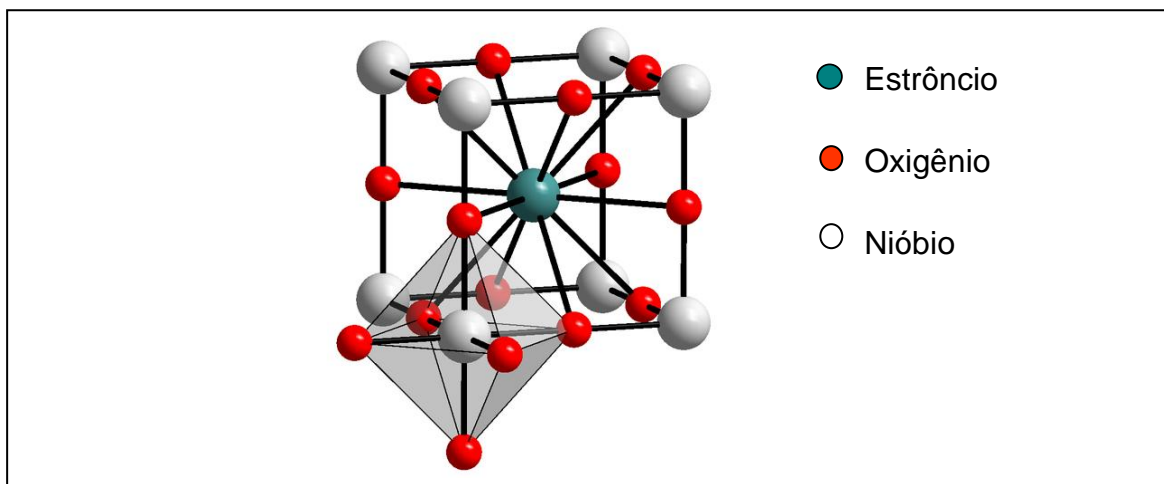
É preciso ser dito que o que caracteriza um material ferroelétrico não é o fato de ele ter uma polarização espontânea, mas sim desta polarização poder ser revertida pela aplicação de um campo elétrico externo. Em suma, a histerese ferroelétrica reflete o fato que a polarização atrasa em relação ao campo elétrico aplicado.

3.4.3 Materiais Ferroelétricos com estrutura perovskita

Alguns cristais ferroelétricos importantes podem apresentar uma estrutura simples conhecida como perovskita. Genericamente esta classe de estrutura pode ser representada pela fórmula ABO_3 , onde A é um cátion de um metal e B é um cátion tri, tetra ou pentavalente.

Os ferroelétricos com camadas estruturadas de bismuto foram descobertos por Aurivillius e têm sua fórmula química representada por $(Bi_2O_2)^{2+}(A_{m-1}B_mO_{3m+1})^{2-}$, de tal forma que a estrutura cristalina destes compostos é formada por camadas de $(Bi_2O_2)^{2+}$ intercaladas por blocos de perovisquitas $(A_{m-1}B_mO_{3m+1})^{2-}$ como mostrado na Figura 3.16. Nesta fórmula geral, o sítio A pode ser ocupado por cátions monovalentes, divalentes ou trivalentes (por exemplo: Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} , Na^+ ou K^+) que se adequem ao sítio dodecaédrico, o sítio B por cátions tetravalentes, pentavalentes ou hexavalentes de um metal de transição (por exemplo: Ti^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} ou W^{6+}) e ocupam a posição octaedral, e m é o número de camadas de perovisquita ($m = 1, 2, 3, 4, 5$). Dessa forma, o $SrBi_2Nb_2O_9$ pode ser considerado como uma estrutura do tipo perovisquita intercalada com camadas de bismuto. O Bismuto forma a camada de $(Bi_2O_2)^{2+}$ entre as estruturas perovisquitas $(A_{m-1}B_mO_{3m+1})^{2-}$. No caso do $SrBi_2Nb_2O_9$ tem-se uma subrede de perovisquita completa como mostrada na Figura 3.15 (AURIVILLIUS e FANG, 1962).

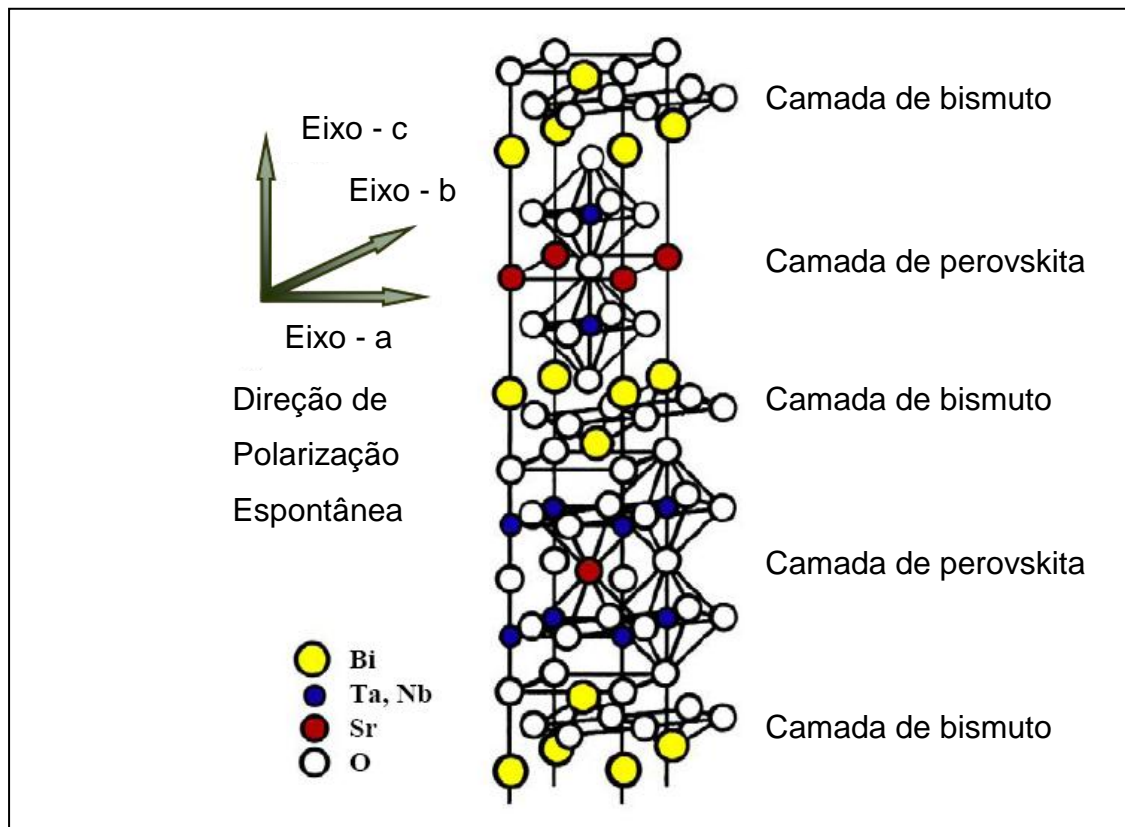
Figura 3.15 Estrutura Perovsquita



Fonte: González, 2005 (modificado).

Nos últimos anos, observou-se um desenvolvimento de materiais compostos de óxido de bismuto, como $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT), e $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ (SBN), sendo que todos estes materiais têm em comum uma estrutura do tipo pseudo-perovskita da camada de bismuto, conhecida como o tipo estrutura de Aurivillius (Figura 3.16).

Figura 3.16 Compostos do tipo Aurivillius



Fonte: González, 2005.

O composto $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$, um ferroelétrico, é um dos mais promissores candidatos para aplicações nas modernas memórias não voláteis de acesso aleatório (NVRAM) devido a excelente resistência a fadiga (ARAÚJO, 1995).

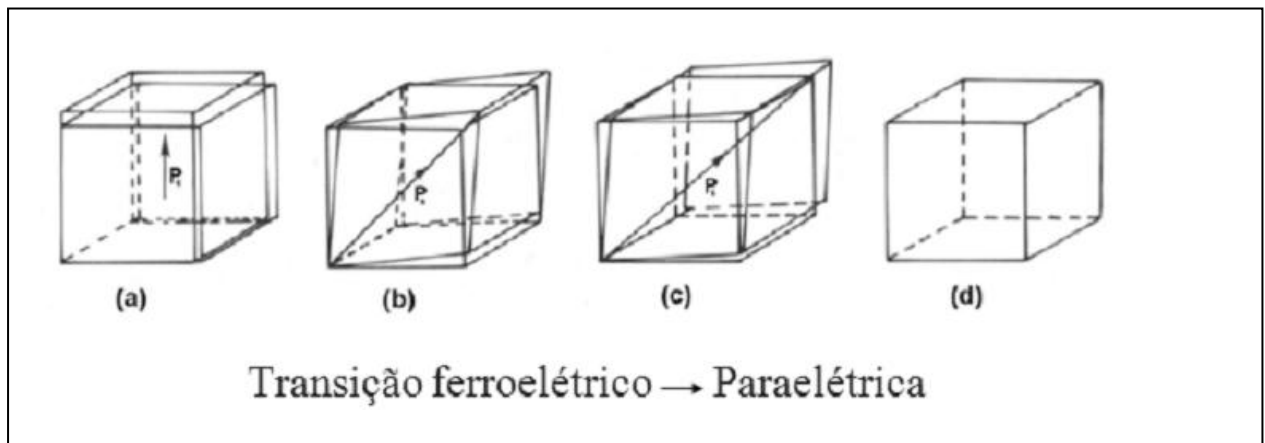
A principal aplicação dos compostos do tipo SBN está voltada principalmente na aplicação como memórias ferroelétricas de acesso aleatório não voláteis de alta densidade (NVFeRAM). As propriedades apresentadas pelo SBN fazem com que ele seja um potencial candidato para utilização como memórias ferroelétricas de acesso aleatório (FRAMs), uma vez que apresenta alta constante dielétrica, alta temperatura de Curie, baixa corrente de fuga, resistência à fadiga e retenção de polarização (AURIVILLIUS e FANG, 1962), além de ser um candidato

promissor para aplicação em memórias não voláteis de acesso aleatório (NVRAM) devido a excelente resistência a fadiga (ARAÚJO, 1995).

A propriedade ferroelétrica em materiais de estrutura perovskita surge devido a uma pequena distorção da estrutura cristalográfica de sua fase paraelétrica, de maneira que a simetria na fase ferroelétrica é menor que na fase paraelétrica. A maioria dos materiais ferroelétricos apresenta uma estrutura cúbica quando observados em sua fase paraelétrica. Após a transição ferro-paraelétrica, em temperaturas inferiores a temperatura de Curie (T_c), materiais de estrutura perovskita sofrem uma redução em sua estrutura cúbica podendo assumir estruturas em sua fase ferroelétrica que apresentam configurações passíveis de polarização, tais como uma estrutura tetragonal, ortorrômbica ou romboédrica.

A Figura 3.17 ilustra a configuração das celas unitárias e direções de polarização das diferentes estruturas devido à transição ferro-paraelétrica.

Figura 3.17 Configuração das celas unitárias e direções de polarização das possíveis estruturas ferroelétricas tetragonais (a), ortorrômbicas (b) e romboédricas (c) e da estrutura paraelétrica cúbica (d)

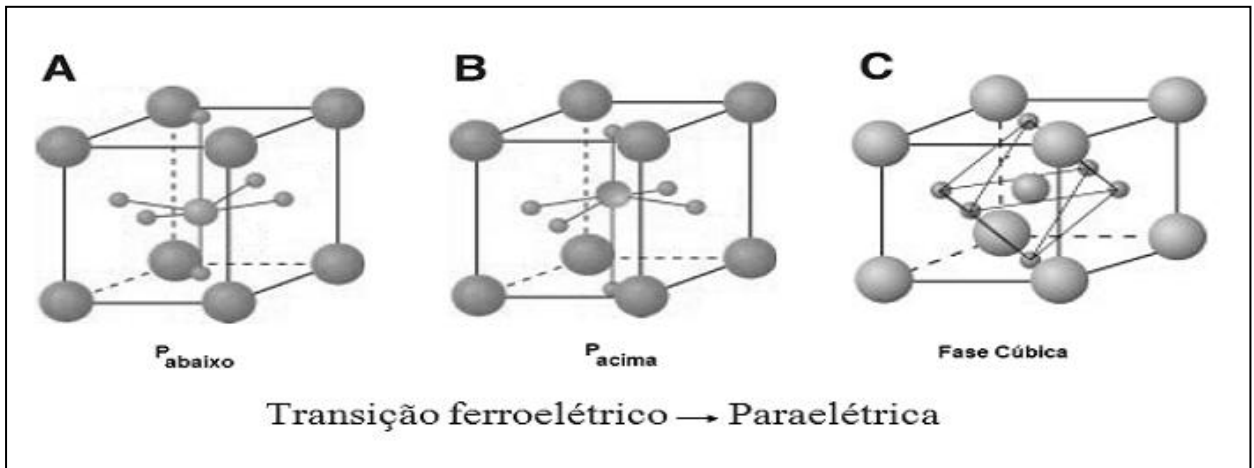


Fonte: Mesquita, 2011.

Estes tipos de configurações estruturais apresentam uma redução na simetria das celas unitárias possibilitando um deslocamento dos cátions do sítio B em relação ao eixo do octaedro de oxigênio. Assim, a distorção dos átomos das celas unitárias causa o deslocamento do centro de simetria da cela unitária provocando o surgimento de dipolos elétricos, sendo estes responsáveis pela ferroeletricidade dos materiais com estrutura do tipo perovskita.

A Figura 3.18 ilustra a configuração das polarizações possíveis na estrutura perovskita devido à transição ferro-paraelétrica.

Figura 3.18 Configuração da polarização em um material de estrutura perovskita devido o deslocamento dos cátions do sítio B para cima (A), para baixo (B) e centrossimétrico (C)



Fonte: Guarany, 2004.

Na Tabela 3.2, estão representados alguns compostos com estrutura do tipo perovskita. Temos ainda, alguns dados dos materiais relativos aos parâmetros de rede e a Temperatura de Curie (T_c), temperatura na qual, o material perde a polarização espontânea.

Tabela 3.2 Compostos que apresentam estrutura do tipo perovskita, onde C = cúbico, T = tetragonal e O = ortorrômbico

Composto	Estrutura a 20°C				Temperatura de Transição para a Fase Cúbica (°C)
	Simetria	Parâmetro de Rede			
		a = b	c/a	γ	
BaTiO ₃	T	3,992	1,010		120
SrTiO ₃	C	3,905	-		-220
CaTiO ₃	O	3,827	0,999	90° 40'	1260
PbTiO ₃	T	3,905	1,063		490
PbZrO ₃	O	4,159	0,988	90°	230
KNbO ₃	O	4,038	0,983	90° 15'	435
NaNbO ₃	O	3,914	0,991	90° 41'	640
KaTaO ₃	C	3,989	-		-260
NaTaO ₃	O	3,890	0,998	90° 29'	470

Fonte: IGNÁCIO, 2003.

Para a ferroeletricidade, esta falta de simetria da célula unitária é muito importante, pois estes pequenos deslocamentos e distorções provocam a polarização espontânea, proporcionando o fenômeno da ferroeletricidade em alguns materiais.

4 MATERIAL E MÉTODOS

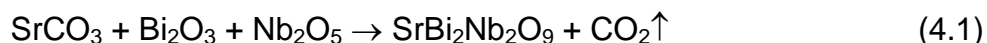
4.1 Matéria-prima: Preparação dos materiais cerâmicos na forma de pó

A Tabela 4.1 apresenta os materiais precursores utilizados na síntese das amostras cerâmicas. A partir de reagentes com alto grau de pureza, conjuntos de amostras foram preparados nas proporções estequiométricas de cada composição.

Tabela 4.1 Materiais precursores utilizados na preparação das amostras cerâmicas ferroelétricas

Nome	Fórmula química	Pureza (%)	Fabricante
Carbonato de estrôncio	SrCO ₃	99,9	Aldrich
Óxido de bismuto	Bi ₂ O ₃	99,9	Aldrich
Óxido de nióbio	Nb ₂ O ₅	99,9	Aldrich
Óxido de lantânio	La ₂ O ₃	99,9	Vetec
Álcool polivinílico	(C ₂ H ₄ O) _n	-	Dinâmica
Glicerina	C ₃ H ₈ O ₃	-	-

O SBN foi sintetizado pelo método cerâmico convencional. O óxido de nióbio foi submetido a um pré-tratamento térmico a temperatura de 300^oC por 3 horas antes de sua utilização para remoção de resquícios de umidade. Os reagentes utilizados para a síntese (carbonato de estrôncio, e, os óxidos de bismuto e nióbio) foram pesados estequiometricamente em balança analítica e homogeneizados em almofariz. Em seguida, foram moídos em reatores poliméricos com esferas de zircônia, durante 8 horas a uma velocidade de 360 rpm, em moinho da marca *Fritsch Pulverisette 5*, classificado como moinho planetário de alta energia. O material obtido foi submetido a tratamento térmico por 2 horas a temperaturas de 800, 850 e 900^oC, respectivamente, a fim de se encontrar a melhor temperatura de calcinação. A equação química para obtenção do SBN é descrita abaixo (Equação 4.1):



Ao SBN foi adicionado 3, 5, 10 e 15% em massa de dopantes, a fim de estudar o efeito desses materiais em diferentes composições no SBN. A adição dos dopantes foi realizada ao SBN calcinado a 900^oC, por ter sido o melhor resultado da temperatura de calcinação.

4.2 Composição e preparação das amostras cerâmicas sinterizadas

Amostras cerâmicas foram preparadas através do processo de compactação do pó via pressão uniaxial a 294 MPa, com ajuda de um ligante (5% de glicerina ou 5% de PVA) para melhorar a resistência mecânica promovendo uma melhor conformação dos discos. Dependendo das dimensões das amostras, este ligante é retirado no processo de sinterização através de um aquecimento lento até um patamar definido, que, em seguida continua até a temperatura final de sinterização em um forno convencional.

Na Tabela 4.2, temos a descrição de diferentes conjuntos de amostras que foram preparados para serem utilizados nas diversas técnicas de caracterização e algumas propriedades dos ligantes utilizados o glicerol ou propano-1,2,3-triol, chamado comercialmente de glicerina, e, do álcool polivinílico (PVA) (LIDE, 2007).

Tabela 4.2 Diferentes amostras preparadas e propriedades dos ligantes utilizados (20°C)

Nome	Dopante	Temperatura de sinterização (°C)		Tempo de sinterização (h)	
SBN	-	1000		2	
SBNBi	Bi ₂ O ₃	850		2	
SBNLa	La ₂ O ₃	1000		2	

Líquido	Fórmula	Constante dielétrica	Tensão superficial (mN/m)	Viscosidade (mPa)	Ponto de fusão (°C)
Glicerina	C ₃ H ₈ O ₃	43	48	20	290
PVA	(C ₂ H ₄ O) _n	-	44-64	27	230

Fonte: Handbook of Chemistry and Physics, R.C. Weast (Ed.), CRC Press, Boca Raton. FL, 1958.

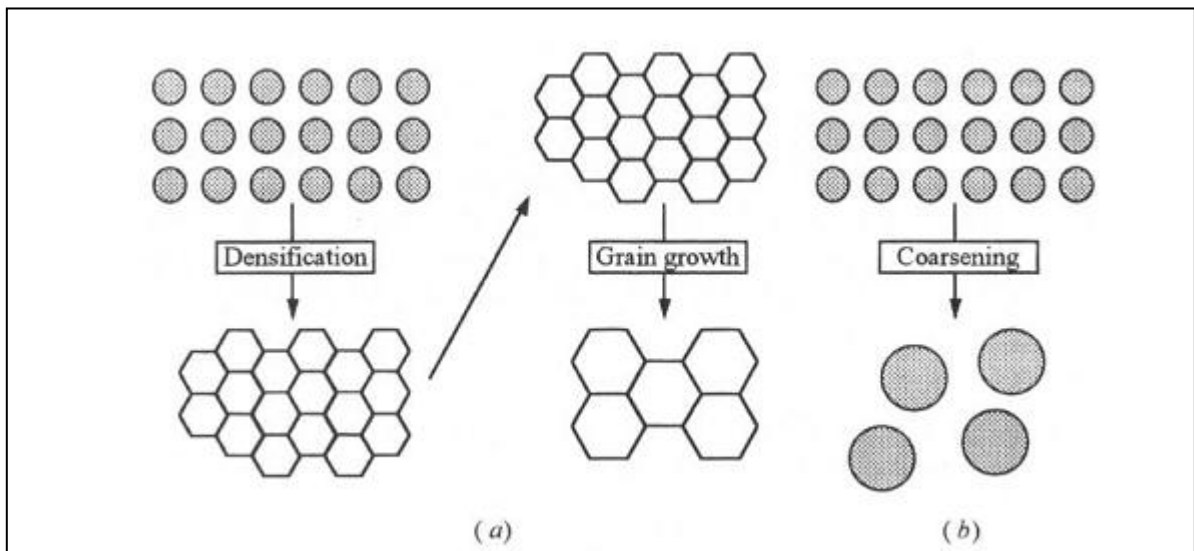
A sinterização convencional também conhecida por sinterização no estado sólido é um processo no qual um pó compactado é tratado termicamente de modo a formar um único sólido que apresente uma determinada resistência mecânica, principalmente medida através do valor da densidade após o processo de sinterização. Neste tipo de processo, várias variáveis podem ser modificadas, como por exemplo, a temperatura final do processo, a taxa de aquecimento, o tempo utilizado em cada etapa do processo (patamar de temperatura), o tamanho e a distribuição das partículas do pó cerâmico (CALLISTER, 2002).

Na fabricação da cerâmica, o tratamento térmico transforma o compacto poroso num material denso. Durante a sinterização, a densificação e o crescimento de grãos ocorrem simultaneamente (SHAW, 1989).

Como mostra a Figura 4.1, o principal elemento do processo de sinterização convencional é a redução da energia livre superficial do sistema obtida através da redução da área superficial e das interfaces do pó compactado (crescimento de grão) ou, pela substituição da interface sólido/gás por uma de menor energia sólido/sólido (densificação). Desta forma, a combinação desses fatores, o crescimento de grão e a densificação, geram mudanças estruturais que resultam na sinterização do material (BARSOU, 2003).

Esses processos geralmente são competitivos, se a densificação prevalecer, os poros se tornam menores e desaparecem com o tempo encolhendo o compacto. Mas se os processos atômicos levarem primeiramente a transformação, tanto os poros como os grãos se tornam maiores com o tempo.

Figura 4.1 Esquema de dois caminhos possíveis pelos quais um conjunto de partículas pode reduzir sua energia. (a) Densificação seguido de crescimento de grãos. Neste caso, um encolhimento do compacto tem de ocorrer, (b) Transformação, onde os grãos grandes crescem em detrimento dos menores



Fonte: Barsoum, 2003.

A temperatura utilizada durante o processo de sinterização depende da composição de cada cerâmica. A Tabela 4.3 mostra os patamares de temperatura utilizados durante o processo de sinterização das diferentes amostras que foram preparadas.

Tabela 4.3 Temperatura dos patamares durante o processo de sinterização para amostras de diferentes dimensões e composições

Nome	Dimensões d x h (~mm)	Taxa de aquecimento (°C/min)	Patamar 1 (°C/1h)	Patamar 2 (°C/1h)	Temperatura de sinterização (°C/2h)
SBN	12x1,3	5	200	-	1000
SBN	15x7,5	1	100	350	1000
SBNBi	12x1,3	5	200	-	850
SBNBi	15x7,5	1	100	350	850
SBNLa	12x1,3	5	200	-	1000
SBNLa	15x7,5	1	100	350	1000

4.3 Técnicas de caracterização

4.3.1 Difração de Raios X

Os padrões de difrações de Raios X foram obtidos em difratômetro modelo XPert Pro MPD da Panalytical, utilizando uma fonte de radiação $K\alpha$ do elemento Co (40 kV e 30 mA, $\lambda = 1,788965$ nm). O intervalo angular em (2θ) foi de $10-70^\circ$ com velocidade de $\frac{1}{2}$ grau por minuto.

4.3.1.1 Identificação das fases do $SrBi_2Nb_2O_9$

Para a identificação das fases da amostra SBN foi utilizado o programa *X'Pert HighScore Plus* versão 2.0a e o banco de dados *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD).

4.3.1.2 Refinamento pelo Método Rietveld

Todas as amostras foram refinadas com o programa *DBWS Tools 2.3 Beta* (BLEICHER et al., 2000) baseado no método de Rietveld (1969).

A sequencia utilizada para o refinamento de todas as amostras foi refinar inicialmente o parâmetro instrumental W da *Full Width at the Half Maximum* (FWHM) – largura total do pico a meia altura, os parâmetros estruturais: parâmetros de rede (ou cela), as posições atômicas, os parâmetros térmicos (primeiramente os

parâmetros térmicos isotrópicos e, em seguida, os parâmetros térmicos anisotrópicos), e, concluindo com os parâmetros V e U da FWHM.

Utilizando-se a equação de Scherrer (Equação 4.2) encontramos o tamanho do cristalito, que relaciona o tamanho aparente do cristalito L_C com a largura integral β na escala 2θ :

$$L_C = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (4.2)$$

onde k, escolhido igual a 1, é o fator de forma para os pontos recíprocos da rede cristalina, β é a largura total à meia altura (FWHM), e θ é o ângulo de Bragg (SCHERRER, 1918).

4.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia das amostras de SBN pura (sem adição) e com adições foram obtidas em microscópio eletrônico de varredura modelo *Vega XMU/TeScan, Bruker*, com energia de 30 kV.

As amostras puras e adicionadas de 3, 5, 10 e 15% de Bi_2O_3 ou La_2O_3 com 5% de glicerina ou PVA, foram prensadas em forma de discos, e, em seguida foram sinterizados a $850^\circ\text{C}/2\text{h}$ e $1000^\circ\text{C}/2\text{h}$, respectivamente, e, resfriados a temperatura ambiente. Após esse procedimento, as peças foram coladas em uma placa metálica com uma tinta de prata condutora (*Joint Metal PC-200*), e, recobertas com ouro em uma camada de *sputtering* de poucos nanômetros de espessura. A interação de um fino feixe de elétrons focalizado sobre a área estudada gera sinais, que são convertidos em imagens de bastante nitidez e resolução, utilizadas para caracterizar morfológicamente as amostras.

4.3.3 Densidade

O principal método de medição de densidade é a picnometria, que consiste na determinação de massa e volume de substâncias líquidas e sólidas. O picnômetro é um recipiente de vidro com tampa esmerilhada, vazada por tubo capilar, que permite seu completo enchimento com líquidos. A capacidade

volumétrica do instrumento é facilmente determinável pela pesagem de um líquido tomado como padrão de densidade, na temperatura de operação. O método é baseado no Princípio de Arquimedes (ATKINS, 2001).

A densidade dos discos cerâmicos das amostras de SBN pura (sem adição) e com adições de Bi_2O_3 e La_2O_3 foram obtidas através da picnometria, determinando a densidade aparente total das peças sinterizadas (razão da massa por volume total). As amostras foram colocadas no picnômetro preenchido com água destilada, o volume do líquido que transborda tem o mesmo volume do sólido, de acordo com o princípio de Arquimedes. Para isto, é preciso que o sólido seja insolúvel no líquido utilizado. A densidade aparente total da amostra foi determinada a partir das medidas de massa e volume.

4.3.4 Espectroscopia de Impedância

4.3.4.1 Medidas de Radiofrequência a temperatura ambiente

As medidas da permissividade dielétrica (ϵ'_r), da tangente de perda dielétrica ($\text{tg } \delta_E$) e da capacitância foram realizadas em um analisador de impedância HP *Agilent 4294A*, equipado com o acessório *HP16047D Test Fixture*, na faixa de frequência 40 MHz a 110 MHz a temperatura ambiente.

O valor da constante dielétrica (k) foi calculado a partir da capacitância medida $C(\omega)$, da espessura das amostras (t) e da área dos eletrodos (A), de acordo com a equação 4.3. A capacitância medida $C(\omega)$ foi obtida a partir da impedância elétrica $Z(\omega)$, e é uma quantidade complexa cujas partes real e imaginária são às componentes real (k') e imaginária (k'') da constante dielétrica, respectivamente:

$$C(\omega) = C'(\omega) - jC''(\omega) = \left(\frac{A}{t}\right) [k'(\omega) - jk''(\omega)] \quad (4.3)$$

A tangente do ângulo de perdas é dada por:

$$\text{tg } \delta = \frac{C''(\omega)}{C'(\omega)} = \frac{k''(\omega)}{k'(\omega)} \quad (4.4)$$

As amostras sem adição e adicionadas com 3, 5, 10 e 15% de Bi_2O_3 ou La_2O_3 tendo como ligantes 5% de glicerina ou 5% de PVA, foram prensadas em forma de discos com uma pressão uniaxial de 294 MPa, com um diâmetro de 12mm e espessura aproximada de 1,3mm, sinterizadas a $850^\circ\text{C}/2\text{h}$ e $1000^\circ\text{C}/2\text{h}$, respectivamente, e, resfriados a temperatura ambiente. Em seguida os discos foram recobertos ambos os lados com uma fina camada de tinta condutora de prata (*Joint Metal PC-200*) e a eles foram colados eletrodos de cobre.

4.3.4.2 Medidas de Radiofrequência com variação de temperatura

As amostras em forma de disco com dimensões aproximadamente em 12 mm de diâmetro e 1,3 mm de espessura, preparadas de forma análoga ao item anterior, foram pintadas em ambos os lados com tinta condutora de prata (*Joint Metal PC-200*). E, quando secas, foram polidas com lixa fixa tornando a superfície adequadamente lisa e uniforme.

Foi utilizado um analisador de impedância *Solartron SI 1260* acoplado a um acessório para aquecimento das amostras na faixa de frequência 1 Hz a 10 MHz, e nas temperaturas de 30 a 450°C . Além das medidas dielétricas realizadas com variação de temperatura, foram determinados o valor da energia de ativação (E_a) e o coeficiente de variação da capacitância com a temperatura (TCC), de acordo com a Equação 4.5:

$$\text{TCC} = \frac{(CT_2 - CT_1)}{CT_1(T_2 - T_1)} \quad (4.5)$$

onde, CT_1 é a capacitância medida na temperatura T_1 (30°C) e CT_2 é a capacitância medida na temperatura T_2 (100°C) (KAO, 2004).

4.3.5 Histerese elétrica

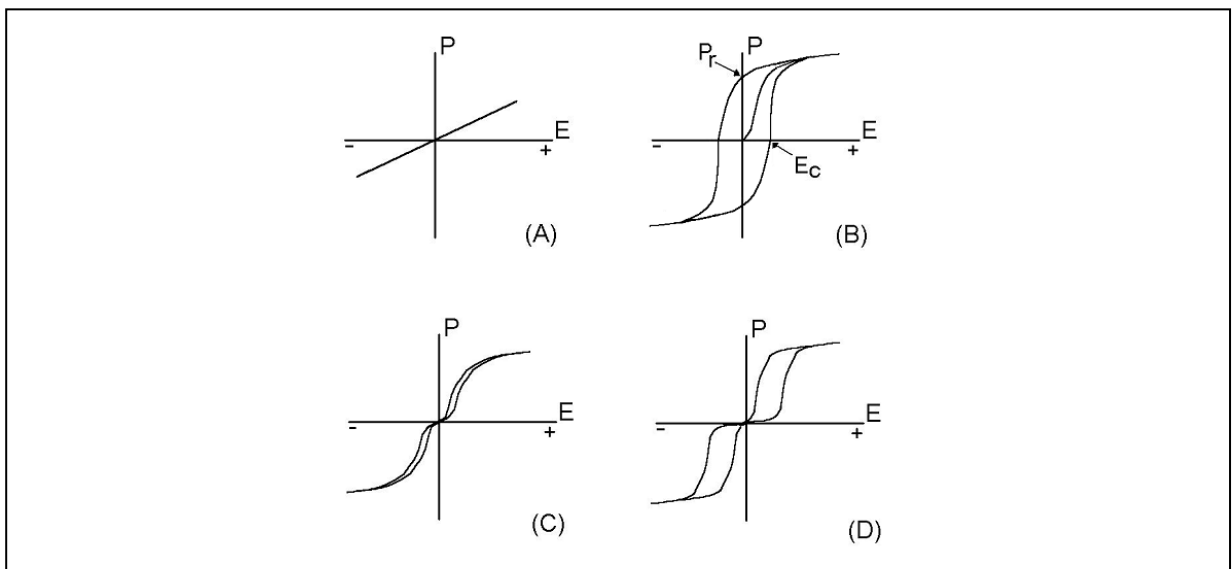
As propriedades ferroelétricas das cerâmicas de SBN sinterizadas foram caracterizadas através das curvas de histerese ferroelétrica, que permite determinar

as polarizações de saturação (P_s), remanente (P_r) e o campo coercitivo (E_c) dos materiais ferroelétricos.

A medida elétrica que melhor caracteriza o comportamento elétrico do material ferroelétrico é a curva de histerese (Polarização versus Campo Elétrico). Apresenta um ciclo similar ao ciclo magnético (Magnetização versus Campo Magnético) obtido para um material ferromagnético. Devido a essa similaridade é chamado de ferroelétrico, apesar de não haver o elemento ferro como principal componente em materiais ferroelétricos.

Existem vários tipos e formas de curvas de histerese que identificam o material de uma maneira única. Podemos observar na Figura 4.2 algumas formas típicas para os ciclos de histereses: (a) representa um material dielétrico (paraelétrico), típico de um capacitor; (b) um ciclo altamente não-linear de baixo campo coercitivo (típico de uma memória ferroelétrica); (c) um ciclo estreito não-linear, característico de um material relaxor; (d) um ciclo duplo típico de não memória, obtido para um material antiferroelétrico.

Figura 4.2 Curvas de histerese típicas de vários tipos de cerâmicas ferroelétricas: (a) material dielétrico; (b) memória ferroelétrica; (c) material relaxor, e (d) material antiferroelétrico



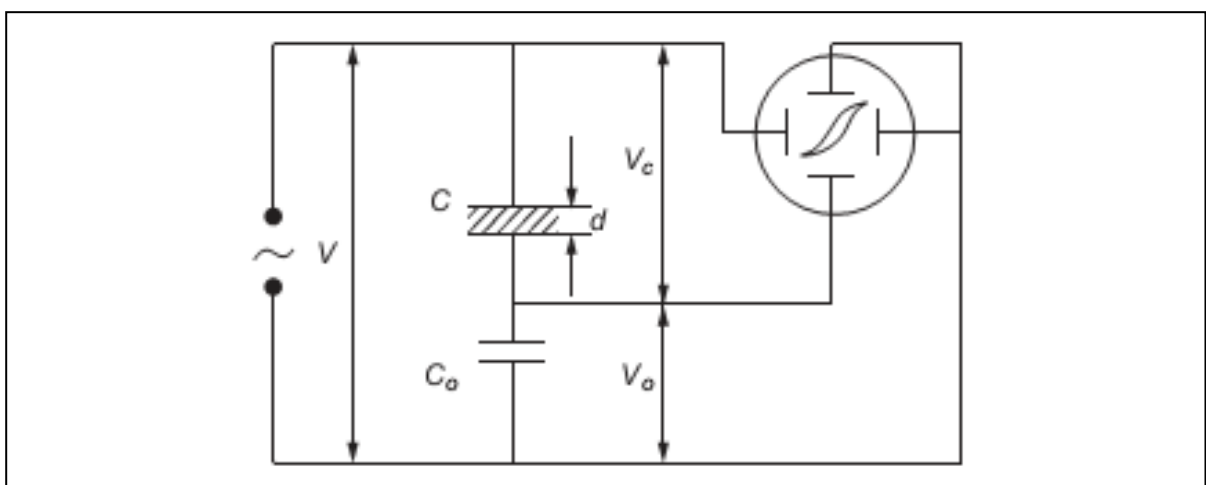
Fonte: Zanetti, 2001.

Diversas informações a respeito do material podem ser obtidas analisando-se essas curvas de histerese. Da Figura 4.2 (a) e (c) verificamos que o material não apresenta memória, diferentemente de (b) que apresenta essa característica, devido a alta polarização remanente (P_r) que demonstra a alta polarizabilidade interna.

A microestrutura do material influencia fortemente a curva de histerese. Para um dado material, o campo coercitivo (E_c) é um indicativo do tamanho de grão, isto é, um baixo valor de E_c corresponde a um maior tamanho médio de grão. Um deslocamento do ponto de tensão zero (normalmente a curva de histerese é simétrica) indica a presença de cargas espaciais originadas de dipolos internos ("*internal bias*"), caracterizando os materiais antiferroelétricos

O acompanhamento da polarização de um material ferroelétrico pode ser realizado pela utilização de um circuito do Sawyer-Tower (Figura 4.3), que permite medir, a partir da visualização direta da histerese ferroelétrica na tela de um osciloscópio, a polarização em função do campo elétrico externo aplicado determinando a máxima polarização (P_{max}) e a polarização remanente (P_r), valores que usualmente dependem da frequência e da voltagem aplicada quando medidos por esta técnica. A tensão através de C deve ser suficientemente grande para vencer a polarização de saturação na polarização, então a tensão deve ser proporcional à carga de polarização (KAO, 2004).

Figura 4.3 Circuito Sawyer-Tower para medida de polarização versus campo elétrico em materiais ferroelétricos.



Fonte: Kao, 2004.

Neste circuito a amostra CA (capacitor) é ligada em série com um capacitor de referência C e, em paralelo com dois resistores R e r, tal que $C \gg CA$ e $R \gg r$, condições necessárias para garantir que toda a tensão aplicada ao sistema fique sobre a amostra CA e R, que são iguais. Desta forma, apenas uma baixa tensão é medida pelo osciloscópio em C e r. A tensão medida em C para se obter a carga Q, que é a mesma para os dois capacitores, permite determinar o valor da polarização (P) do material, pela relação:

$$P = \frac{Q}{A} \quad (4.6)$$

onde A é a área do eletrodo. O campo elétrico aplicado na amostra (E) é obtido a partir da medida da tensão nos terminais do resistor r (V_r), determinado pela equação:

$$E = \frac{V_r}{d} \cdot \frac{R}{r} \quad (4.7)$$

onde d é a espessura da amostra.

As histereses ferroelétricas das amostras foram obtidas utilizando um circuito Sawyer-Tower acoplado a um gerador de função Agilent 33220A 20MHz e a uma fonte de alta tensão Trek 610 E (0-10kV). As histereses são visualizadas diretamente em um osciloscópio Agilent 54622S 100MHz.

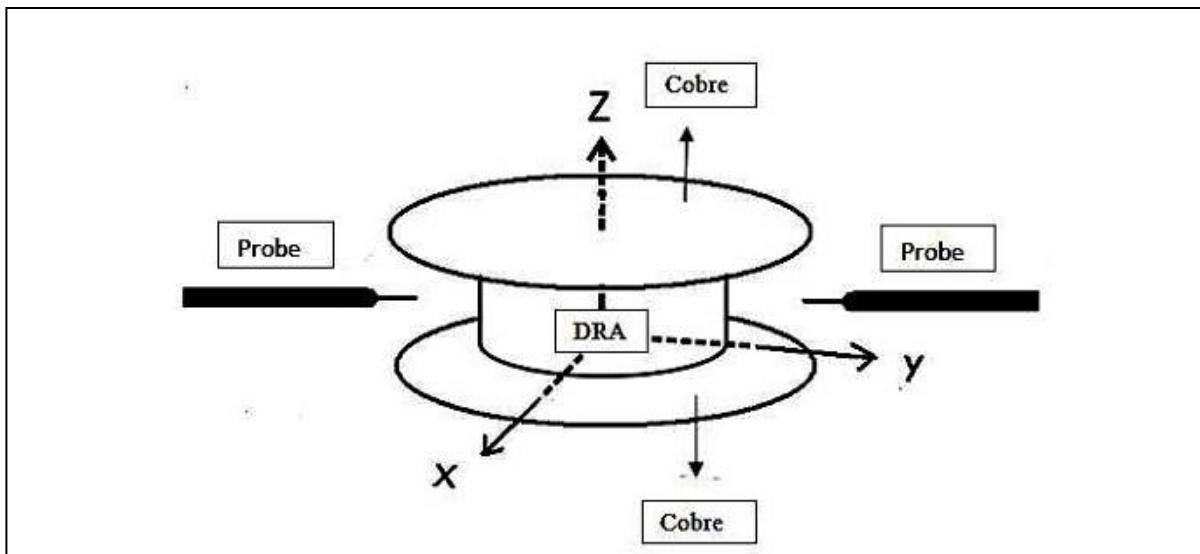
A preparação das amostras para caracterização ferroelétrica foi semelhante à descrita para as medidas de impedância, amostras em forma de disco com dimensões aproximadamente em 12 mm de diâmetro e 1,3 mm de espessura, e polidas com lixa fixa tornando a superfície adequadamente lisa e uniforme.

4.3.6 Medidas em micro-ondas

A região de micro-ondas foi estudada utilizando o experimento desenvolvido por Hakki e Coleman (HAKKI and COLEMAN, 1960). Essa técnica utiliza os modos TE_{011} e $TE_{01\delta}$ do acoplamento eletromagnético que ocorre nos ressoadores dielétricos (RDs). O modo TE_{011} é mais utilizado devido ser facilmente identificado (DUBE et al., 1997 *apud* COSTA, 2007).

O método é baseado no princípio de transmissão de micro-ondas a partir de duas antenas situadas a poucos milímetros da amostra (transversalmente) a ser medida. Uma antena emite e a outra recebe as micro-ondas que atravessam a amostra, e, o analisador de rede interpreta os sinais detectados, conforme Figura 4.4.

Figura 4.4 Ilustração do método de Hakki-Coleman.



Fonte: Pires Júnior, 2009.

As medidas foram realizadas em um analisador de rede HP 8716ET, juntamente com um sistema Hakki-Coleman, modelo “300C Courtney Ressonator” da Damaskos, Inc., na faixa de frequência de 50 MHz a 13,5 GHz. Os valores da frequência de ressonância do modo TE_{011} foram obtidos, com os quais foi possível encontrar a permissividade dielétrica (ϵ'_r), tangente de perda dielétrica ($\text{tg } \delta_E$) e fator

de qualidade (Q) para cada amostra em temperatura ambiente, utilizando-se o Software Courtney da Damaskos, Inc.

Com o sistema Hakki-Coleman adaptado com um acessório de aumento e controle de temperatura, foi determinado o coeficiente da frequência ressonante (τ_f) acoplado ao analisador de rede HP8716T, onde os picos das frequências de ressonância do modo TE_{011} em função da temperatura foram medidos de $\sim 25^\circ\text{C}$ a 100°C . Os cálculos foram realizados a partir da regressão linear da curva obtida pelo experimento.

Para a realização dessas medidas as peças confeccionadas apresentaram geometria de aproximadamente 2:1 (2 diâmetro:1 espessura) e foram prensadas uniaxialmente a 294 MPa, com um diâmetro de 15 mm e espessura de 7,5 mm, sinterizadas de acordo com a tabela 4.3. A importância dessa geometria é desejável para obtermos um melhor acoplamento eletromagnético do modo TE_{011} com o ressonador dielétrico e um maior confinamento da radiação, aumentando assim o fator de qualidade.

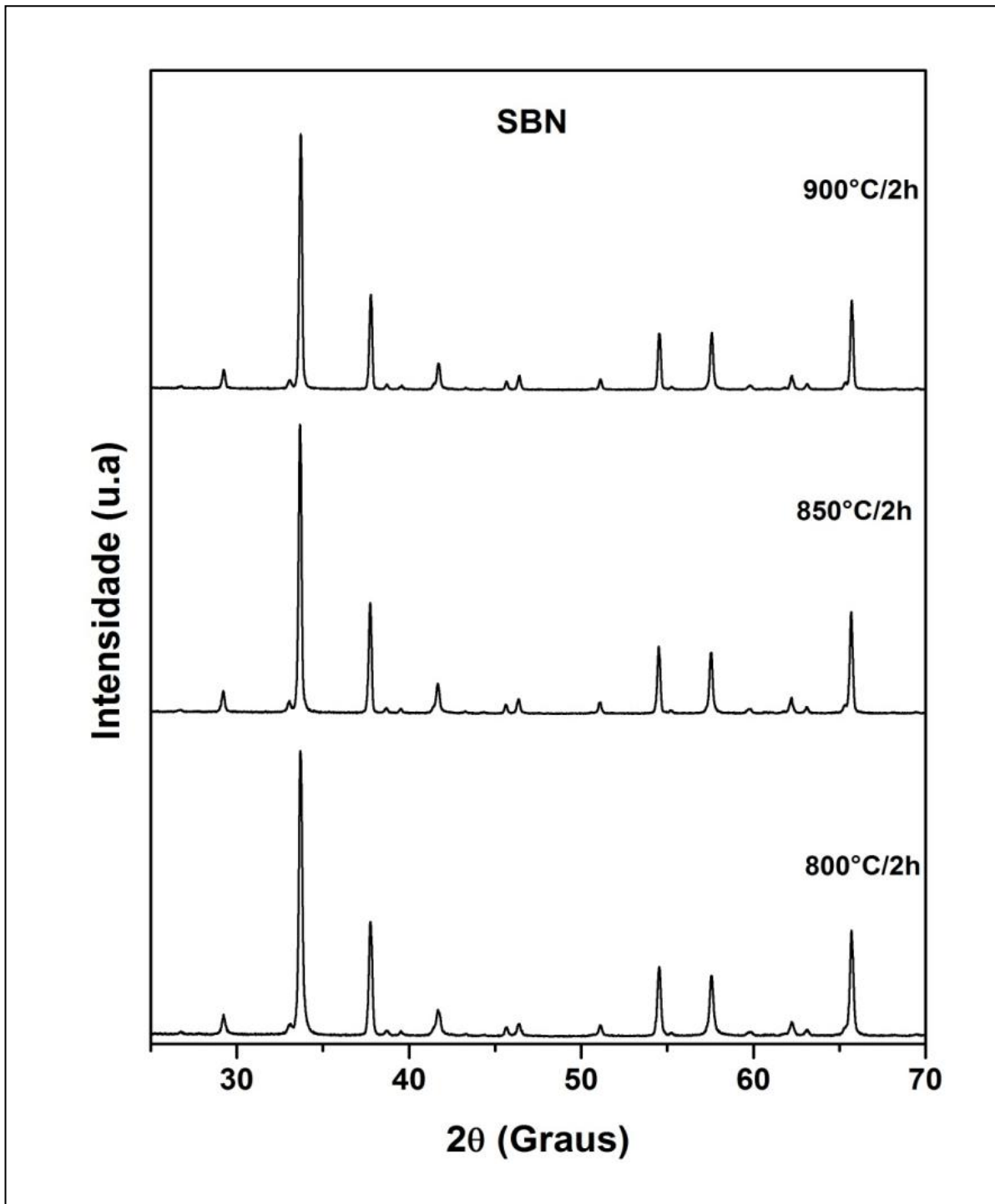
As amostras se adição foram classificadas em SBN e com adição no percentual utilizado juntamente com a primeira letra do material ligante, glicerina ou PVA, por exemplo, amostra adicionada 5% de óxido de lantânio utilizando PVA como ligante, foi chamada de SBN5LaP.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Difração de Raios X do $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$

As difrações de raios X do $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ calcinadas a 800, 850 e 900°C são mostradas na Figura 5.1. Este estudo inicial foi realizado para encontrar a melhor temperatura de calcinação para o SBN, apesar das difrações apresentadas serem muito parecidas, na etapa de refinamento as diferenças tornam-se mais evidentes. A identificação das fases foi realizada indexando os picos dos difratogramas com fichas do banco de dados internacional JCPDS (*Joint Committee of Powders Diffraction Studies*), identificados com o JCPDS nº.82-280. A análise quantitativa de fase realizada pelo refinamento Rietveld confirmou a estrutura cristalina ortorrômbica, pertencente ao grupo espacial (grupo de Laue) $A2_1am$, com parâmetros de rede, volume da cela unitária, densidade (calculada), índices de convergência R_{wp} (*weighted residual error*), R_{exp} (*value expected for R_{wp}*) e S (*goodness of fit*), onde S é dado pela razão R_{wp}/R_{exp} , mostrados na Tabela 5.1.

Figura 5.1 Difração de raios X das amostras de SBN calcinado a 800, 850 e 900°C por 2h



Os difratogramas do $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ puro e com adições de Bi_2O_3 e La_2O_3 são mostrados nas Figuras 5.2 e 5.3, respectivamente.

Os dados de difração mostraram a predominância da estrutura perovskita, com simetria ortorrômbica, grupo espacial $A21am$, evidenciados pelos picos de maiores intensidade entre 30° e 40° . Os difratogramas das amostras SBN5Bi e SBN15Bi apresentaram pequenas quantidades de uma segunda fase $(\text{Sr}_{0.6}\text{Bi}_{0.305})_2\text{Bi}_2\text{O}_7$ e quanto a amostra SBN10Bi apresentou segunda fase Bi_3NbO_7 , como apresentado na Figura 5.2, identificados com o JCPDS nº. 73-923 e 81-582, respectivamente.

A presença de bismuto em excesso é benéfica até certo ponto, pois tende a reduzir a temperatura de sinterização. Contudo muito excesso de bismuto pode levar a segregação de Bi_2O_3 a partir do resto da matriz, e resultar na degradação das propriedades. Nesse estudo, observou-se somente um pico da difração de Raios X relacionado à adição de 5% de Bi_2O_3 , como observado por GOEL, 2006.

A fase obtida foi indexada sobre a base de uma simetria ortorrômbica, o SBN. Os picos de difração de Raios X da Figura 5.2 não sofreram deslocamento, notadamente os íons de Bi^{3+} que foi adicionado possuem o mesmo raio atômico que os íons de Bi^{3+} que compõem a fase de SBN formada. Estes resultados indicam que os íons de Bi^{3+} podem ter ocupado o sítio-B nas camadas de Bi_2O_2 . Estudos relatados por SHANNON, 1976, revelaram que íons de Pr^{3+} de raio atômico $1,85\text{Å}$ podem ocupar o sítio-B das camadas de bismuto. Levando em consideração que o raio atômico de íons de La^{3+} é $1,95\text{Å}$, sugere-se que íons de La também podem ocupar o mesmo sítio das camadas de bismuto.

Os difratogramas das amostras SBN5La, SBN10La e SBN15La apresentaram pequenas quantidades de uma segunda fase (LaNbO_4), como apresentado na Figura 5.3, que foi identificado com o JCPDS nº. 81-618. Quando as amostras adicionadas são comparadas à amostra do SBN sem adição, nenhum deslocamento significativo nas posições dos picos foi observado. Assim, conclui-se que a estrutura básica cristalina não foi afetada pela incorporação dos íons Bi^{+3} e La^{+3} .

Trabalhos recentes envolvendo alguns cátions com par de elétrons desemparelhados, como Pb^{2+} , Sb^{3+} , Sn^{2+} e Te^{4+} foram introduzidos nas camadas de

bismuto Bi_2O_2 . (DURAN-MARTIN, 2000). Outros autores sugerem que outros cátions com pares de elétrons emparelhados, como La^{3+} e Sr^{2+} também ocupam as camadas de bismuto Bi_2O_2 (HERVOCHES, 2000).

Figura 5.2 Difração de Raios X das amostras de SBN sem adição e SBN com adições de 3, 5, 10 e 15% de Bi_2O_3 , $*(\text{Sr}_{0.6}\text{Bi}_{0.305})_2\text{Bi}_2\text{O}_7$ e $\blacklozenge\text{Bi}_3\text{NbO}_7$

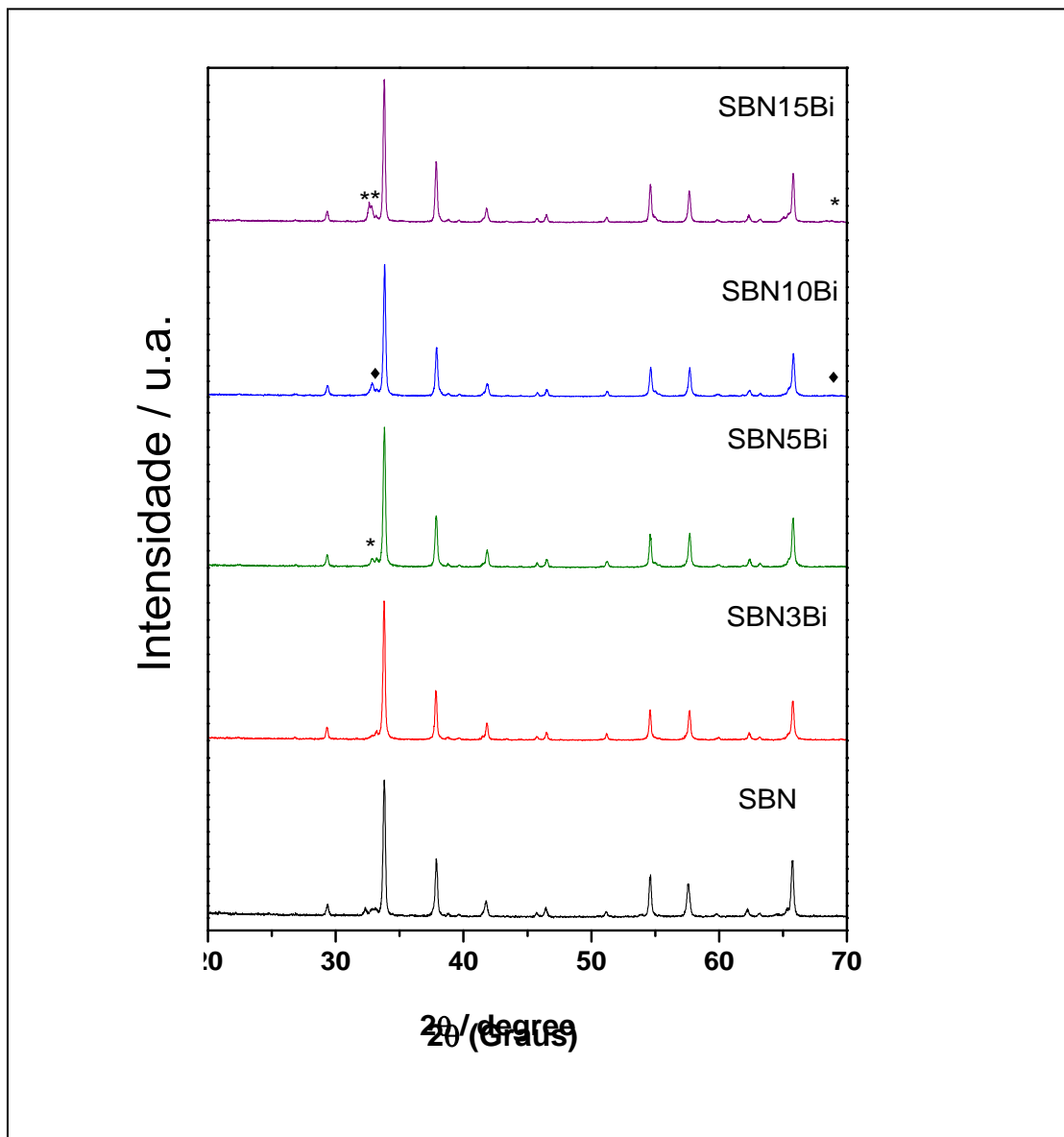
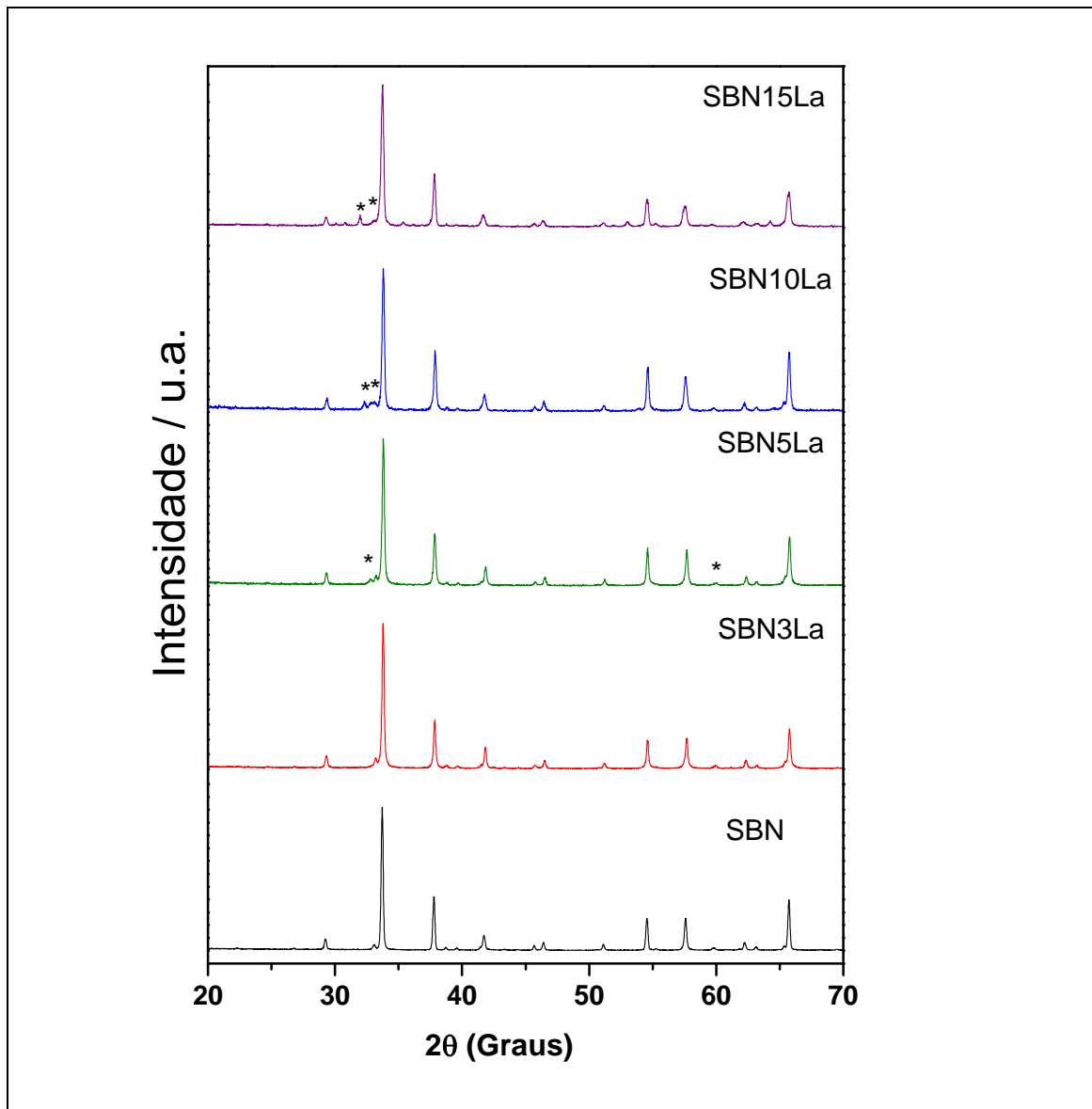


Figura 5.3 Difração de Raios X das amostras de SBN sem adição e SBN com adições de 3, 5, 10 e 15% de La_2O_3 , * LaNbO_4



5.1.1 Refinamento dos difratogramas do $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$

O refinamento das amostras de SBN foi realizado utilizando-se os dados cristalográficos obtidos nos arquivos de entrada (ICF) do banco de dados ICSD e o padrão utilizado JCPDS n. 82-280. Os principais parâmetros obtidos no refinamento Rietveld para o SBN calcinado são mostrados na Tabela 5.1. Na Figura 5.4a é apresentado o ajuste da intensidade (linha vermelha) feito pelo programa DBWSTools2.3, aplicado aos pontos experimentais (bolas pretas) da amostra calcinada.

Como pode ser observado na Tabela 5.1, os valores de R_{WP} obtidos no refinamento das amostras ficaram na faixa entre 16 e 19 %. A amostra que obteve o menor valor foi a calcinada a 900°C (16,15%) e com valor de $S = 1,59$, mostrando ser a melhor temperatura de calcinação para o SBN de acordo com o refinamento.

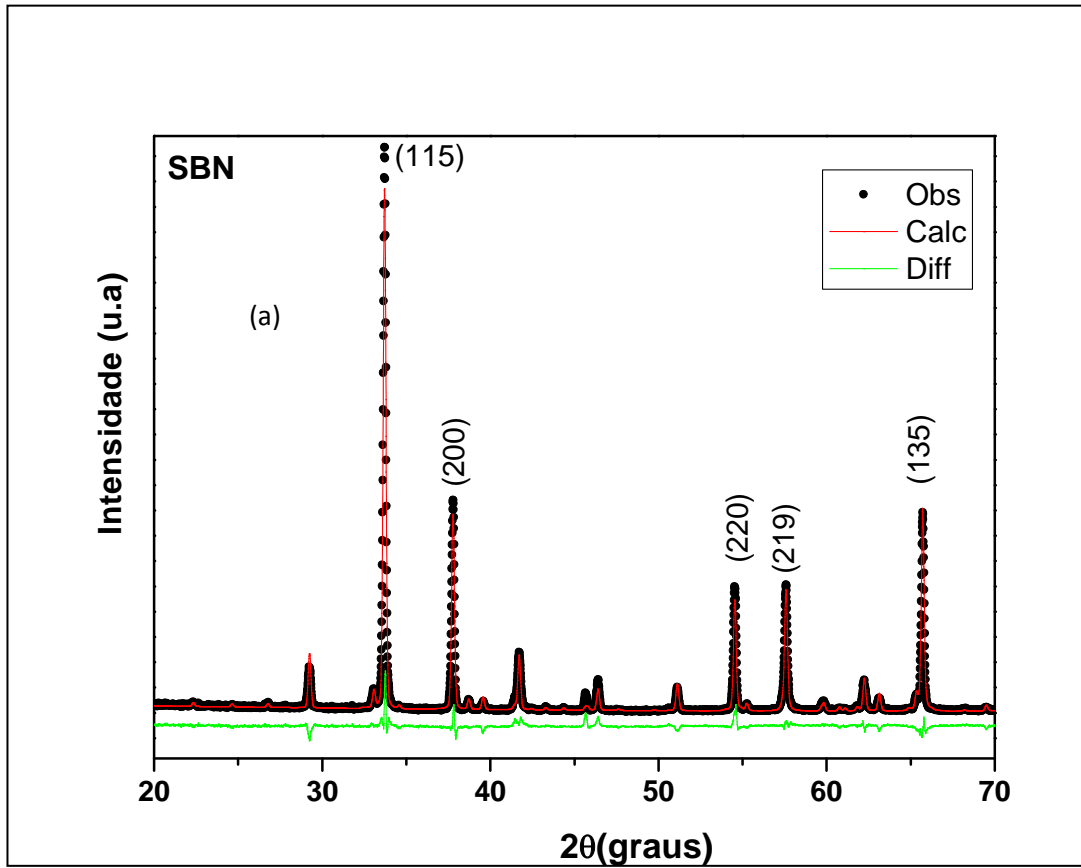
Todas as amostras de SBN pura e adicionadas com Bi_2O_3 e La_2O_3 foram refinadas e seus difratogramas estão apresentados nas Figuras 5.4a, 5.4b-e, 5.5a e 5.5b-e. Os resultados estão condensados na Tabela 5.2. Podemos dizer que os refinamentos foram satisfatórios, já que os valores de R_{WP} obtidos no refinamento ficaram na faixa entre 16 e 22 %, atingindo um limite esperado para os dados das difrações experimentais (RODRIGUES, 2010).

Tabela 5.1 Parâmetros obtidos no Refinamento de Rietveld para o SBN em diferentes temperaturas de calcinação

T	Parâmetros de rede	R_P (%)	R_{WP} (%)	S	D_{WD}	V (Å³)	Densidade teórica (g/cm³)
800 °C	a = 5,5132 Å, b = 5,5180 Å c = 25,0816 Å; α = β = γ = 90°	15,64	19,95	2,00	0,07	763,048	7,274
850 °C	a = 5,5158 Å, b = 5,5133 Å c = 25,0765 Å; α = β = γ = 90°	13,03	17,24	1,72	0,10	762,589	7,279
900 °C	a = 5,5129 Å, b = 5,5183 Å c = 25,0819 Å; α = β = γ = 90°	11,61	16,15	1,59	0,07	763,05	7,277

T = temperatura de calcinação; **R_{exp}** = valor esperado; **R_{wp}** = erro residual; **S** = qualidade do refinamento; **d_{WD}** = Durbin-Watson; **V** = volume da célula.

Figura 5.4 Refinamento de Rietveld da amostra de SBN calcinada, a) SBN sem adição calcinada a 900°C, (b) SBN3BiG, (c) SBN5BiG, (d) SBN10BiG, e, (e) SBN15BiG sinterizadas a 850°C



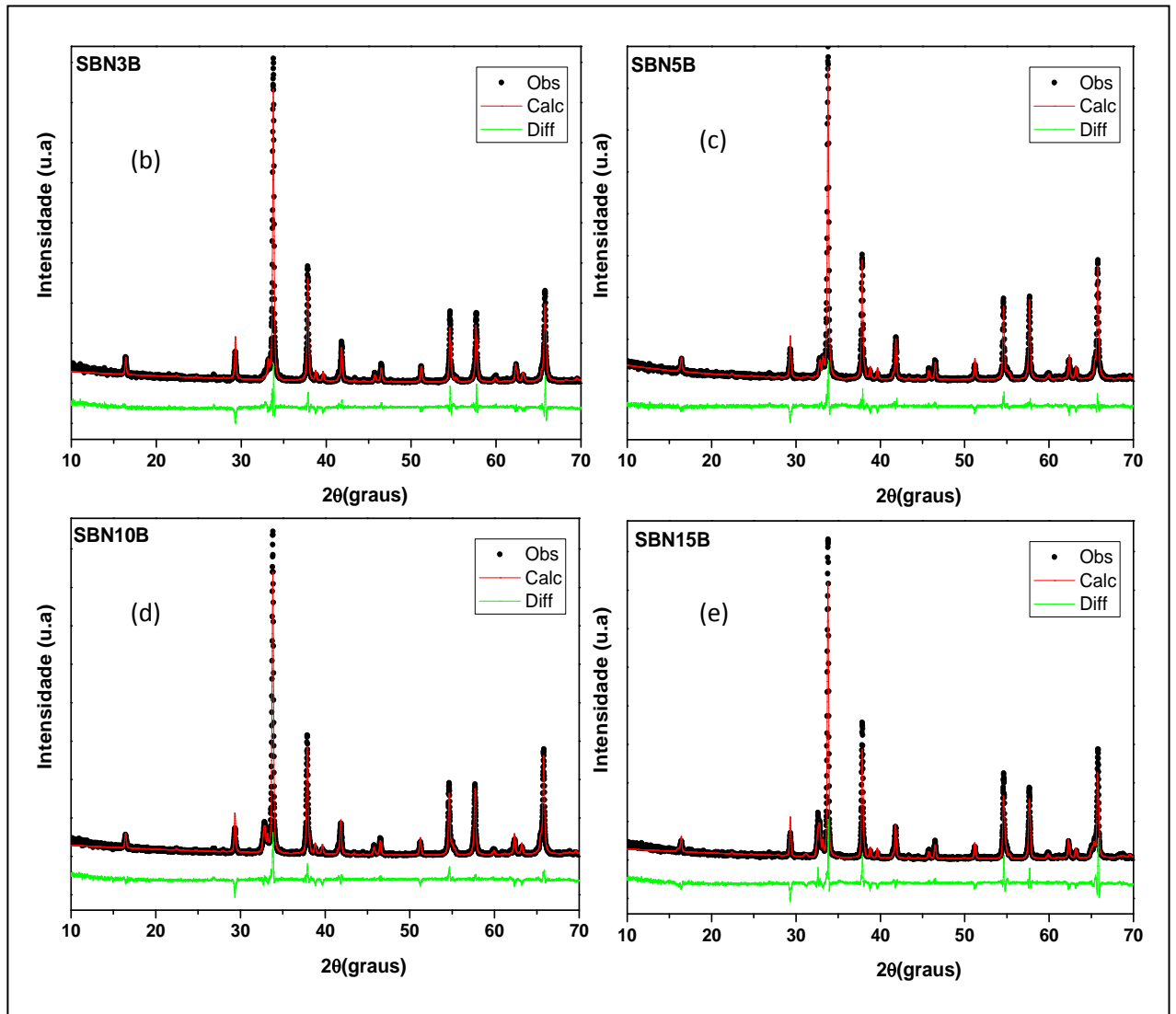
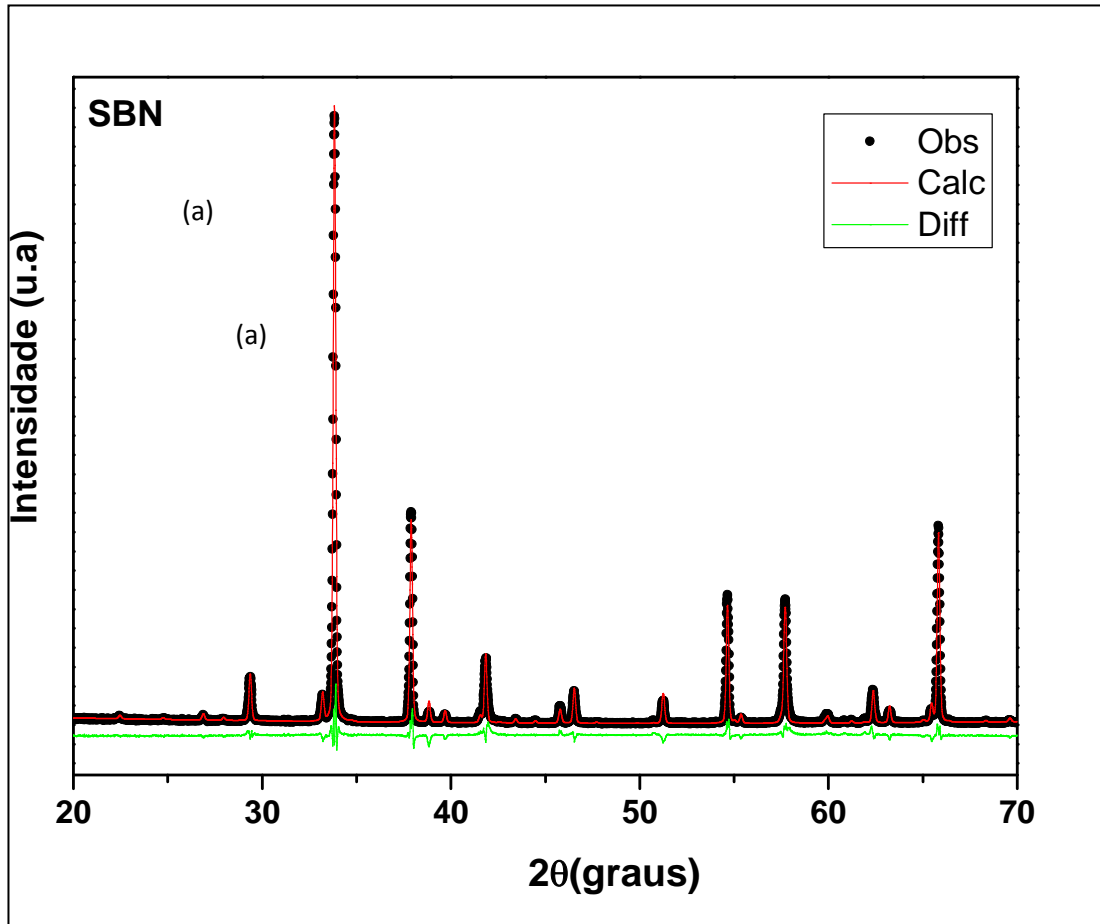


Figura 5.5 Refinamento de Rietveld das amostras de SBN, (a) SBN sem adição, (b) SBN3LaP, (c) SBN5LaP, (d) SBN10LaP, e, (e) SBN15LaP sinterizadas a 1000°C



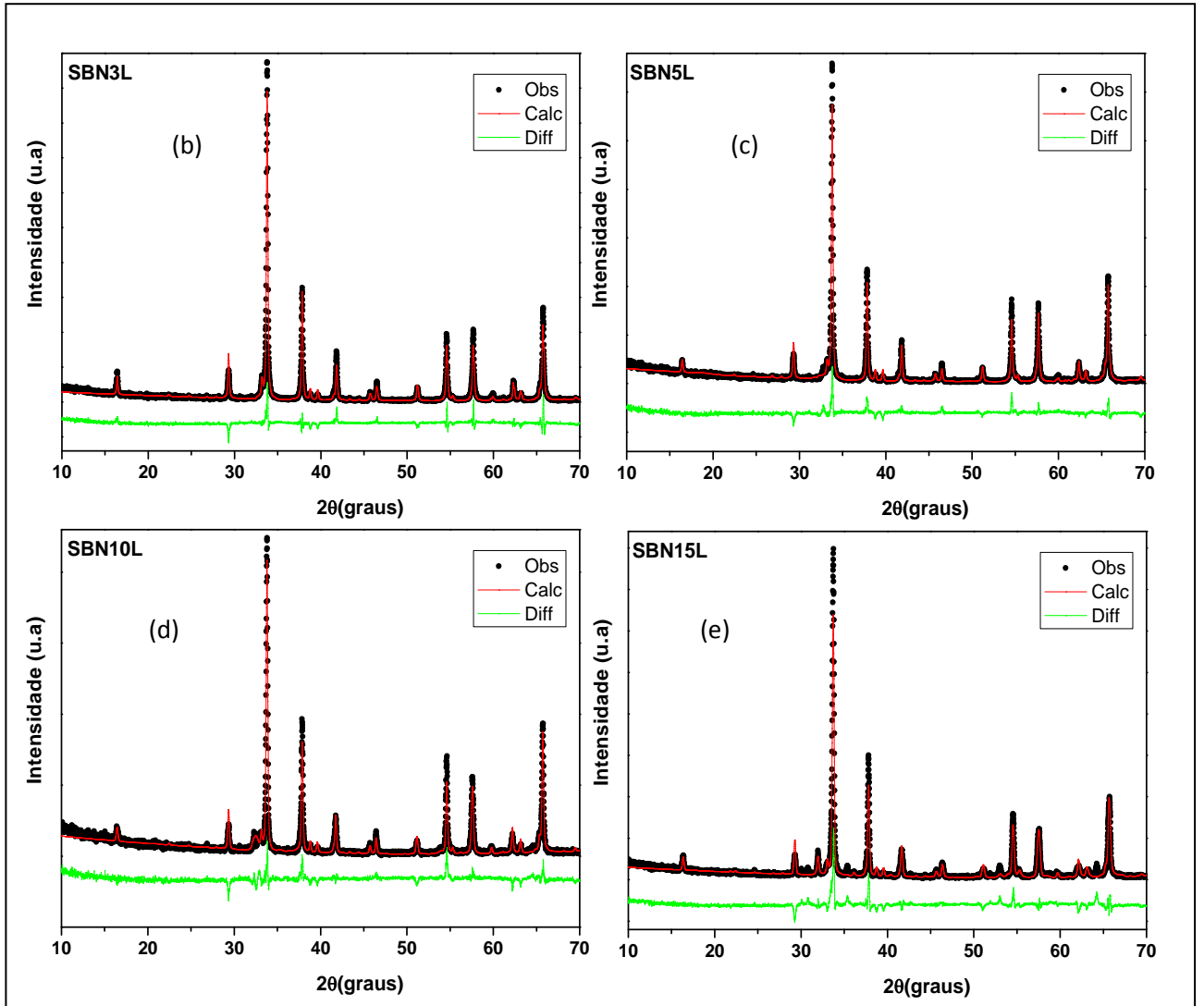


Tabela 5.2 Parâmetros obtidos no Refinamento de Rietveld para as amostras de SBN

	R-P	R-WP	S	D-WD	Densidade teórica (g/cm ³)	Densidade aparente (g/cm ³)	Densidade relativa	Tamanho de cristalito Lc (nm)		
								Planos cristalográficos (<i>hkl</i>)		
								115	200	135
SBN*	11,61	16,15	1,59	0,07	7,27	6,54	89,95	56,47	57,10	64,28
SBN0	12,43	17,19	1,90	0,13	7,27	6,65	91,47	68,70	69,45	78,18
SBN3Bi	15,95	20,41	1,46	0,11	7,27	6,90	94,91	69,60	70,36	79,17
SBN5Bi	12,04	16,52	1,21	0,30	10,95	6,98	63,74	53,88	55,33	56,19
SBN10Bi	13,74	18,08	1,34	0,10	8,39	6,82	81,28	52,03	52,35	56,73
SBN15Bi	17,43	22,07	1,61	0,06	7,61	6,93	91,06	65,67	66,39	74,70
SBN3La	15,54	19,85	1,50	0,09	7,26	6,69	92,14	68,24	68,99	77,60
SBN5La	14,61	18,95	1,31	0,10	5,70	6,73	92,69	52,28	53,13	61,03
SBN10La	16,64	21,72	1,40	0,13	5,36	6,68	92,13	49,35	49,91	56,18
SBN15La	17,78	22,76	1,75	0,05	5,87	6,59	91,14	48,21	48,76	8,88

SBN = amostra calcinada a 900°C/2h

SBN0 = amostra sinterizada a 1000°C/2h

SBNBi = amostras sinterizadas a 850°C/2h

SBNLa = amostras sinterizadas a 1000°C/2h

A estatística “d” de Durbin-Watson aponta o grau de correlação serial no refinamento (um valor ideal seria em torno de 2,0), sendo assim, os índices “d” das amostras da Tabela 5.2 estão abaixo do ideal, significando que os desvios-padrão obtidos no refinamento estão subestimados, ou seja, são menores que o desvio padrão real que deveriam ser obtidos no experimento (YOUNG, 1996; DURBIN e WATSON, 1971).

As amostras de SBN apresentaram tamanho médio de cristalito (L_c) entre 46 - 81 nm, sendo que a amostra com maior tamanho de cristalito foi a SBN3Bi (81,02 nm) e com menor tamanho SBN15La (46,69 nm). O tamanho de cristalito obtido para a amostra SBN está acima do valor encontrado por Dhak *et al* (2008), que encontrou 23nm, obtido através de rota química e calcinado à 750°C/2h. E foi menor do que o valor encontrado por Nelis *et al.* (2006), aproximadamente 80 nm, obtido pela rota de citrato amorfo e calcinada em temperaturas de 550-750°C/2h.

Os resultados de tamanho de cristalito, em função da concentração de bismuto e lantânio, são apresentados nas Figuras 5.6 e 5.7, respectivamente. Na Figura 5.6, as amostras apresentaram uma redução de valores à medida que aumenta a concentração do cátion substituinte Bi^{3+} , exceto para a concentração de 15% de Bi_2O_3 , onde se observa um aumento no tamanho do cristalito, isso provavelmente se dá pelo fato de o bismuto ter mais dificuldade em entrar nos intertícios. Na Figura 5.7, visualiza-se uma redução do tamanho do cristalito com o aumento da concentração do cátion La^{3+} para todas as adições estudadas, com exceção na direção preferencial (135) referente a adição de 15%, que apresentou um leve aumento.

Figura 5.6 Tamanho do cristalito SBN de acordo com as adições de Bi_2O_3 sinterizadas a 850°C

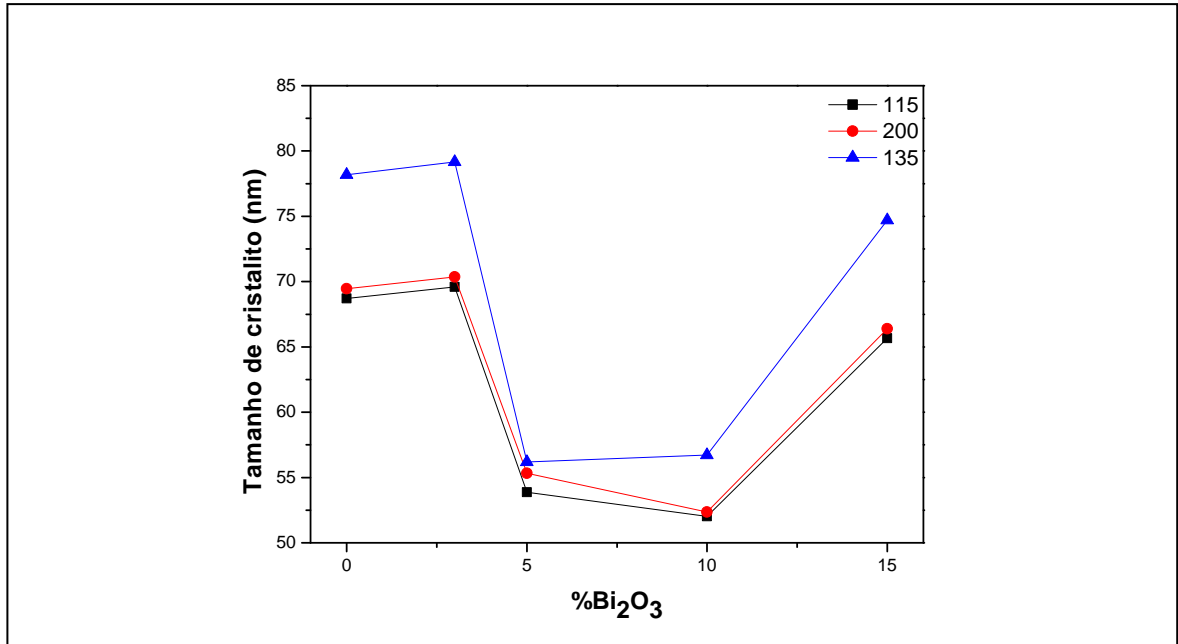
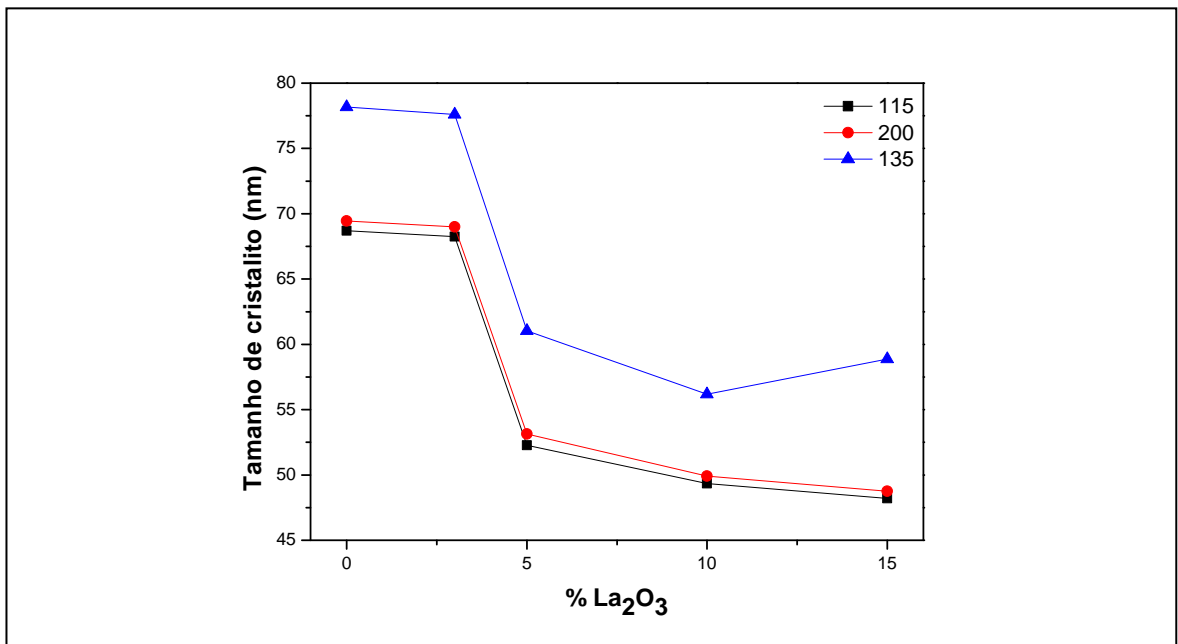


Figura 5.7 Tamanho do cristalito SBN de acordo com as adições de La_2O_3 sinterizadas a 1000°C



5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 5.8 apresenta as micrografias obtidas por MEV da superfície das amostras SBN0BiG, SBN5BiG, SBN10BiG, SBN0BiP, SBN5BiP e SBN10BiP, respectivamente com fator de ampliação igual a 5000X, sinterizadas a 850°C.

Na Figura 5.8, identificam-se morfologias globulares (quase esféricas). Mas, com o aumento da concentração de Bi_2O_3 , os grãos parecem adquirir forma equiaxial, o dopante inserido em pequenas quantidades é utilizado para reduzir a porosidade e promover um crescimento de grão uniforme, pois impede o crescimento dos cristalitos em direções preferenciais, resultando em uma microestrutura uniforme (BUCHANAN, 1991).

A microscopia da Figura 5.8 apresenta uma morfologia quase esférica e tendem a formar aglomerados porosos, provavelmente devido ao pequeno tamanho dos grãos, moídos em moinho de alta energia. As amostras são relativamente densas, apesar de pequenos espaços vazios ou poros terem sido encontrados em todas as amostras. Com o aumento da concentração de Bi_2O_3 , o crescimento em todos os três sentidos contribui para a formação de cristais cubóides. Pode-se afirmar que a utilização dos ligantes, em relação à adição de óxido de bismuto, não afetou a microestrutura das amostras.

Na Figura 5.9 temos as micrografias obtidas por MEV da superfície das amostras SBN0LaG, SBN3LaG, SBN5LaG, SBN10LaG e SBN15LaG, respectivamente com fator de ampliação igual a 5000X, sinterizadas a 1000°C.

A micrografia da Figura 5.9 revela uma microestrutura que compreende grãos de tamanhos variados com contornos bem definidos indicando a natureza policristalina do material. Para a amostra SBN0LaG (Figura 5.9) observamos que a morfologia dos grãos é do tipo esférica, que se distribuem uniformemente de forma densa em toda a superfície da amostra. Nas adições de 3 e 5% de La_2O_3 o tipo de morfologia foi modificado, o tamanho dos grãos das amostras aumentaram em proporções diferentes, e, com adições de 10 e 15% de óxido de lantânio voltaram apresentar morfologia mais ordenada e uniforme, com grãos equiaxiais.

A dopagem com cátions às vezes resulta em redução no tamanho de grãos em cerâmicas perovisquitas isotrópicas (MOULSON, 1990). Isso ocorre porque os dopantes normalmente dificultam a difusão, resultando em redução do crescimento de grãos durante a sinterização. Esse fenômeno é observado nas amostras adicionadas com La_2O_3 . Outra razão para a mudança de microestrutura pode ser devido à orientação preferencial ao longo do eixo c , que é comum em cerâmicas com camadas de bismuto em estruturas ferroelétricas. (MOULSON, 1990).

Figura 5.8 Micrografias das amostras: (a) SBN0BiG, (b) SBN5BiG, (c) SBN10BiG, (d) SBN0BiP, (e) SBN5BiP e (f) SBN10BiP

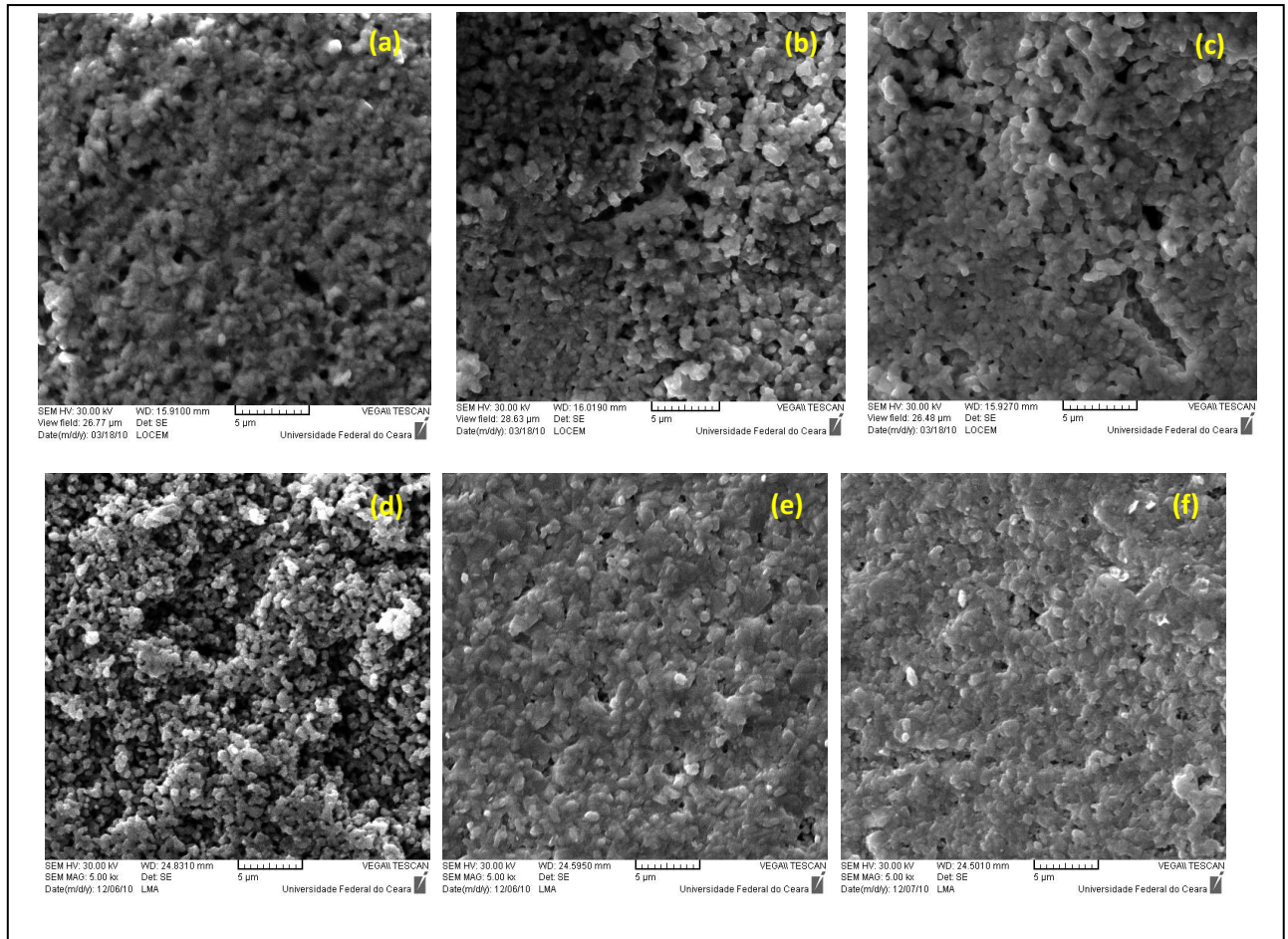
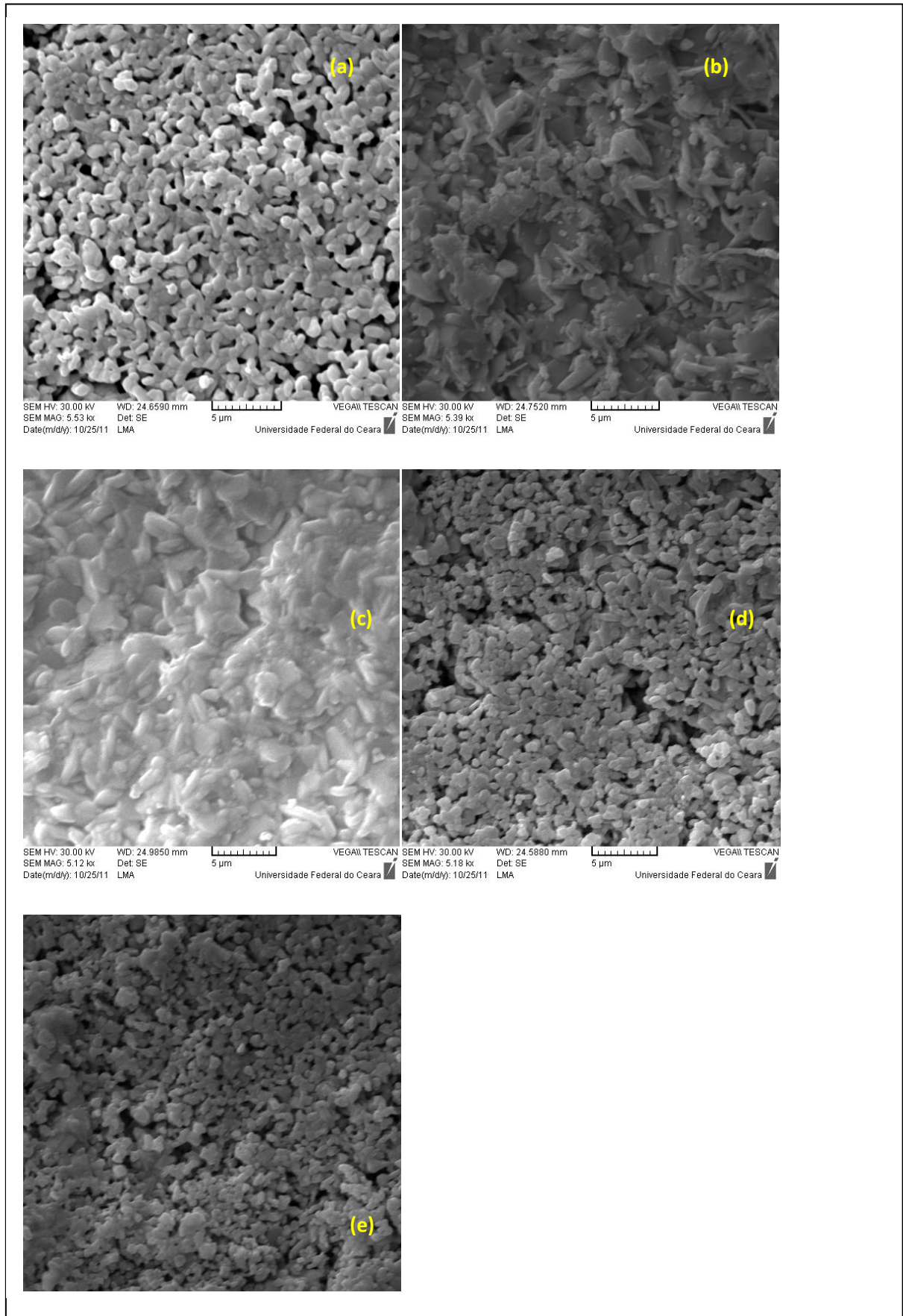


Figura 5.9 Micrografias das amostras: (a) SBN0LaG, (b) SBN3LaG, (c) SBN5LaG, (d) SBN10LaG, e, (e) SBN15LaG



5.3 Densidade

A Tabela 5.3 apresenta os dados de densidade das amostras de SBN sinterizadas (bulk), obtidos através do método de Arquimedes, utilizando-se água destilada como líquido de imersão (densidade aparente) em comparação aos valores de densidade teórica obtidas pelo refinamento usando o método de Rietveld.

As amostras foram sinterizadas em forno convencional a diferentes temperaturas: SBN0P sinterizada a 1000°C/2h, SBNBiP foram sinterizadas a 850°C/2h e SBNSLaP sinterizadas a 1000°C/2h; e, como ligante foi utilizado o PVA apresentaram dimensões aproximadas de diâmetro:espessura 15:7,5 mm.

A amostra que apresentou menor densidade relativa foi a SBN5BiP (63,74%) a que apresentou maior densidade foi a SBN3BiP (94,91%). Os valores experimentais e teóricos obtidos para as amostras SBN, estão próximos aos valores encontrados por GU *et al* (2002), que sinterizou o SBN utilizando uma temperatura de 1150°C e obteve uma densidade teórica de 7,252 g/cm³ e uma densidade relativa de 94%.

Observa-se na Tabela 5.3 para as amostras adicionadas com Bi₂O₃ que os valores de densidade são próximos, com exceção da amostra SBN5BiP. Nota-se nos dados experimentais (densidade aparente), que a adição de dopante contribui para a inserção de defeitos causados na estrutura cristalina na matriz SBN. Inicialmente, a densidade aumenta, provavelmente devido ao melhor empacotamento fornecido pelos dopantes, mas a partir de uma determinada concentração a densidade diminuiu, fato que pode ser explicado pela formação de aglomerados.

Para a densidade aparente de 6,98 g/cm³ (amostra SBN5BiP) foi observado o menor valor da tangente de perdas dielétricas ($\tan \delta = 0,0087$). A amostra SBN10BiP, apresentou maior valor de tangente de perdas dielétricas, $\tan \delta = 0,0244$, consistente com seu baixo valor de densidade aparente (6,82 g/cm³). A amostra SBNSLaP apresentou os maiores valores de permissividade dielétrica nas frequências de 1 kHz, 100 kHz e 1 MHz, concordando com o maior valor de densidade aparente (6,73 g/cm³).

Tabela 5.3 Densidade obtida pelos métodos de Arquimedes e Rietveld para amostras de SBN sinterizadas

Amostras	Densidade teórica (g/cm³)	Densidade aparente (g/cm³)	Densidade relativa
SBN0P	7,27	6,65	91,47
SBN3BiP	7,27	6,90	94,91
SBN5BiP	10,95	6,98	63,74
SBN10BiP	8,39	6,82	81,28
SBN15BiP	7,61	6,93	91,06
SBN3LaP	7,26	6,69	92,14
SBN5LaP	7,26	6,73	92,69
SBN10LaP	7,25	6,68	92,13
SBN15LaP	7,23	6,59	91,14

SBN0P = amostra sinterizada a 1000°C/2h

SBNBiP = amostras sinterizadas a 850°C/2h

SBNLaP = amostras sinterizadas a 1000°C/2h

Nas amostras adicionadas com La₂O₃ (SBNLaP) verificou-se que a densidade aparente obteve um valor máximo de 6,73 g/cm³ para a amostra SBN5LaP, em adições maiores a densidade diminui, comportamento que pode ser visto no MEV: uma boa sinterização e empacotamento dos grãos de diferentes tamanhos, e logo em seguida, as amostras SBN10LaP e SBN15LaP apresentam modificações nos contornos de grão, com uma densificação menor.

5.4 Espectroscopia de Impedância

A caracterização em Radiofrequência das amostras foi realizada em duas etapas: na primeira, realizaram-se medidas de todas as amostras à temperatura ambiente. Na segunda etapa, avaliaram-se os resultados obtidos das medidas à temperatura ambiente, e escolheu-se continuar o estudo com variação de temperatura para as séries SBNBiG e SBNLaPVA.

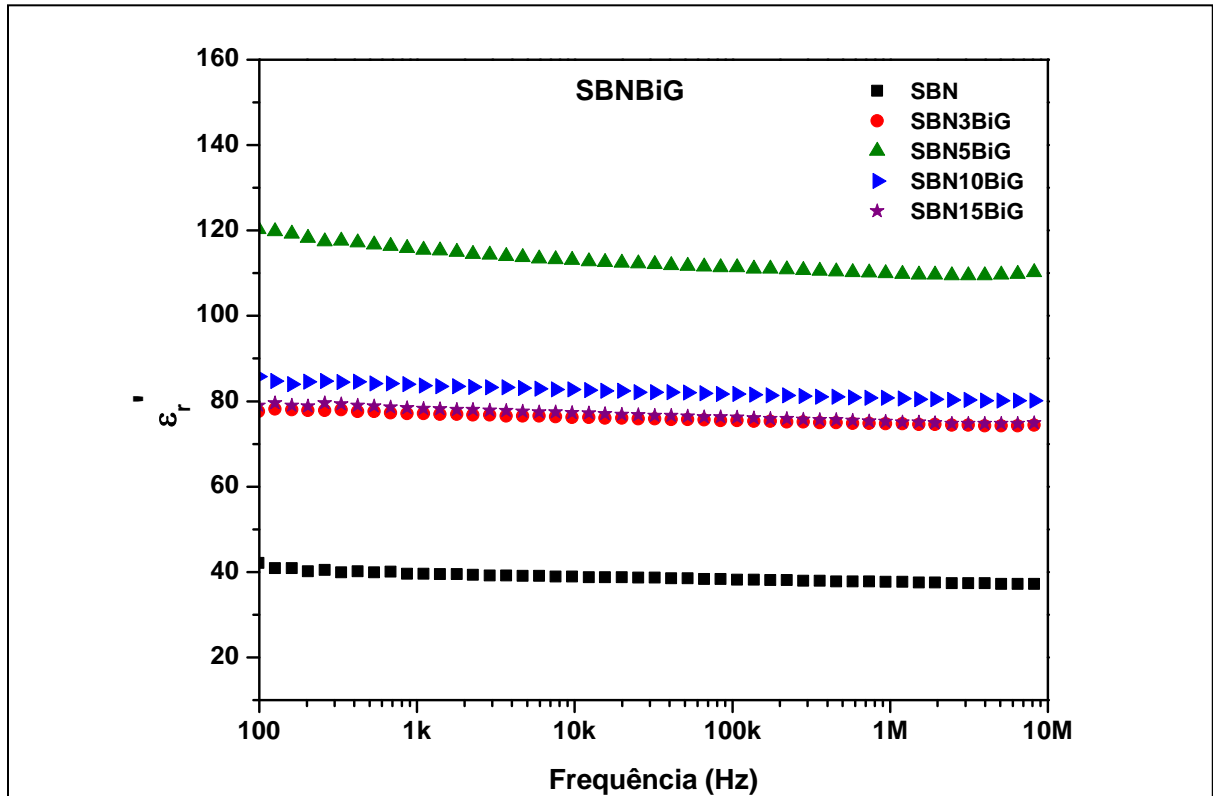
5.4.1 Caracterização em Radiofrequência a temperatura ambiente

As amostras foram prensadas em forma de discos com uma pressão uniaxial de 294 MPa, com um diâmetro de 12 mm e espessura aproximada de 1,3 mm, sinterizadas a 850°C/2h para amostras adicionadas com Bi₂O₃ ou 1000°C/2h para amostras adicionadas com La₂O₃. Os discos foram pintados com tinta condutora de prata (Joint Metal PC-200) e foram colados eletrodos de cobre, pois possuem uma alta condutividade ($6,0 \times 10^7 \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$) (CALLISTER, 2002).

A variação da permissividade dielétrica (ϵ'_r) em função da frequência são apresentadas nas Figuras 5.10, 5.11, 5.12 e 5.13 respectivamente. As séries SBNBiG e SBNBiP apresentaram uma pequena diminuição nos valores de ϵ'_r em toda faixa de frequência, conforme mostrado na Tabela 5.4. Fato que é explicado pelo fenômeno da relaxação de dipolos, no qual em baixas frequências os dipolos seguem a frequência do campo aplicado (WANG, 2006; KUMAR, 2006).

Como pode ser observado na Figura 5.10 e Tabela 5.4, o SBNBiG apresentou um aumento nos valores de ϵ'_r com a dopagem nas concentrações de 3% e 5%, e uma diminuição nos valores de ϵ'_r nas concentrações de 10% e 15%. Indicando que a partir dessa concentração de dopante adicionado apareceu uma região de saturação, ou seja, o número de poros nessa região é aproximadamente igual ao número de átomos de impurezas que causam a dopagem (GERRERO et al, 1998).

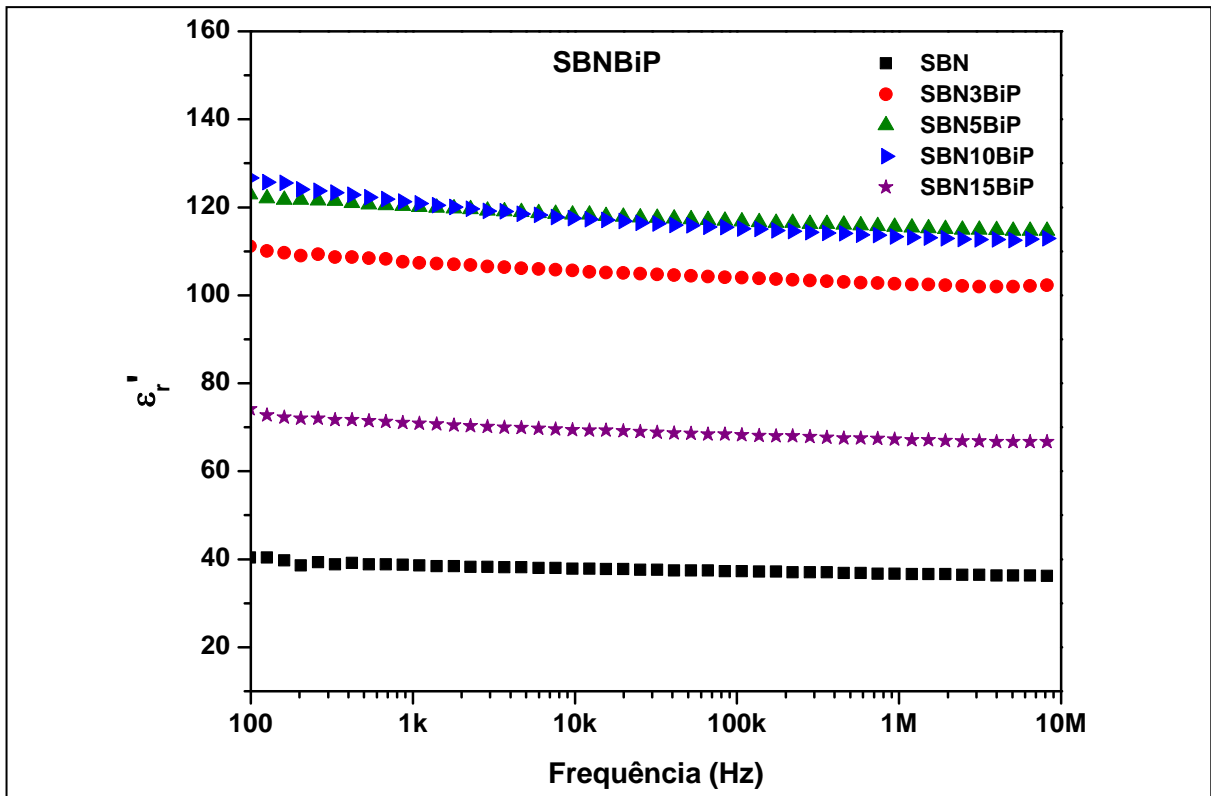
Figura 5.10 Permissividade dielétrica (ϵ'_r) das amostras SBNBiG, sinterizadas a 850°C/2h



Na Figura 5.11 para série de amostras SBNBiP o comportamento de ϵ'_r é semelhante as da série SBNBiG, contudo percebeu-se uma diminuição nos valores de ϵ'_r somente na dopagem com 15% de Bi_2O_3 . O valor máximo da permissividade dielétrica do material está relacionado com a porosidade da amostra, sendo que esse valor é maior quanto menor for a porosidade (GERRERO et al., 1998).

Os valores da permissividade dielétrica (ϵ'_r), tangente de perda dielétrica ($\tan \delta$) do SBNBiG e SBNBiP nas frequências 1 kHz, 100 kHz e 1 MHz são mostrados na Tabela 5.4.

Figura 5.11 Permissividade dielétrica (ϵ_r') das amostras SBNBiP, sinterizadas a 850°C/2h



Para frequência de 1 kHz, o maior valor de ϵ_r' foi obtido para a amostra SBN10BiP (120,99) e o maior valor de constante dielétrica foi para o SBN5BiP (116,93 e 115,54) nas frequências de 100 kHz e 1 MHz. Para a série de glicerina, os maiores valores de permissividade dielétrica nas frequências de 1kHz, 100kHz e 1MHz foi da amostra SBN5BiG (115,87; 111,17 e 109,91, respectivamente), resultados próximos aos resultados encontrados para a série com PVA. O fator de dissipação ($\tan \delta$), para as séries SBNBiG e SBNBiP estão relacionados nas Figuras 5.14 e 5.15. O menor fator de dissipação alcançado nas frequências de 1 kHz, 100 kHz e 1 MHz para a amostra SBN3BiG (0,0082; 0,0069 e 0,0067, respectivamente). Com a relevância do conjunto dos resultados descritos até o momento, optou-se realizar o estudo com a variação de temperatura com as amostras utilizando a Glicerina como ligante.

Tabela 5.4 Permissividade dielétrica (ϵ_r') e fator de dissipação ($\tan \delta$) das amostras SBNBi sinterizadas a 850°C/2h a temperatura ambiente

SBN	1 kHz		100 kHz		1 MHz	
	ϵ_r	$\tan \delta$	ϵ_r	$\tan \delta$	ϵ_r	$\tan \delta$
SBN0BiG	39,61	0,0131	38,21	0,0106	37,66	0,0106
SBN3BiG	77,24	0,0082	75,44	0,0069	74,68	0,0067
SBN5BiG	115,87	0,0123	111,17	0,0072	109,91	0,0075
SBN10BiG	83,82	0,0106	81,67	0,0082	80,59	0,0086
SBN15BiG	78,42	0,0105	76,16	0,0084	75,17	0,0094
SBN0BiP	38,57	0,0184	37,29	0,0111	36,73	0,0110
SBN3BiP	107,62	0,0160	103,95	0,0089	102,58	0,0093
SBN5BiP	120,17	0,0118	116,93	0,0087	115,54	0,0089
SBN10BiP	120,99	0,0244	115,15	0,0122	113,35	0,0107
SBN15BiP	70,82	0,0178	68,23	0,0111	67,22	0,0100

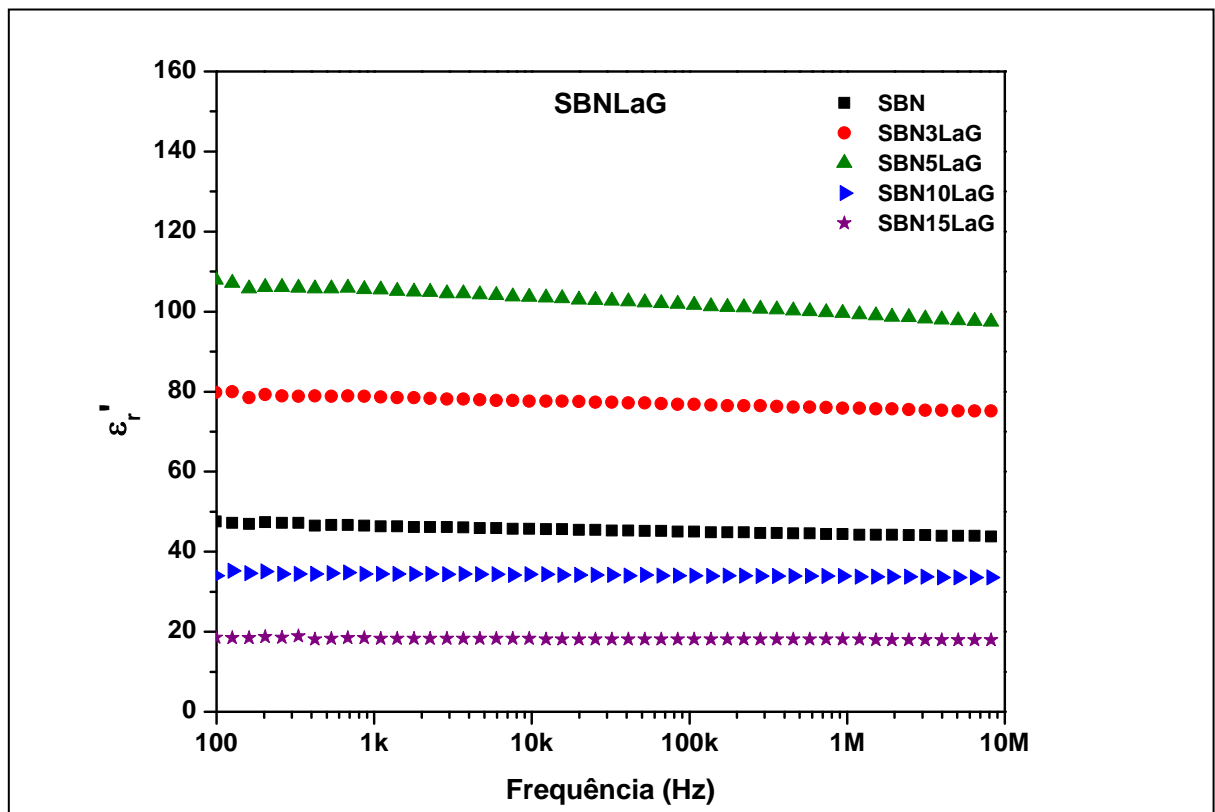
Para a séries de SBLaG e SBLaP, a variação da permissividade dielétrica (ϵ_r') em função da frequência são apresentadas nas Figuras 5.12 e 5.13 respectivamente. Todas as amostras apresentaram uma pequena diminuição nos valores de ϵ_r' em toda faixa de frequência, conforme pode ser visto na Tabela 5.5.

Tabela 5.5 Permissividade dielétrica (ϵ_r') e fator de dissipação ($\tan \delta$) das amostras SBLa sinterizadas a 1000°C/2h a temperatura ambiente

SBN	1 kHz		100 kHz		1 MHz	
	ϵ_r	$\tan \delta$	ϵ_r	$\tan \delta$	ϵ_r	$\tan \delta$
SBN0LaG	46,32	0,0129	44,99	0,0096	44,40	0,0093
SBN3LaG	78,45	0,0063	76,81	0,0090	75,83	0,0090
SBN5LaG	105,28	0,0115	101,60	0,0139	99,46	0,0191
SBN10LaG	34,47	0,0045	34,03	0,0052	33,74	0,0051
SBN15LaG	18,26	0,0048	18,10	0,0023	18,10	0,0031
SBN0LaP	58,72	0,0113	56,98	0,0103	56,11	0,0096
SBN3LaP	89,54	0,0068	87,72	0,0078	86,66	0,0124
SBN5LaP	125,76	0,0122	121,40	0,0144	118,72	0,0216
SBN10LaP	39,36	0,0072	38,70	0,0059	38,43	0,0292
SBN15LaP	36,11	0,0100	35,63	0,0051	35,47	0,0057

Como pode ser observado nas Figuras 5.12 e 5.13, as séries SBNLaG e SBNLaP apresentaram um aumento nos valores de ϵ'_r com adição do dopante nas concentrações de 3% e 5%, contudo as adições estudadas acima desse valor 10% e 15% apresentaram valores de ϵ'_r mais baixos que a amostra pura.

Figura 5.12 Permissividade dielétrica (ϵ'_r) das amostras SBNLaG, sinterizadas a 1000°C/2h

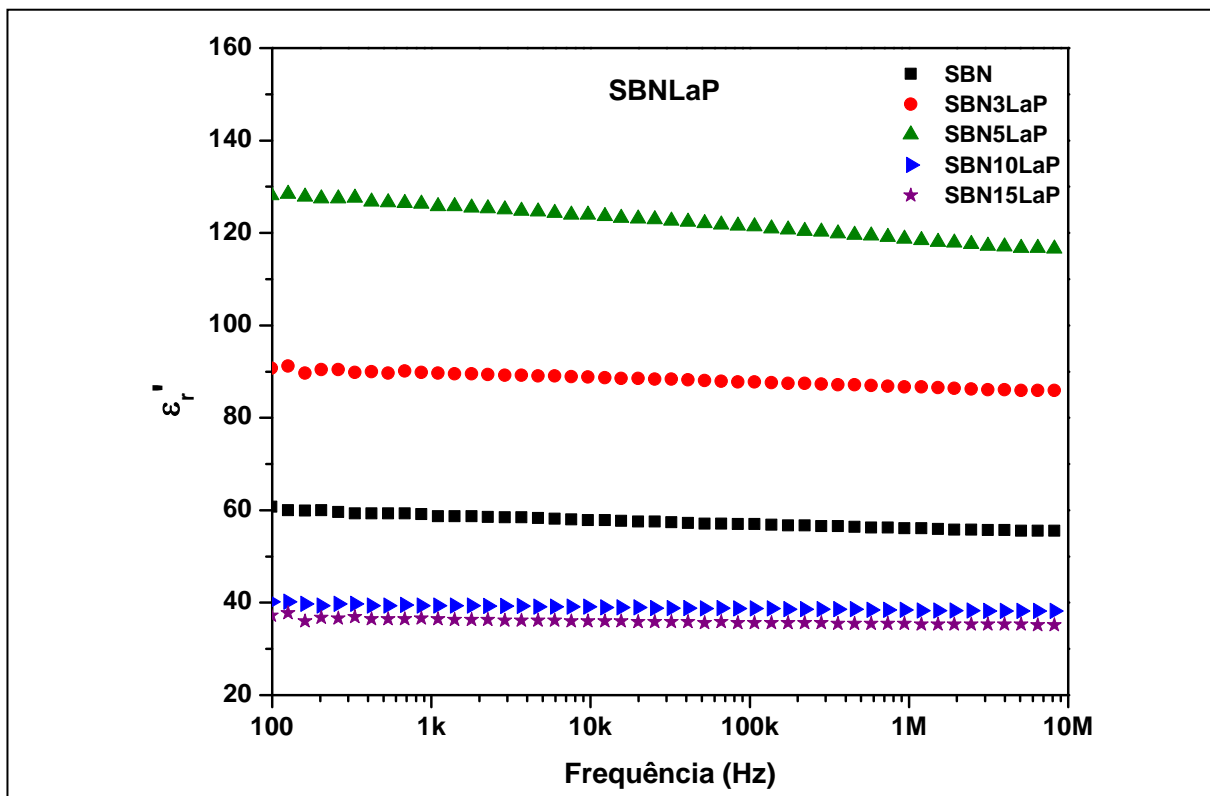


A adição de lantânio é conhecida por aumentar a constante dielétrica comparada as amostras sem adição. Isto é devido a sua elevada polarizabilidade iônica, já que dopagem com íons de lantânio em sítios de estrôncio introduz unidades de carga positiva livre na estrutura, ou seja, uma vaga de estrôncio. Assim, a dopagem de lantânio aumenta a criação de vagas de estrôncio na estrutura para manter a neutralidade de carga. A ausência de uma polarização mais pronunciada de carga espacial em amostras dopadas é devido à neutralidade de carga na amostra adicionada com lantânio, por possuir o mesmo estado de valência que o estrôncio (SHRIVASTAVA, 2006).

O efeito de polarizabilidade iônica é importante na formação de várias espécies de defeitos, e tem uma grande influência nas constantes dielétricas. Como na grande maioria dos casos os defeitos possuem cargas ou momentos de dipolos residuais, a polarização induzida nas vizinhanças deste defeito pode ser bastante intensa (ARAUJO, 2004).

Os valores da permissividade dielétrica (ϵ'_r), tangente de perda dielétrica ($\tan \delta$) do SBNLaG e SBNLaP nas frequências 1 kHz, 100 kHz e 1 MHz são mostrados na Tabela 5.5.

Figura 5.13 Permissividade dielétrica (ϵ'_r) das amostras SBNLaP, sinterizadas a 1000°C/2h



Para a série de SBNBiG, os valores de tangente de perda dielétrica, também chamado de fator de dissipação ($\tan \delta$) apresentaram uma pequena diminuição acima de 1 kHz, seguido de pequeno aumento em frequências maiores. Podemos notar que com a adição de 3% de Bi_2O_3 ocorreu uma diminuição nos valores de $\tan \delta$, e em seguida foi aumentando com o aumento da concentração de Bi_2O_3 . Provavelmente porque o aumento da concentração de dopantes pode ter aumentado a condutividade dielétrica do material.

Comportamento semelhante foi observado para a série SBNBiP, contudo mais pronunciado na faixa de frequência estudada como observado na Figura 5.15. Com a adição de 5% de Bi_2O_3 ocorreu uma diminuição nos valores de $\tan \delta$, e em seguida aumentou novamente com o aumento da concentração de Bi_2O_3 . Indicando que o aumento da concentração de dopantes a pelo menos 5% deve ter aumentado a condutividade dielétrica do material. O PVA utilizado como ligante contribui para o aumento na condutividade do material, devido a um empacotamento mais eficiente no processo de prensagem.

A Figura 5.14 mostra que o uso da glicerina como ligante ou aglutinante promoveu uma redução da tangente de perdas ao longo de toda a faixa de frequência, enquanto com que o PVA, seja com dopagem com Bi_2O_3 ou La_2O_3 verifica-se o mesmo comportamento com exceção para a dopagem a 5% de La_2O_3 (Ver Tabela 5.5).

Figura 5.14 Fator de dissipação ($\text{tg } \delta$) em função da frequência para as amostras SBNBiG, sinterizadas a 850°C/2h

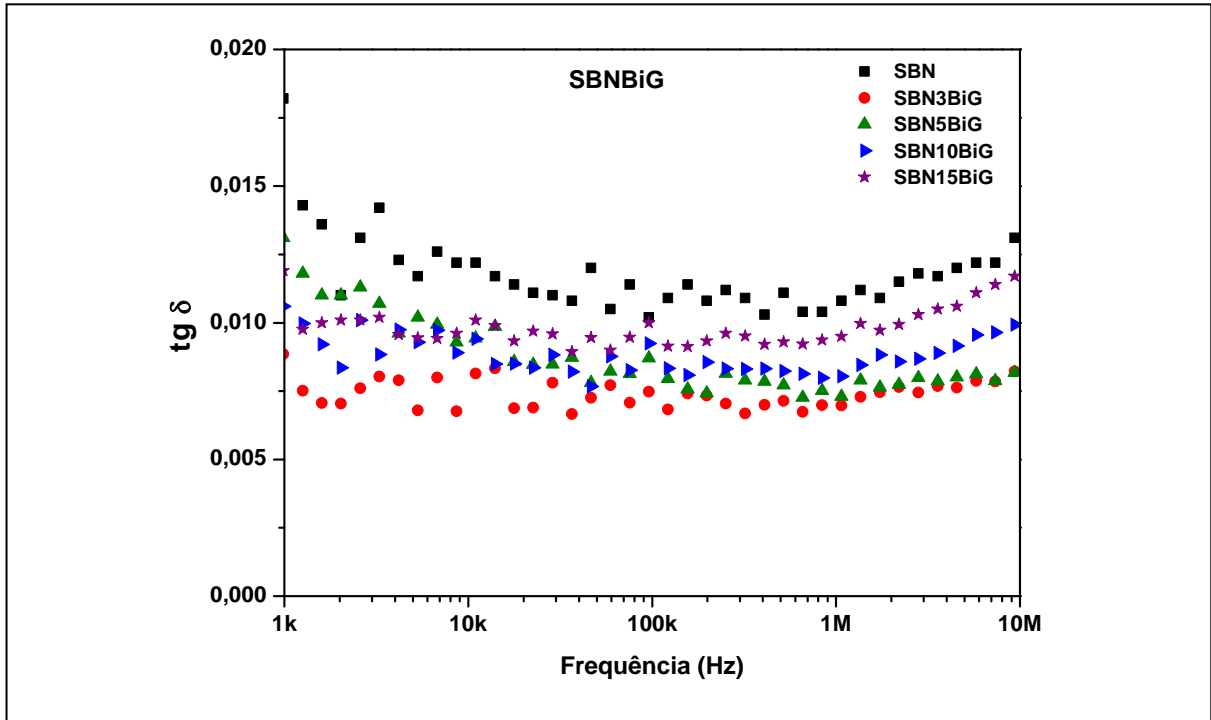
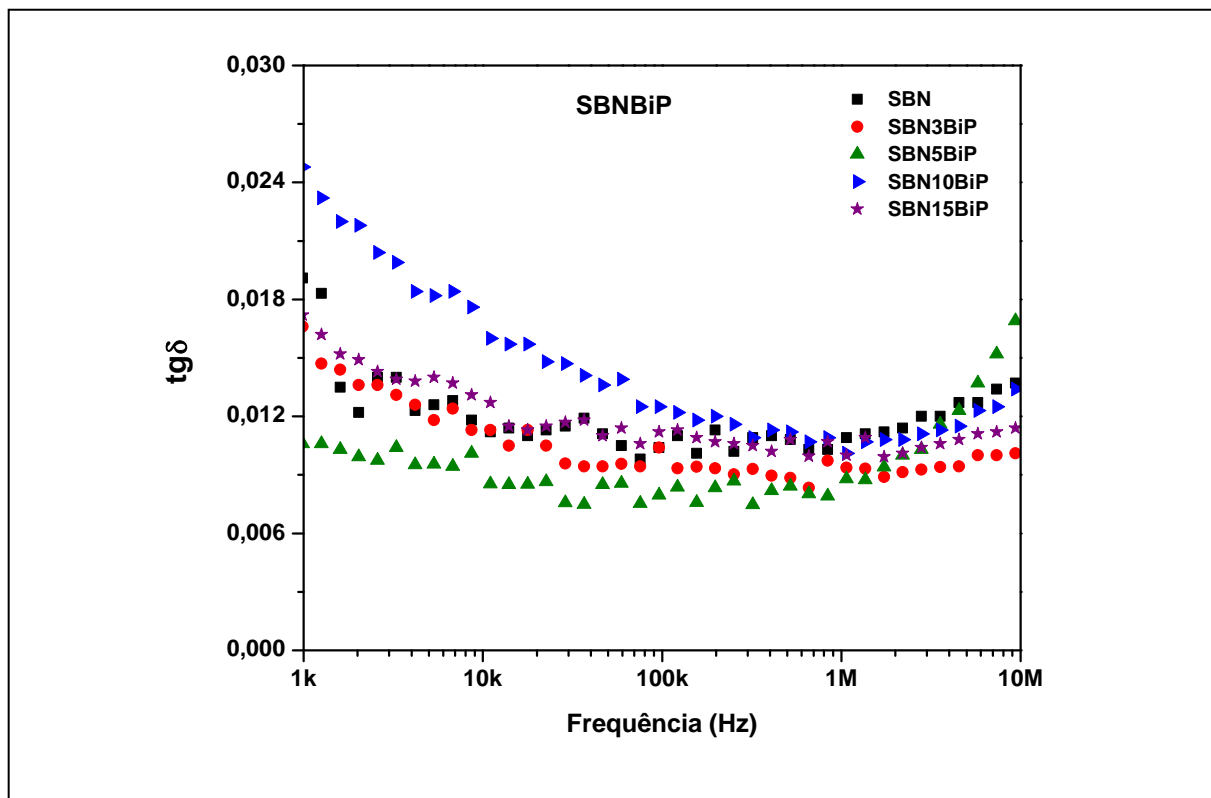
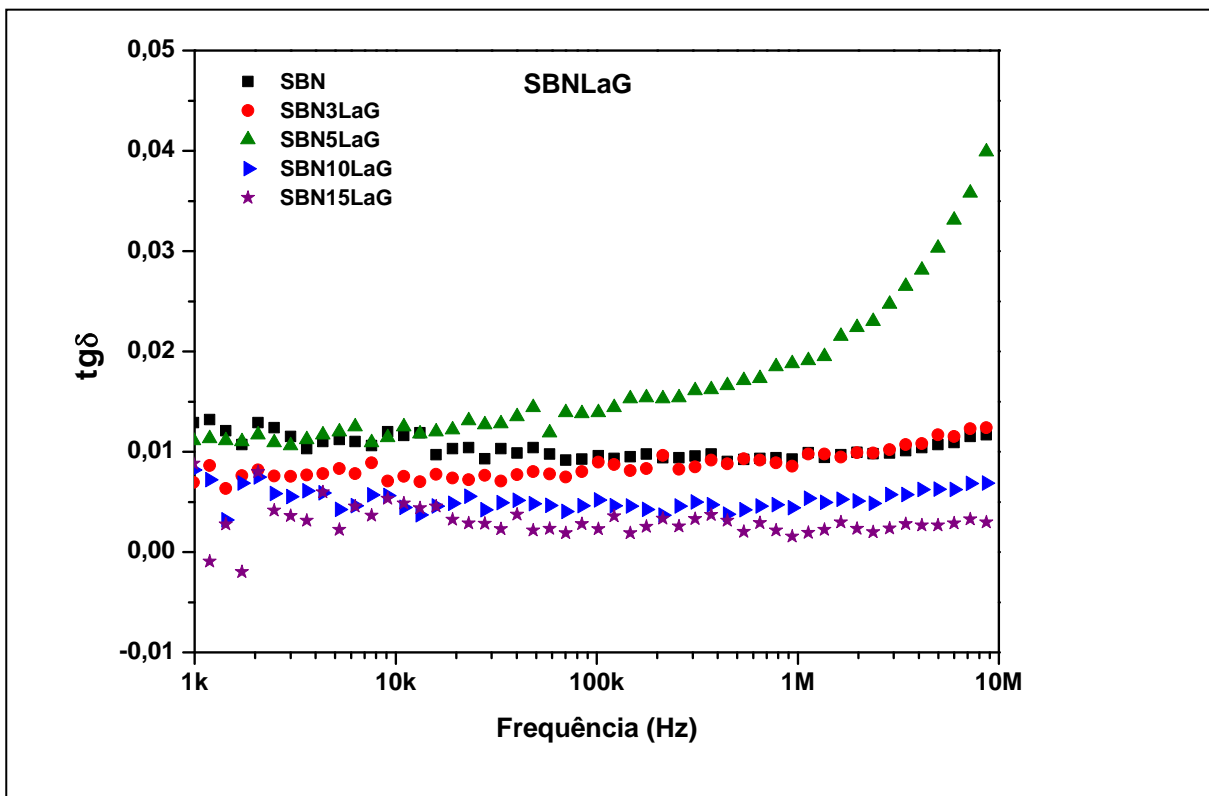


Figura 5.15 Fator de dissipação ($\text{tg } \delta$) em função da frequência para as amostras SBNBiP, sinterizadas a 850°C/2h



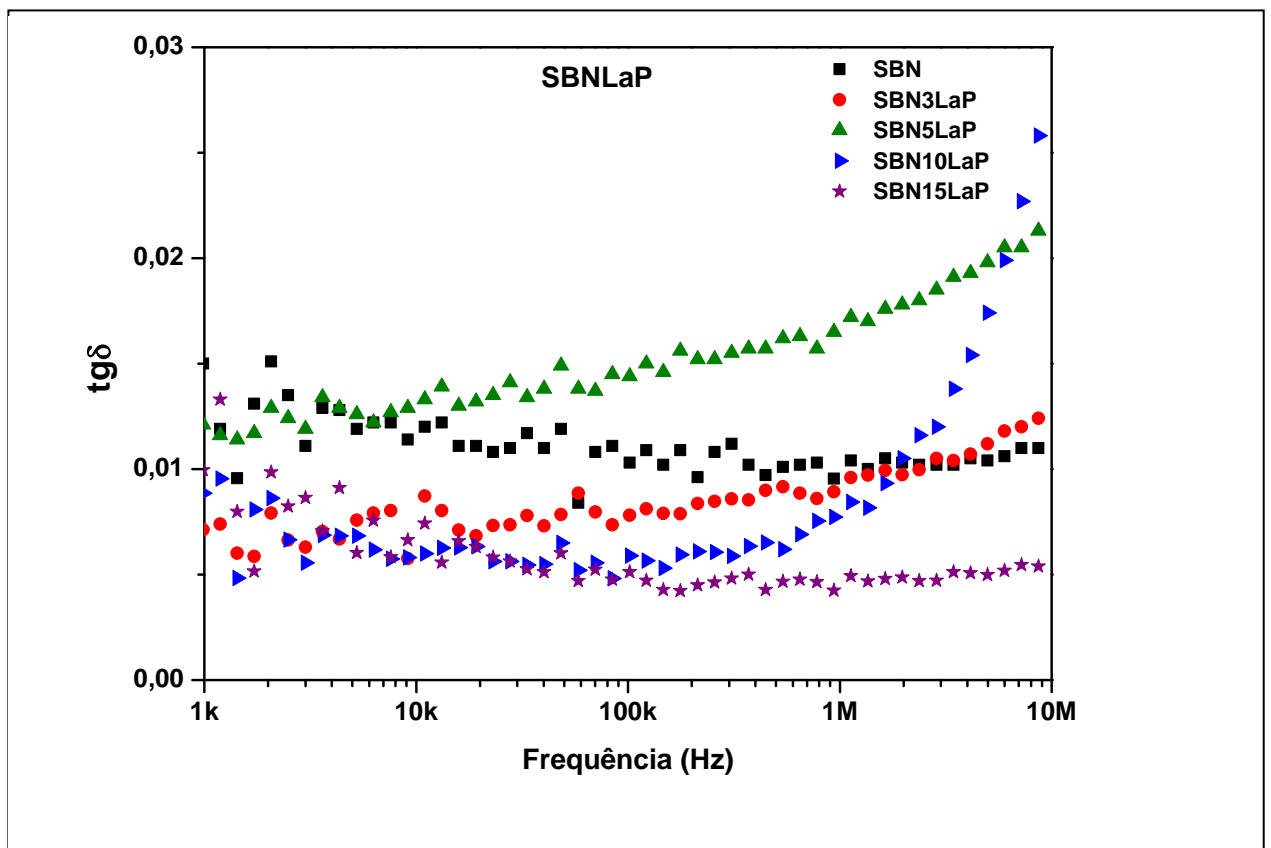
Para a série de SBNLaG, os valores de tangente de perda dielétrica ($\tan \delta$) mantiveram-se constantes na faixa de frequência apresentadas, com uma exceção na adição de 5% de La_2O_3 , que apresentou um leve aumento até a frequência de 100 kHz e logo em seguida um aumento considerável foi observado até a frequência de 10 MHz como observado na Figura 5.16. Com as adições de 3, 10 e 15% o fator de dissipação diminuiu com relação a amostra pura, mas para a amostra com 5% de La_2O_3 a tangente de perda dielétrica sofreu um considerável aumento. As amostras dopadas com lantânio apresentam valores de baixa tangente de perda dielétrica por toda a faixa de frequência, com exceção da amostra SBN5LaG, que acima de 10 kHz sofre um aumento.

Figura 5.16 Fator de dissipação ($\tan \delta$) em função da frequência para as amostras SBNLaG, sinterizadas a $1000^\circ\text{C}/2\text{h}$



Na Figura 5.17, a série SBNLaP mostrou um aumento nos valores da tangente de perda nas amostra acima além 100 kHz é atribuída a perdas de ressonância devido à frequência de ressonância. As perdas de ressonância, quando existentes nos materiais, respondem em frequências mais altas (>100 kHz) como frequência de campo aplicado com a frequência natural de vibração de um íon/elétron, como observado nas amostras SBN3LaP, SBN5LaP e SBN10LaP (BUCHANAN, 1991).

Figura 5.17 Fator de dissipação ($\text{tg } \delta$) em função da frequência para as amostras SBNLaP, sinterizadas a 1000°C/2h



As dopagens com lantânio mostram valores de tangente de perda menores para valores de baixa frequência, e, à medida que a frequência aumenta esses valores também sofrem um aumento, devido ao esgotamento das vacâncias de oxigênio pelo elemento dopado e alta frequência de ressonância. (SHRIVASTAVA, 2006).

Mais detalhes sobre dos valores de permissividade dielétrica (ϵ_r') e fator de dissipação ($\tan \delta$) para as séries SBNLaG e SBNLaP estão descritos nas frequências selecionadas na Tabela 5.5. Para frequências iguais a 1 kHz, 100 kHz e 1 MHz, o maior valor de ϵ_r' foi obtido para a amostra SBN5LaP (125,76; 121,40 e 118,72, respectivamente) e SBN5LaG (105,28; 101,60 e 99,46, respectivamente). O menor valor para o fator de dissipação foi alcançado para as amostras SBN10LaG (0,0045 a 1 kHz) e SBN15LaG (0,0023 e 0,0031 a 100 kHz e 1 MHz, respectivamente). E, na série de PVA com as amostras SBN3LaP (0,0068 na frequência de 1kHz) e SBN15LaP (0,0051 e 0,0057, nas frequências de 100 kHz e 1 MHz, respectivamente). Estes dados reforçam a decisão de prosseguir o estudo com variação de temperatura para as amostras com o PVA como ligante.

As Figuras 5.18 a 5.21 mostram as variações da condutividade a.c. (σ_{ac}) em função da frequência, que foram calculadas a partir dos dados dielétricos usando-se a relação empírica, $\sigma_{ac} = \omega \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_r'' = \omega \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_r' \tan \delta$, onde ω é a frequência angular ($2\pi f$), ϵ_0 é a permissividade livre no vácuo, ϵ_r' é a permissividade dielétrica, e, $\tan \delta$ é a tangente de perdas dielétricas. Em geral, os resultados apresentam efeitos de dispersão em altas frequências. Nas Figura 5.18 e 5.19, as condutividades aumentaram com todas as concentrações de Bi_2O_3 estudadas, sendo que os melhores resultados obtidos foram as amostras com PVA.

Na Figura 5.20, pode-se observar que nas amostras com glicerina houve um aumento nas condutividades com as adições de 3 e 5% de La_2O_3 , e, uma diminuição com as adições de 10 e 15% de La_2O_3 . Enquanto que como pode ser visto nas amostras com PVA apresentaram comportamento semelhante ao das amostras com glicerina, para as adições de 3, 5 e 15% de La_2O_3 , exceção da amostra dopada com 10% La_2O_3 , que apresentou condutividade maior que a amostra sem adição.

Observou-se que no intervalo compreendido entre 1 MHz e 10 MHz, a condutividade dielétrica aumentou com o aumento das adições até determinada concentração. A condutividade elétrica não apresenta uma resposta linear com as adições, provavelmente devido aos efeitos de interface entre grãos, bem como as contribuições dos componentes de condução *hopping* na condutividade elétrica.

Os valores da condutividade dielétrica em função da frequência estão apresentados nas Tabelas 5.6 e 5.7.

Figura 5.18 Gráfico da condutividade a.c. (σ_{ac}) das amostras SBNBiG, sinterizadas a 850°C/2h

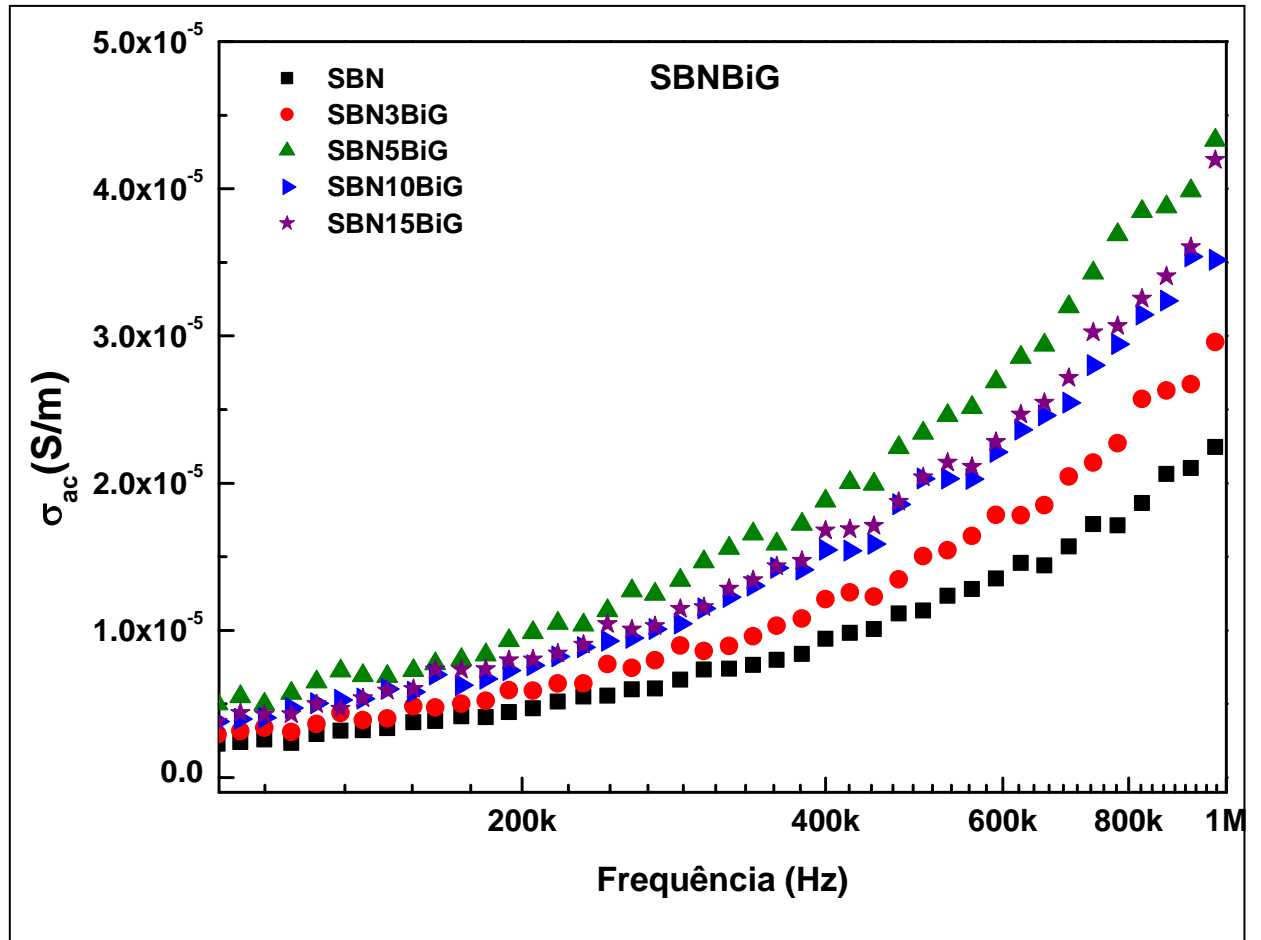


Figura 5.19 Gráfico da condutividade a.c. (σ_{ac}) das amostras SBNBiP, sinterizadas a 850°C/2h

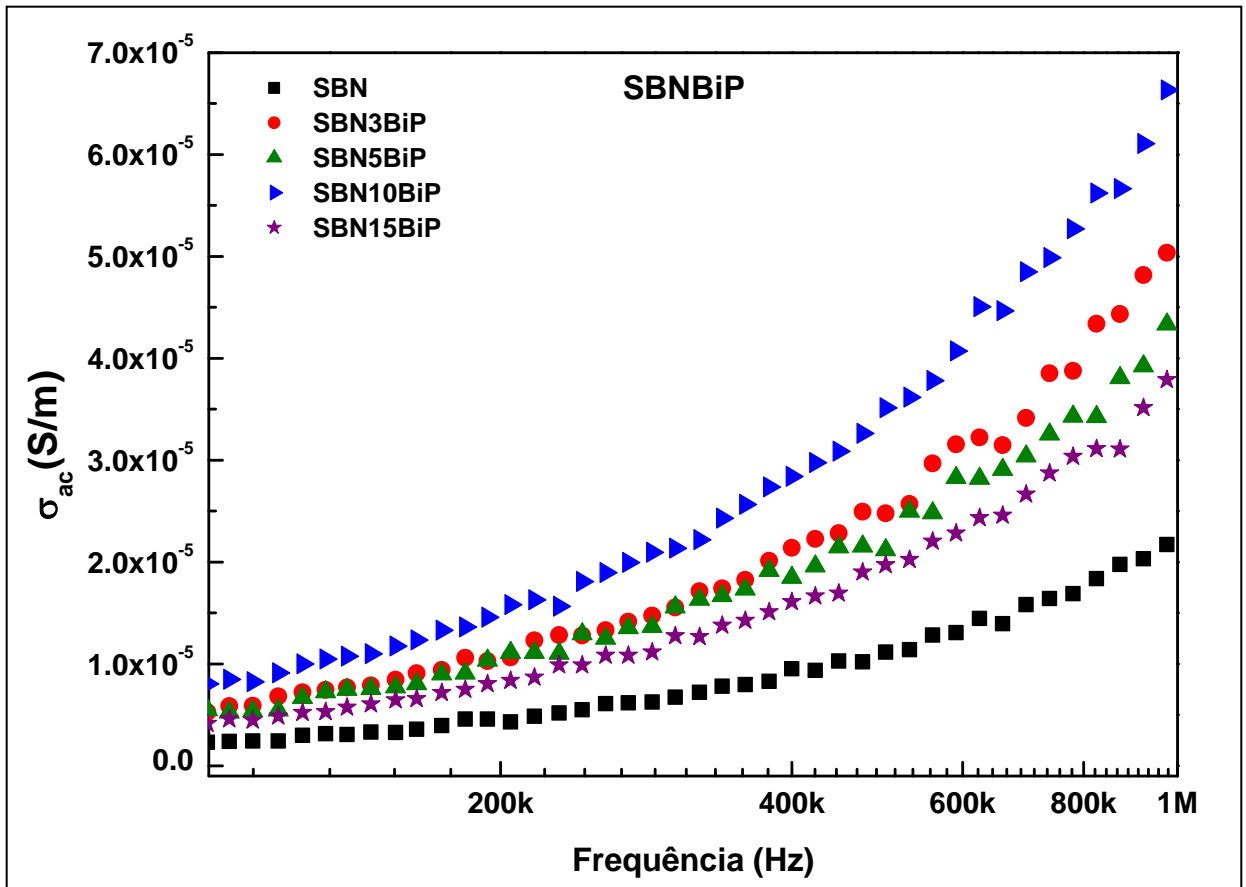


Figura 5.20 Gráfico da condutividade a.c. (σ_{ac}) das amostras SBLaG, sinterizadas a 1000°C/2h

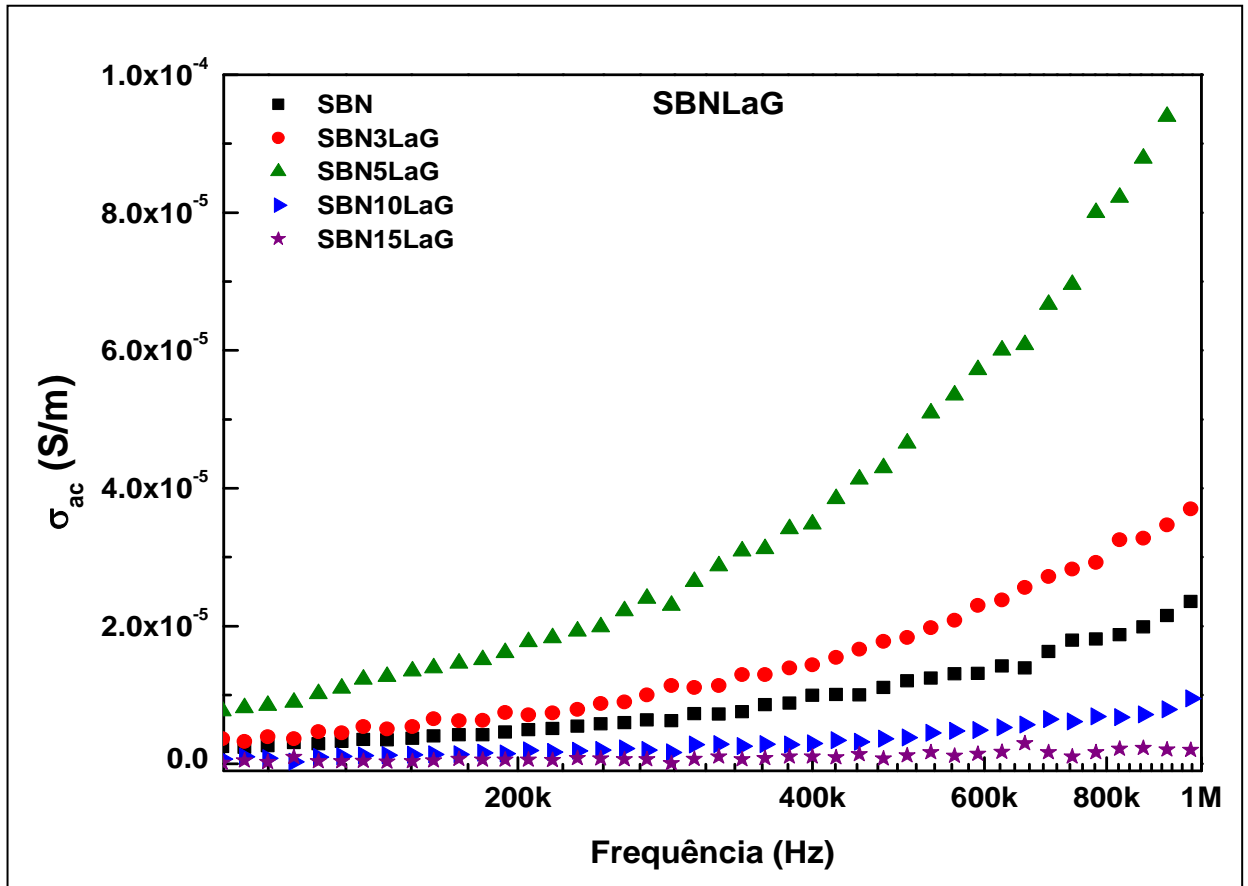


Figura 5.21 Gráfico da condutividade a.c. (σ_{ac}) das amostras SBLaP, sinterizadas a 1000°C/2h

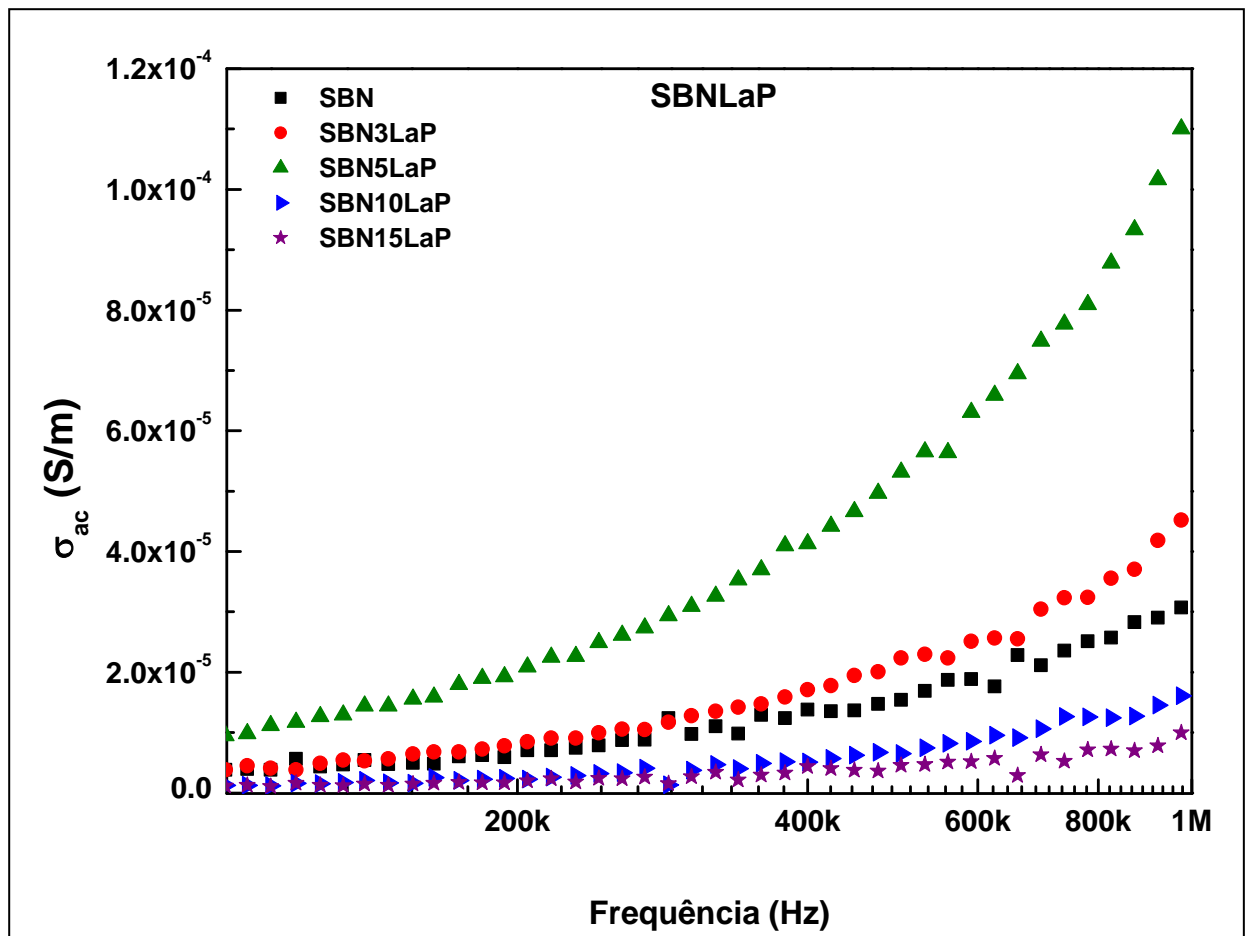


Tabela 5.6 Valores da Condutividade dielétrica (σ_{ac}) em função da frequência para as amostras adicionadas com Bi_2O_3

Amostras	Condutividade dielétrica, σ_{ac}				
	100Hz	1kHz	10kHz	100kHz	1MHz
SBN0BiG	$3,2 \times 10^{-9}$	$2,9 \times 10^{-8}$	$2,7 \times 10^{-7}$	$2,3 \times 10^{-6}$	$2,3 \times 10^{-5}$
SBN3BiG	$1,1 \times 10^{-8}$	$3,5 \times 10^{-8}$	$2,8 \times 10^{-7}$	$3,0 \times 10^{-6}$	$2,8 \times 10^{-5}$
SBN5BiG	$1,2 \times 10^{-8}$	$8,0 \times 10^{-8}$	$5,7 \times 10^{-7}$	$4,6 \times 10^{-6}$	$4,6 \times 10^{-5}$
SBN10BiG	$1,6 \times 10^{-8}$	$4,7 \times 10^{-8}$	$4,2 \times 10^{-7}$	$4,2 \times 10^{-6}$	$3,9 \times 10^{-5}$
SBN15BiG	$7,1 \times 10^{-9}$	$4,6 \times 10^{-8}$	$4,0 \times 10^{-7}$	$3,6 \times 10^{-6}$	$4,0 \times 10^{-5}$
SBN0BiP	$5,6 \times 10^{-9}$	$4,0 \times 10^{-8}$	$2,6 \times 10^{-7}$	$2,4 \times 10^{-6}$	$2,3 \times 10^{-5}$
SBN3BiP	$1,2 \times 10^{-8}$	$9,7 \times 10^{-8}$	$7,4 \times 10^{-7}$	$5,3 \times 10^{-6}$	$5,4 \times 10^{-5}$
SBN5BiP	$1,3 \times 10^{-8}$	$8,0 \times 10^{-8}$	$6,0 \times 10^{-7}$	$5,8 \times 10^{-6}$	$4,4 \times 10^{-5}$
SBN10BiP	$2,3 \times 10^{-8}$	$1,7 \times 10^{-7}$	$1,0 \times 10^{-6}$	$8,0 \times 10^{-6}$	$6,8 \times 10^{-5}$
SBN15BiP	$9,9 \times 10^{-9}$	$7,1 \times 10^{-8}$	$5,3 \times 10^{-7}$	$4,3 \times 10^{-6}$	$3,8 \times 10^{-5}$

Tabela 5.7 Valores da Condutividade dielétrica (σ_{ac}) em função da frequência para as amostras adicionadas com La_2O_3

Amostras	Condutividade dielétrica, σ_{ac}					
	100Hz	1kHz	10kHz	100kHz	1MHz	10MHz
SBN0LaG	$6,0 \times 10^{-9}$	$3,4 \times 10^{-8}$	$2,6 \times 10^{-7}$	$2,5 \times 10^{-6}$	$2,3 \times 10^{-5}$	$3,1 \times 10^{-4}$
SBN3LaG	$7,4 \times 10^{-9}$	$2,8 \times 10^{-8}$	$3,1 \times 10^{-7}$	$3,9 \times 10^{-6}$	$3,8 \times 10^{-5}$	$5,5 \times 10^{-4}$
SBN5LaG	$9,4 \times 10^{-9}$	$6,8 \times 10^{-8}$	$6,4 \times 10^{-7}$	$8,0 \times 10^{-6}$	$1,1 \times 10^{-4}$	$2,4 \times 10^{-3}$
SBN10LaG	$5,4 \times 10^{-9}$	$8,7 \times 10^{-9}$	$8,4 \times 10^{-8}$	$9,9 \times 10^{-7}$	$9,6 \times 10^{-6}$	$1,4 \times 10^{-4}$
SBN15LaG	$3,0 \times 10^{-9}$	$4,9 \times 10^{-9}$	$1,2 \times 10^{-8}$	$2,3 \times 10^{-7}$	$3,2 \times 10^{-6}$	$2,8 \times 10^{-5}$
SBN0LaP	$9,0 \times 10^{-9}$	$3,7 \times 10^{-8}$	$3,5 \times 10^{-7}$	$3,3 \times 10^{-6}$	$3,0 \times 10^{-5}$	$3,5 \times 10^{-4}$
SBN3LaP	$5,9 \times 10^{-9}$	$3,4 \times 10^{-8}$	$4,1 \times 10^{-7}$	$3,9 \times 10^{-6}$	$4,5 \times 10^{-5}$	$5,9 \times 10^{-4}$
SBN5LaP	$1,0 \times 10^{-8}$	$8,6 \times 10^{-8}$	$8,6 \times 10^{-7}$	$9,9 \times 10^{-6}$	$1,1 \times 10^{-4}$	$1,4 \times 10^{-3}$
SBN10LaP	$6,0 \times 10^{-9}$	$1,6 \times 10^{-8}$	$1,2 \times 10^{-7}$	$1,3 \times 10^{-6}$	$1,6 \times 10^{-5}$	$6,3 \times 10^{-4}$
SBN15LaP	$8,6 \times 10^{-9}$	$2,0 \times 10^{-8}$	$1,2 \times 10^{-7}$	$1,0 \times 10^{-6}$	$1,0 \times 10^{-5}$	$1,1 \times 10^{-4}$

5.4.2 Caracterização em Radiofrequência com variação de temperatura

O estudo das propriedades dielétricas das amostras preparadas em função da temperatura foi realizado por espectroscopia de impedância. Apresentaremos aqui as medidas realizadas para a série adicionada com Bi_2O_3 utilizando glicerina como ligante e para a série adicionada com La_2O_3 o ligante foi PVA.

Estudou-se coeficiente de variação da capacitância com a temperatura (TCC) para termos um parâmetro indicativo da utilização do material em condições adversas de temperatura. O TCC é mostrado nas Figuras 5.22 e 5.23 para as amostras adicionadas de Bi_2O_3 tendo glicerina como ligante e adicionadas de La_2O_3 com PVA, respectivamente, nas frequências de 10 kHz, 100 kHz e 1 MHz. As amostras dopadas com bismuto apresentara comportamento semelhante em todas as frequências apresentadas. A amostra sem adição apresentou o mais alto coeficiente de variação da capacitância em todas as frequências e, com a adição de 3% de óxido de bismuto o TCC reduziu drasticamente subindo com as adições subsequentes. Toda a série apresentou valores positivos de TCC, com menores valores para a adição de 3% de Bi_2O_3 . As amostras dopadas com óxido de lantânio apresentaram comportamento oposto, ou seja, com a adição de 3% ocorreu um aumento significativo no coeficiente de variação da capacitância, que logo após diminuiu com o aumento da concentração de La_2O_3 .

Figura 5.22 Gráfico do coeficiente de variação da capacitância com a temperatura (TCC) em função de diferentes adições de Bi_2O_3

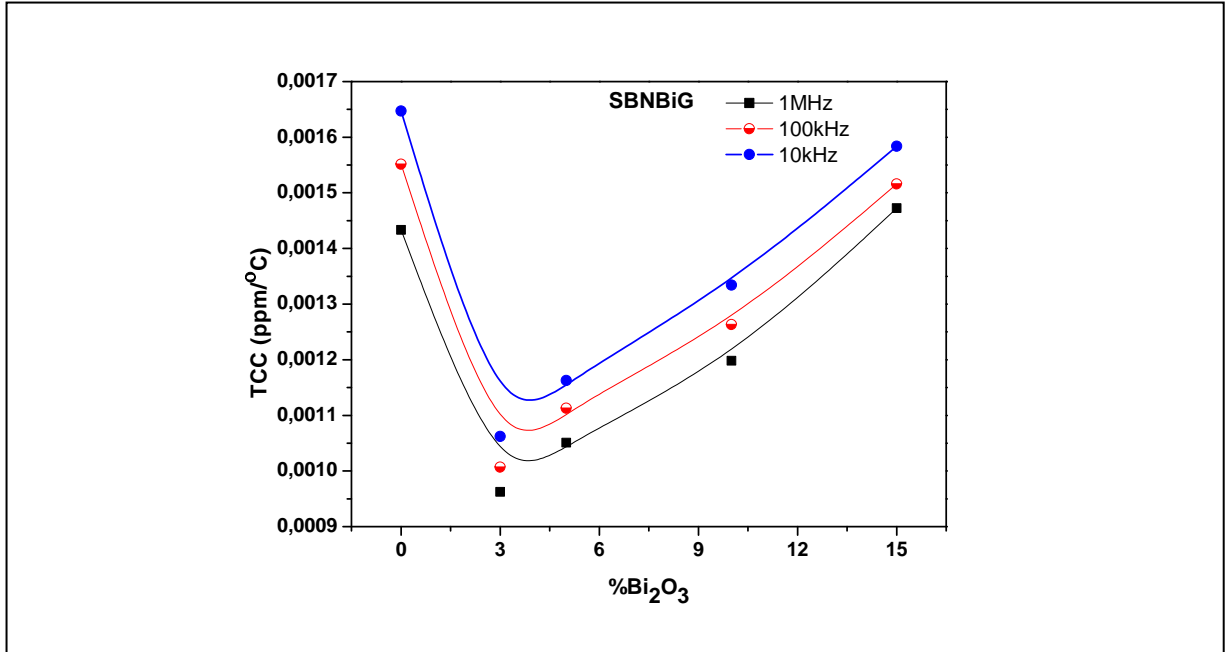
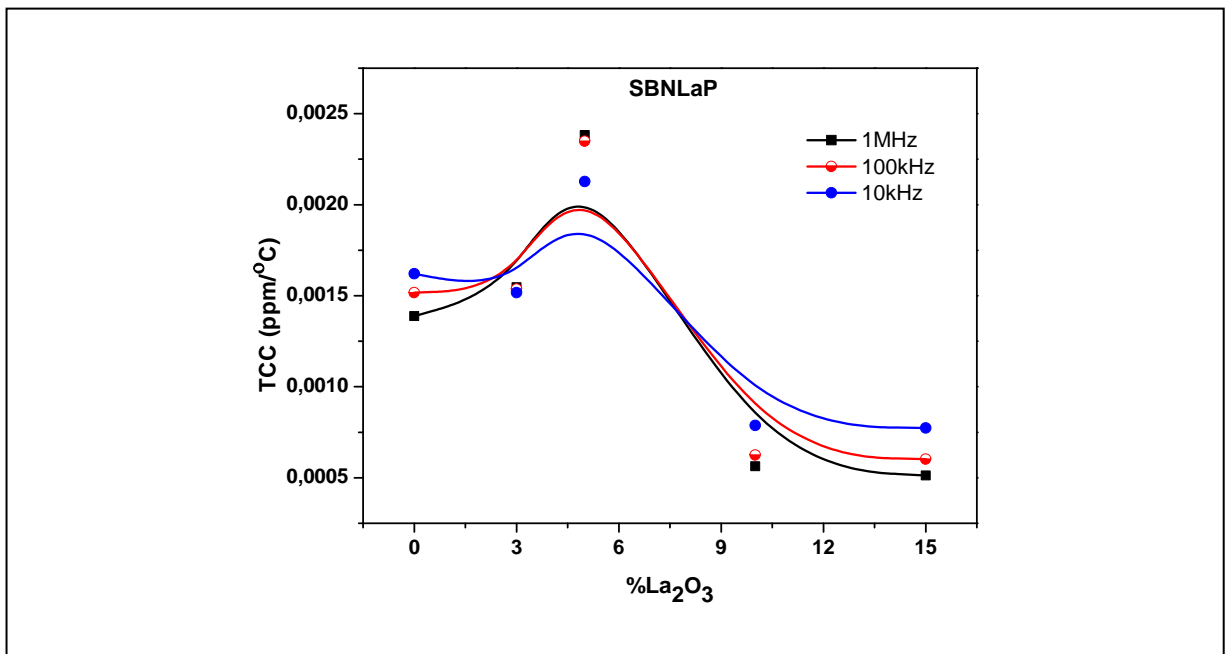


Figura 5.23 Gráfico do coeficiente de variação da capacitância com a temperatura (TCC) em função de diferentes adições de La_2O_3



As Tabelas 5.8 e 5.9 apresentam os valores calculados do coeficiente de variação da capacitância com a temperatura (TCC), em um intervalo de 30° C até 100°C (de acordo com a equação 4.5), nas frequências estudadas para as amostras adicionadas de Bi₂O₃ e La₂O₃, respectivamente. Quanto menores as frequências, mais susceptíveis às mudanças de temperatura ficam as capacitâncias das amostras estudadas. Com o aumento da frequência, observa-se uma flutuação de TCC para algumas amostras adicionadas com La₂O₃. O menor valor de TCC encontrado foi de $-9,46 \times 10^{-3}$ ppm/°C para a amostra SBN0LaP, na frequência de 10Hz, o que caracteriza uma boa estabilidade da capacitância diante de uma variação de temperatura de 30°C a 100°C. Nas frequências estudadas, as amostras apresentaram valores de TCC próximos de zero, comportamento ideal que indica a redução dos efeitos das variações de temperatura ambiente (FECHINE, 2008).

Valores de TCC próximo de zero podem ser conseguidos através de combinação com outro material de forma a combinar seus valores de TCC, comumente denominado compósito.

Tabela 5.8 Valores de TCC em função das adições de Bi_2O_3 nas frequências estudadas

TCC (ppm/°C)	SBN0BiG	SBN3BiG	SBN5BiG	SBN10Bi G	SBN15Bi G
$f = 1 \text{ Hz}$	$-2,04 \times 10^{-2}$	$1,62 \times 10^{-1}$	$-1,48 \times 10^{-2}$	$-1,18 \times 10^{-3}$	$1,20 \times 10^{-2}$
$f = 10 \text{ Hz}$	$-7,14 \times 10^{-3}$	$5,28 \times 10^{-4}$	$8,89 \times 10^{-3}$	$1,07 \times 10^{-2}$	$5,47 \times 10^{-3}$
$f = 100 \text{ Hz}$	$2,28 \times 10^{-3}$	$1,43 \times 10^{-3}$	$1,32 \times 10^{-3}$	$2,33 \times 10^{-3}$	$2,12 \times 10^{-3}$
$f = 1 \text{ kHz}$	$1,80 \times 10^{-3}$	$1,09 \times 10^{-3}$	$1,23 \times 10^{-3}$	$1,49 \times 10^{-3}$	$1,78 \times 10^{-3}$
$f = 10 \text{ kHz}$	$1,65 \times 10^{-3}$	$1,06 \times 10^{-3}$	$1,16 \times 10^{-3}$	$1,33 \times 10^{-3}$	$1,58 \times 10^{-3}$
$f = 100 \text{ kHz}$	$1,55 \times 10^{-3}$	$1,01 \times 10^{-3}$	$1,11 \times 10^{-3}$	$1,26 \times 10^{-3}$	$1,52 \times 10^{-3}$
$f = 1 \text{ MHz}$	$1,43 \times 10^{-3}$	$9,62 \times 10^{-4}$	$1,05 \times 10^{-3}$	$1,20 \times 10^{-3}$	$1,47 \times 10^{-3}$

Tabela 5.9 Valores de TCC em função das adições de La_2O_3 nas frequências estudadas

TCC (ppm/°C)	SBN0LaP	SBN3LaP	SBN5LaP	SBN10LaP	BN15LaP
$f = 1 \text{ Hz}$	$-1,04 \times 10^{-3}$	$1,32 \times 10^{-2}$	$1,68 \times 10^{-2}$	$6,93 \times 10^{-2}$	$-4,57 \times 10^{-1}$
$f = 10 \text{ Hz}$	$-9,46 \times 10^{-3}$	$-4,79 \times 10^{-3}$	$1,02 \times 10^{-3}$	$6,97 \times 10^{-3}$	$4,38 \times 10^{-3}$
$f = 100 \text{ Hz}$	$1,28 \times 10^{-3}$	$1,43 \times 10^{-3}$	$1,90 \times 10^{-3}$	$2,40 \times 10^{-3}$	$3,78 \times 10^{-3}$
$f = 1 \text{ kHz}$	$7,74 \times 10^{-3}$	$1,53 \times 10^{-3}$	$1,97 \times 10^{-3}$	$1,25 \times 10^{-3}$	$1,33 \times 10^{-3}$
$f = 10 \text{ kHz}$	$1,62 \times 10^{-3}$	$1,52 \times 10^{-3}$	$2,13 \times 10^{-3}$	$7,87 \times 10^{-4}$	$7,73 \times 10^{-4}$
$f = 100 \text{ kHz}$	$1,52 \times 10^{-3}$	$1,54 \times 10^{-3}$	$2,35 \times 10^{-3}$	$6,25 \times 10^{-4}$	$6,02 \times 10^{-4}$
$f = 1 \text{ MHz}$	$1,39 \times 10^{-3}$	$1,55 \times 10^{-3}$	$2,38 \times 10^{-3}$	$5,63 \times 10^{-4}$	$5,12 \times 10^{-4}$

O módulo dielétrico é definido pela Equação 5.1, e, o cálculo dos módulos dielétricos M' e M'' são definidos nas Equações 5.2 e 5.3 (MIGAHED, 2004).

$$M^* = \frac{1}{\epsilon r^*} = M' + iM'' \quad 5.1$$

$$M' = \frac{\epsilon r'}{\epsilon r'^2 + \epsilon r''^2} \quad 5.2$$

$$M'' = \frac{\epsilon r''}{\epsilon r'^2 + \epsilon r''^2} \quad 5.3$$

Onde ϵ_r' é a parte real da permissividade dielétrica e ϵ_r'' é a parte imaginária da permissividade dielétrica.

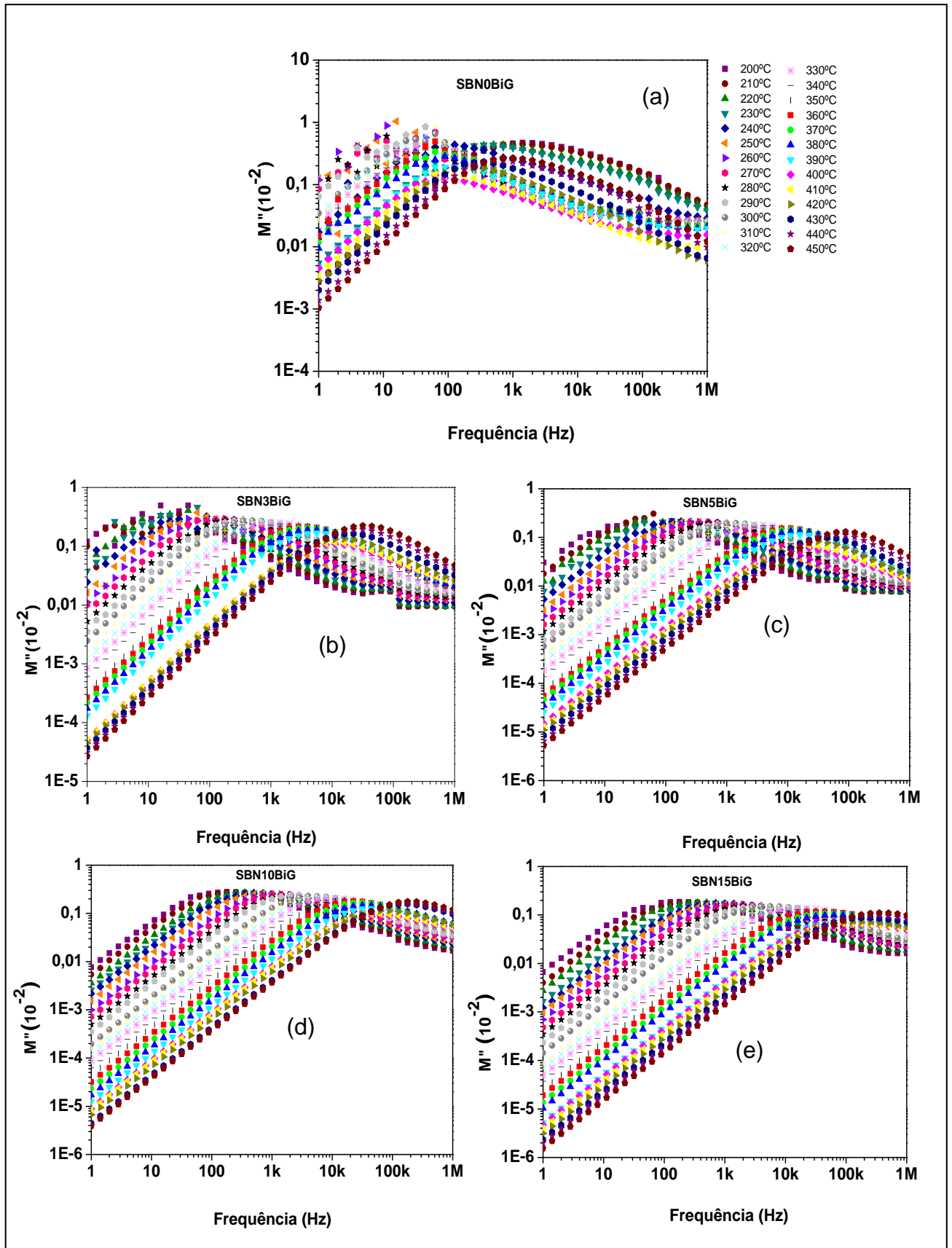
A energia de ativação (E_a) da relaxação foi obtida para cada amostra das séries utilizando a equação de *Arrhenius*, de acordo com a Equação 5.4, com a condutividade obtida dos gráficos correspondentes.). O parâmetro σ_0 é o fator pré-exponencial ou fator de frequência, a E_a é a energia de ativação do processo de relaxação e k é a constante de Boltzmann ($8,617 \times 10^{-5}$ eV).

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{-E_a/kT} \quad 5.4$$

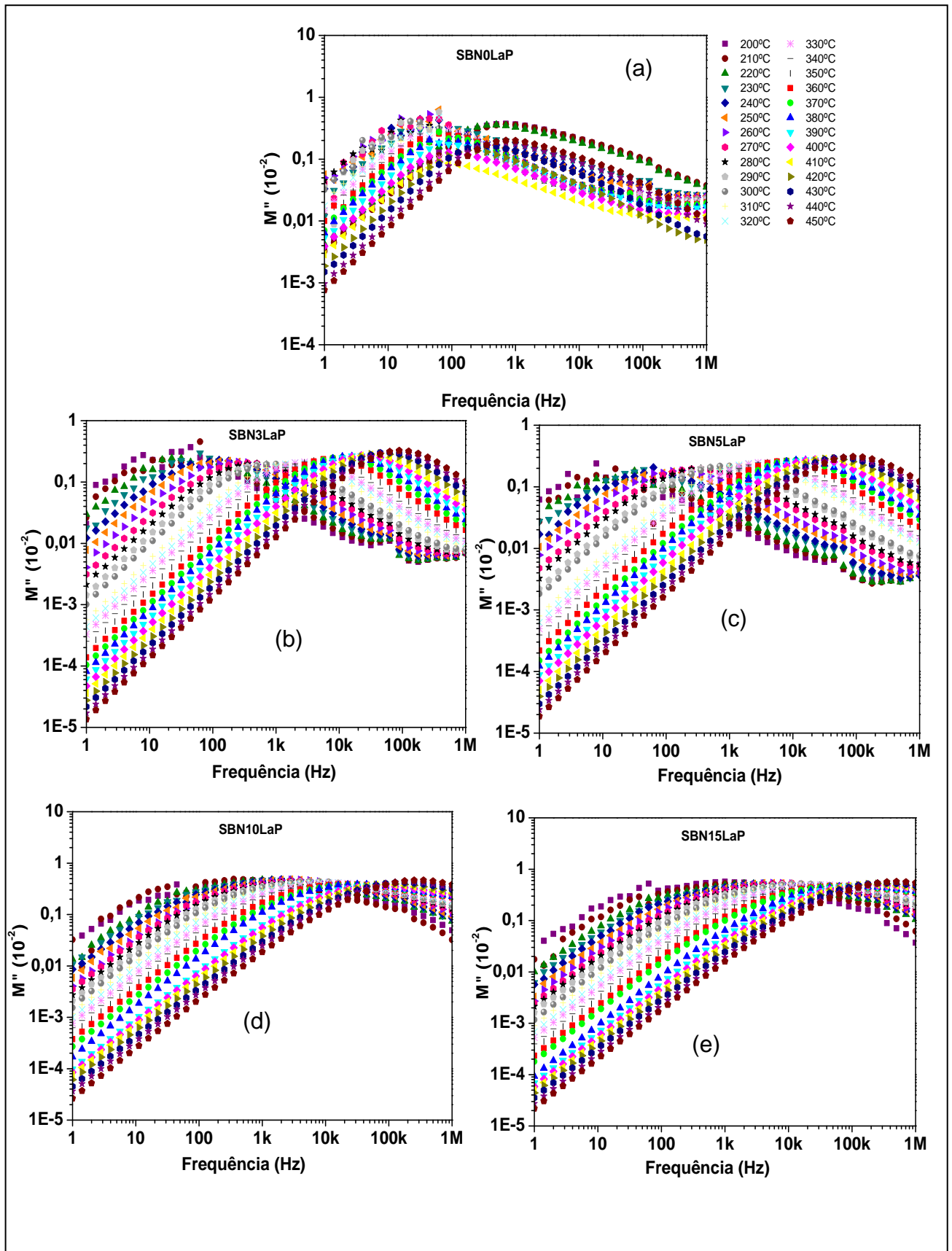
$$FP(T) = f_0 \cdot e^{-E_a/kT} \quad 5.5$$

Também foi calculada através da equação de *Arrhenius* modificada em relação à temperatura (Equação 5.5), onde FP é a frequência de pico como pode ser visto na Figura 5.24 (a-e) para as amostras adicionadas com Bi_2O_3 e na Figura 5.25 (a-e) para as amostras adicionadas com La_2O_3 , obtido do módulo M'' em função da temperatura (T).

Figura 5.24 Módulo dielétrico imaginário em função da frequência em diferentes temperaturas para as amostras (a) SBN0BiG, (b) SBN3BiG, (c) SBN5BiG, (d) SBN10BiG, e, (e) SBN15BiG



Figuras 5.25 Módulo dielétrico imaginário em função da frequência em diferentes temperaturas para as amostras (a) SBN0LaP, (b) SBN3LaP, (c) SBN5LaP, (d) SBN10LaP, e, (e) SBN15LaP



A Figura 5.26 (a-e) apresenta os gráficos da energia de ativação obtidos pela condutividade dielétrica e pelo módulo dielétrico imaginário para as amostras adicionadas com Bi_2O_3 , e para as amostras adicionadas com La_2O_3 são mostradas na Figura 5.27 (a-e). Os valores de energia de ativação obtidos pelos gráficos de condutividade dielétrica e pelo módulo dielétrico imaginário M'' estão sumarizados na Tabela 5.10.

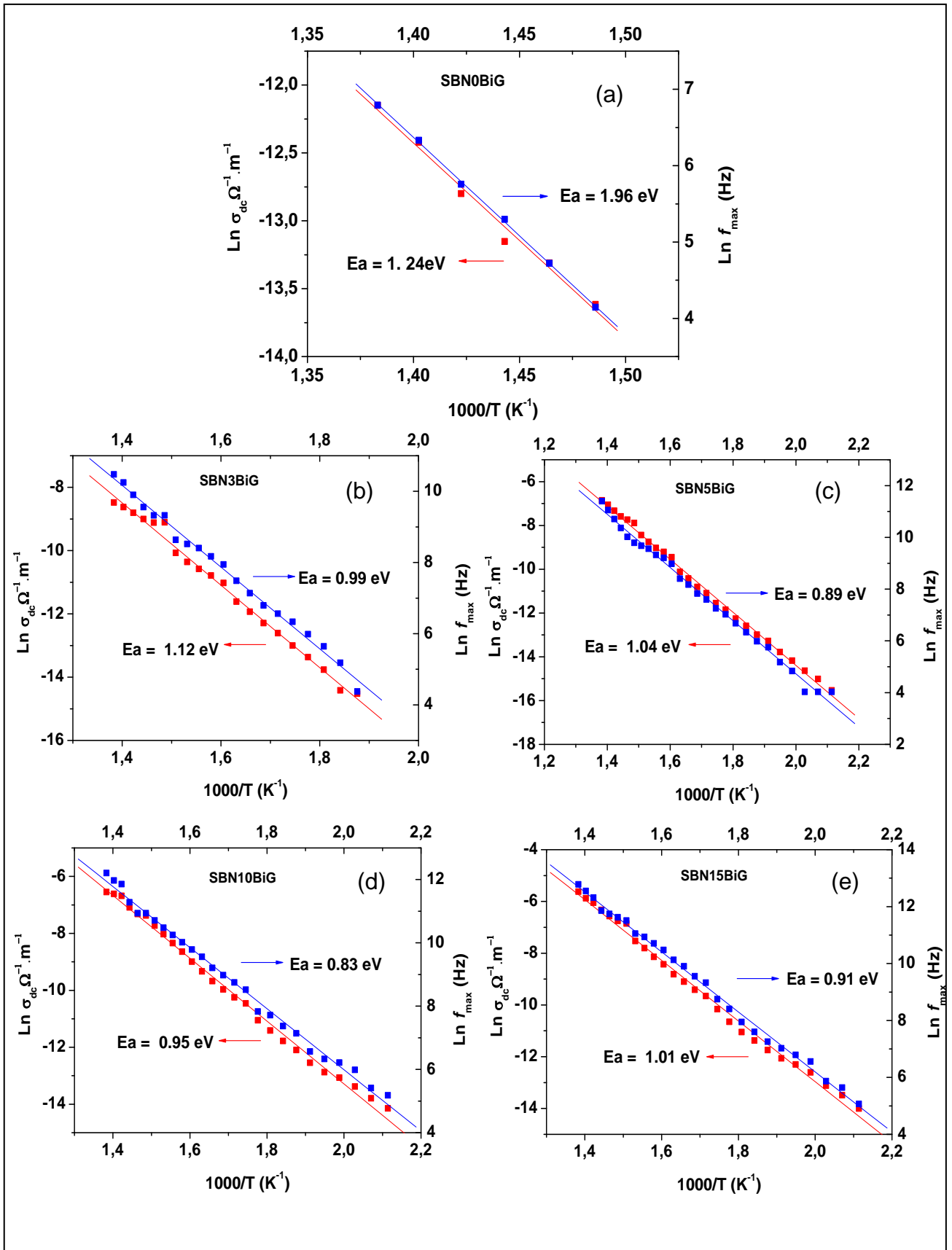
Tabela 5.10 Valores de energia de ativação obtidos pelos gráficos de condutividade dielétrica, σ , e, pelo módulo dielétrico imaginário, M''

Ea (eV)	SBN0BiG	SBN3BiG	SBN5BiG	SBN10BiG	SBN15BiG
$E_{a\tau}$	1,24	1,12	1,04	0,95	1,01
$E_{aM''}$	1,96	0,99	0,89	0,83	0,91
	SBN0LaP	SBN3LaP	SBN5LaP	SBN10LaP	SBN15LaP
$E_{a\tau}$	1,14	0,96	1,00	0,86	0,73
$E_{aM''}$	1,16	0,96	0,99	0,87	0,72

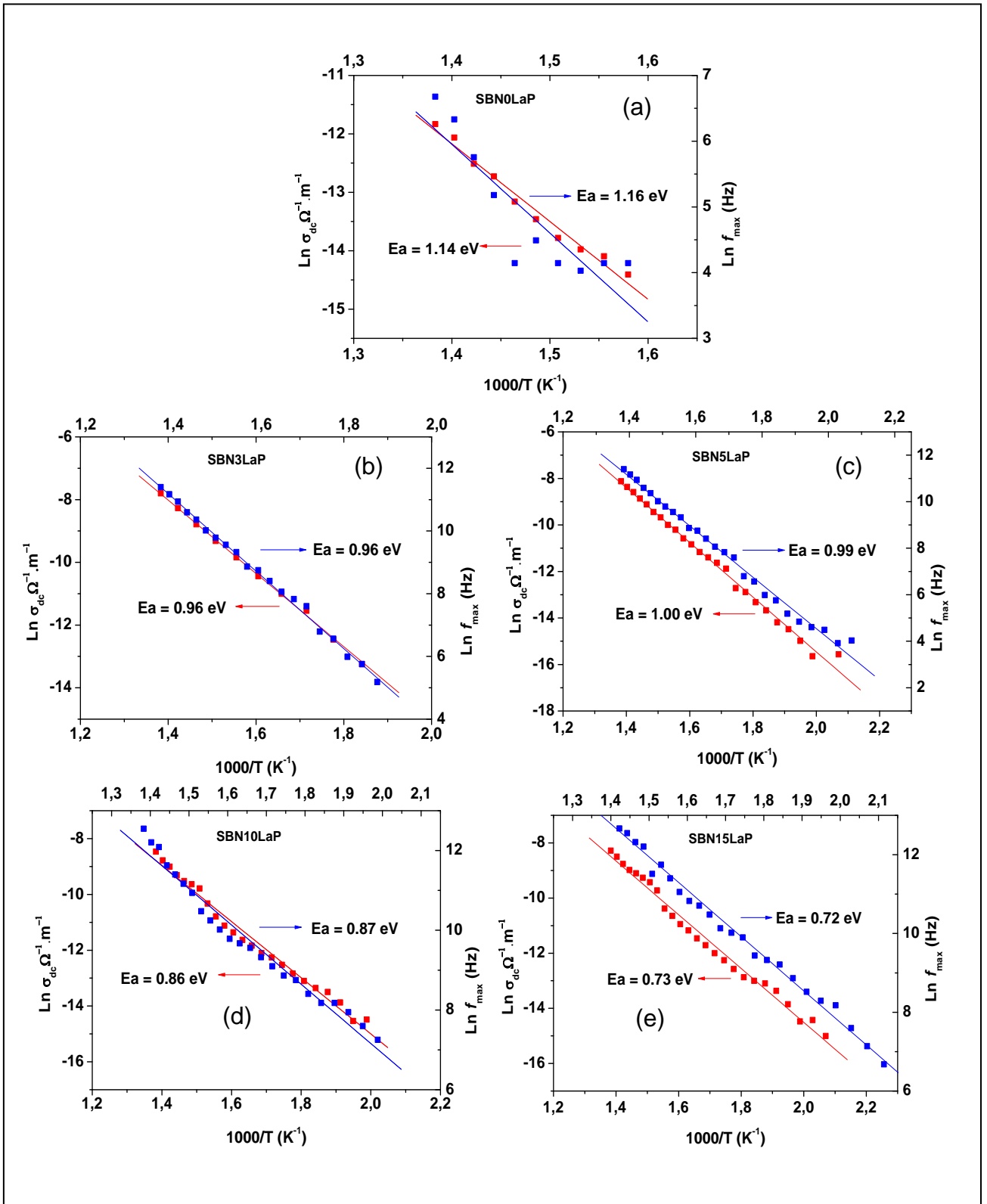
A variação da energia de ativação (E_a) de uma maneira geral diminui gradualmente com as adições de Bi_2O_3 e La_2O_3 . Para a amostra SBN15BiG ocorreu um ligeiro aumento desse valor, assim como aconteceu para a amostra SBN5LaP tanto no caso do cálculo pela condutividade dielétrica, como também pelo módulo dielétrico imaginário.

Os baixos valores de energia de ativação sugerem a existência de um mecanismo de relaxação (um processo condutor), que pode ser interpretado por um salto do íon entre os locais vizinhos dentro da estrutura do cristal e migração da vacância de oxigênio, conforme relatado em outros estudos de materiais ferroelétricos. Aqui, as cargas poderão ser devido à troca parcial de Bi^{3+} e La^{3+} no sítio A da perovskita e camadas de bismuto $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ (BEHERA, 2010).

Figura 5.26 Energia de ativação obtidos pela condutividade dielétrica e pelo módulo dielétrico imaginário para as amostras (a) SBN0BiG, (b) SBN3BiG, (c) SBN5BiG, (d) SBN10BiG, e, (e) SBN15BiG



Figuras 5.27 Energia de ativação obtidos pela condutividade dielétrica e pelo módulo dielétrico imaginário para as amostras (a) SBN0LaP, (b) SBN3LaP, (c) SBN5LaP, (d) SBN10LaP, e, (e) SBN15LaP



A Figura 5.28 (a-e) apresenta o comportamento da permissividade dielétrica real (ϵ') em função da frequência para diferentes temperaturas para as amostras adicionadas com Bi_2O_3 . Como pode ser visto na Figura 5.28 (a-e), quando se aumenta a concentração do óxido de bismuto, ocorre um aumento nos valores da permissividade dielétrica, que atingem valores mais altos em temperaturas mais elevadas. As mudanças com a frequência são devidas ao processo de relaxação. A dispersão da constante dielétrica real com a frequência é característica de fenômenos de relaxação dielétrica (JONSCHER, 1983). Observando-se essa Figura, pode-se notar que os maiores valores de permissividade dielétrica correspondem às temperaturas mais altas estudadas, um comportamento esperado para esse material que apresenta melhores propriedades a temperaturas elevadas.

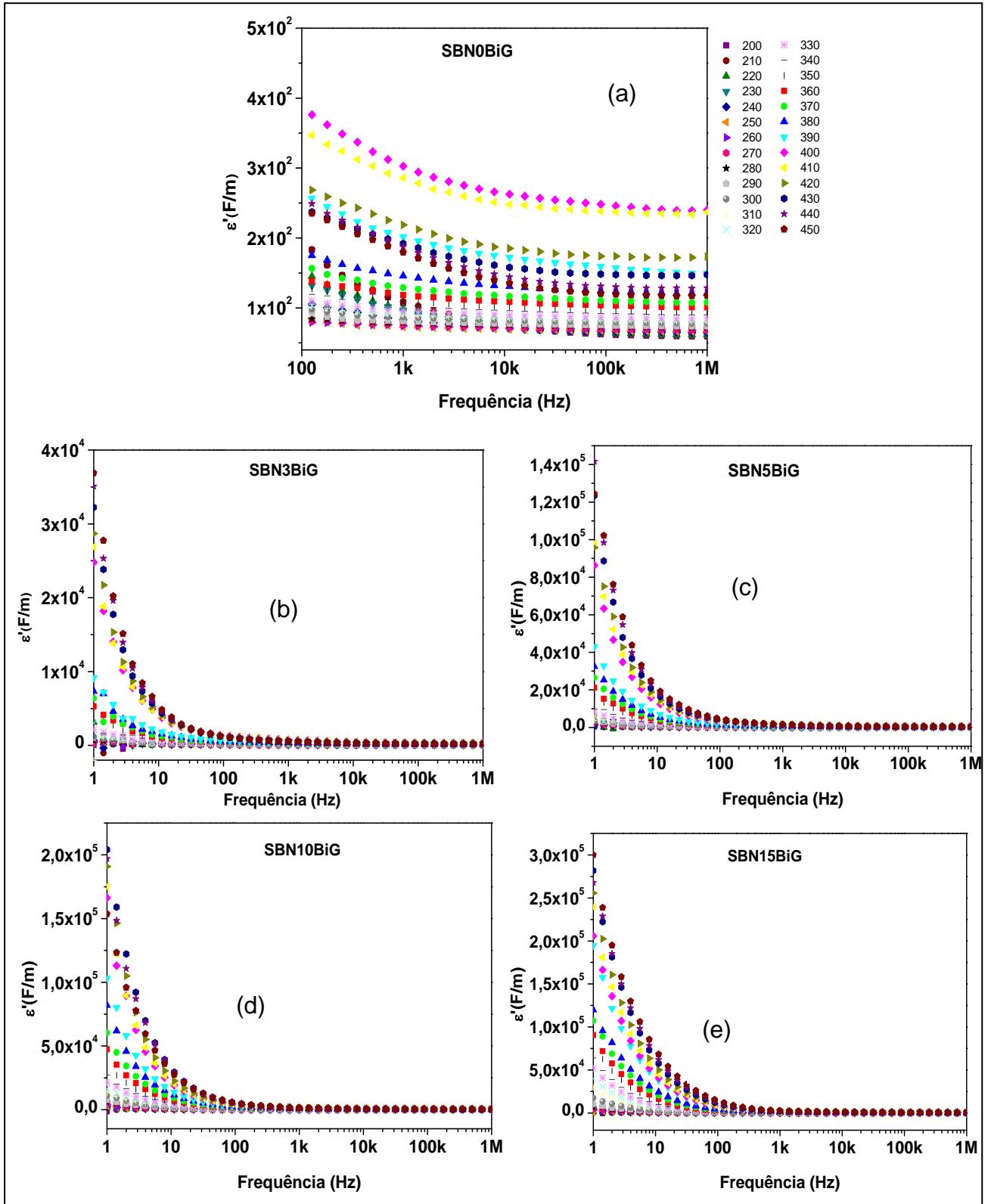
Em geral, os valores da permissividade dielétrica decrescem com o aumento da frequência para todos os materiais cerâmicos, embora tal diminuição dependa do tipo de mecanismo de polarização. Essa diminuição da permissividade dielétrica pode ser explicada por uma redução na polarização atômica. Constantes dielétricas são determinadas por quatro tipos de polarizações: iônica, dipolar, eletrônica e polarização carga espacial, e, o efeito de cada uma delas se dará de acordo com a frequência utilizada. Polarização iônica: ocorre nos materiais iônicos. Os cátions são separados dos ânions quando se aplica um campo elétrico. Polarização de maior magnitude que a eletrônica e de reversão mais lenta, já que envolve massas maiores. Polarização eletrônica: Quando um campo elétrico é aplicado, as nuvens eletrônicas criam um dipolo macroscópico. É uma polarização mais fraca e de reversão rápida. Polarização dipolar ou de orientação: ocorre em materiais que possuem dipolos permanentes, resultantes da própria estrutura do material. Este tipo de polarização possui magnitudes maiores e tende a diminuir com o aumento da temperatura. Polarização carga espacial: a composição do material dielétrico macroscopicamente não polarizado é composta de multídomínios com dipolos orientados aleatoriamente. Ao se aplicar um campo elétrico, a reorientação dos dipolos ocorrerá, induzindo-os uma polarização global.

Embora a polarizabilidade seja a soma de vários mecanismos de polarização, os materiais dielétricos ferroelétricos recebem maior influência das contribuições de polarização iônica e eletrônica, justamente por possuírem dipolos elétricos geradores de carga. A polarização iônica é muito intensa para materiais

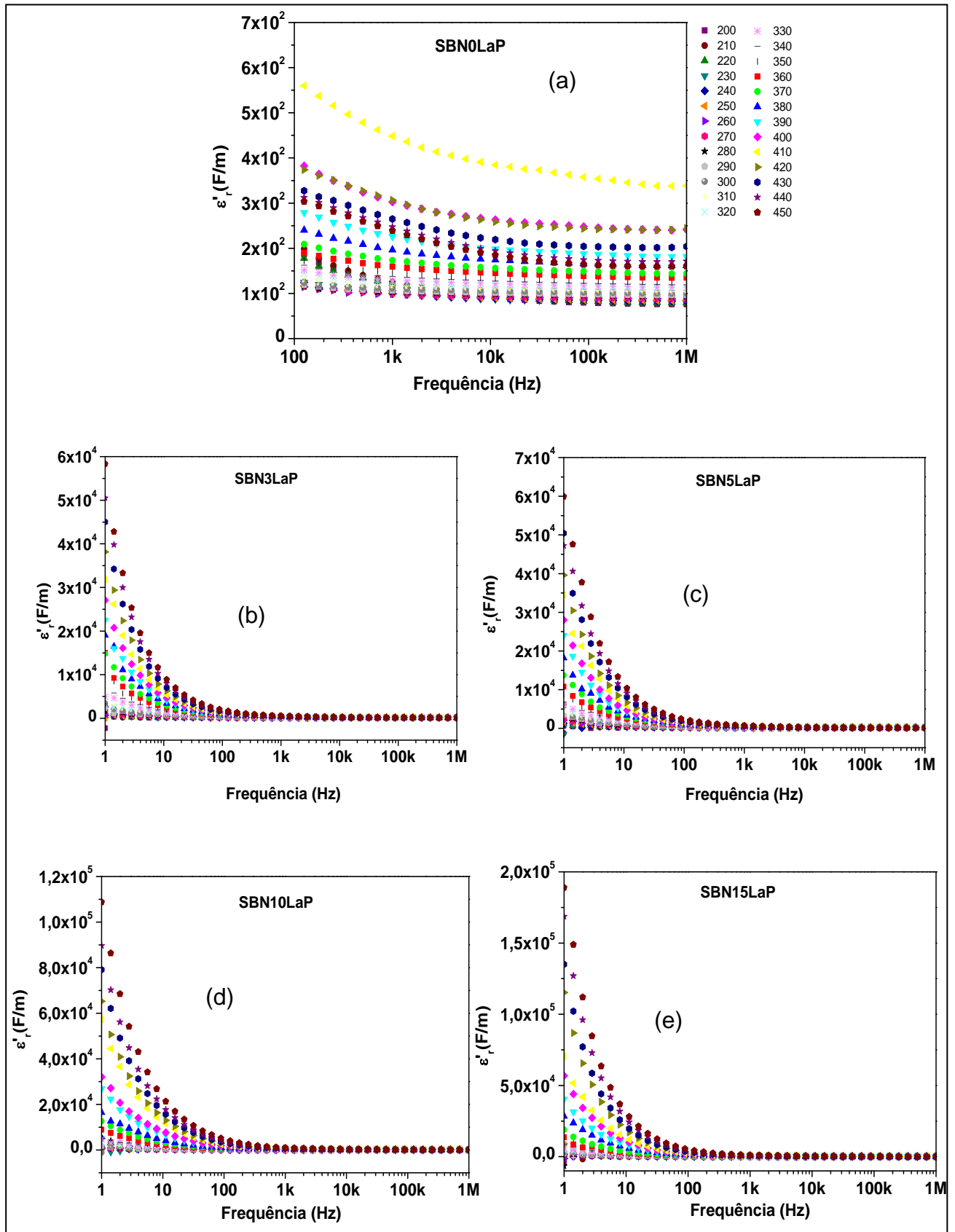
ferroelétricos, devido a esses não serem centrossimétricos, ou seja, possuem uma orientação linear na direção do campo aplicado, e, após a polarização os dipolos se fixarem nos microdomínios, não mais se deslocando. Cada tipo de polarização possui tempos típicos para orientação e reorientação dos dipolos. Esse comportamento é normalmente caracterizado pela frequência de relaxação (inverso do tempo de reorientação).

A Figura 5.29 (a-e) apresenta o comportamento da permissividade dielétrica real (ϵ') em função da frequência para diferentes temperaturas para as amostras adicionadas com La_2O_3 . Aqui, os íons de lantânio são grandes dentro da estrutura do cristal, ou seja, são menos móveis, possuindo um tempo de resposta maior. O efeito da polarização por deslocamento iônico decresce em torno de 10^{13} Hz, quando o deslocamento iônico inicia-se, sendo o campo elétrico de elevada intensidade, aumentando o fator de perda e contribuindo para a menor constante dielétrica. Em altas frequências, os campos reversos são tais que os íons não se deslocam em relação ao campo (frequência de oscilação dos íons é menor que a frequência do campo), e a contribuição do fator de perda ocorre através de deslocamentos iônicos. A orientação dipolar e a polarização de cargas espaciais diminuem em resposta a frequência do campo aplicado. Os picos de polarização que ocorrem próximo às mudanças de frequência devem-se a pontos de ressonância, para os quais a frequência aplicada iguala-se a frequência de oscilação do material.

Figuras 5.28 Permissividade dielétrica real (ϵ') em função da frequência para diferentes temperaturas para as amostras (a) SBN0BiG, (b) SBN3BiG, (c) SBN5BiG, (d) SBN10BiG, e, (e) SBN15BiG



Figuras 5.29 Permissividade dielétrica real (ϵ') em função da frequência para diferentes temperaturas para as amostras (a) SBN0LaP, (b) SBN3LaP, (c) SBN5LaP, (d) SBN10LaP, e, (e) SBN15LaP



A Figura 5.30 (a-e), mostra a variação de impedância imaginária (Z'') em função da frequência na faixa de temperatura de 350-450⁰C, onde observa-se uma diminuição no valor máximo de Z'' e seu deslocamento para frequências maiores com o aumento da temperatura. A mudança na frequência da posição do pico com a mudança de temperatura sugere a presença de processos de relaxações no material dependentes da temperatura (JONSCHER, 1983).

Esta mudança no máximo de frequência indica a condução ativa associada com a característica de reorientação dipolar característica de sistema de elevada permissividade e à condução localizada no interior dos grãos. (RAYMOND, 2005). O valor de Z'' também decresce com o aumento da temperatura, que indica um aumento na perda de condução. A banda mais larga no lado de frequência mais baixa antes do pico máximo e junção de valores de Z'' na região de alta frequência pode possivelmente ser uma indicação do acúmulo de carga espacial no material em baixa frequência. O alargamento dos picos em frequência específicas de Z'' sugerem que existe uma propagação no tempo de relaxação, isto é, a existência de um fenômeno de relaxamento elétrico no material dependente da temperatura (ORTEGA, 2008).

A região de frequência abaixo do pico máximo M'' determina o intervalo em que portadores de carga são móveis em longas distâncias. Na frequência acima do pico máximo, os portadores estão confinados em poços de potencial, sendo móveis em curta distância. Também pode ser visto nas Figuras 5.24 e 5.25 que a frequência máxima correspondente ao Z''_{max} , e M''_{max} mudam sistematicamente para o lado de maior frequência com o aumento da temperatura. Estas características indicam que um mecanismo bem definido de relaxamento ocorre ao longo de muitas décadas de frequências para todo intervalo de temperaturas e o processo de condutividade e a polarização elétrica são termicamente ativados (DUTTA, 2007).

Figuras 5.30 Impedância imaginária (Z'') em função da frequência em diferentes temperaturas para as amostras (a) SBN0BiG, (b) SBN3BiG, (c) SBN5BiG, (d) SBN10BiG, e, (e) SBN15BiG

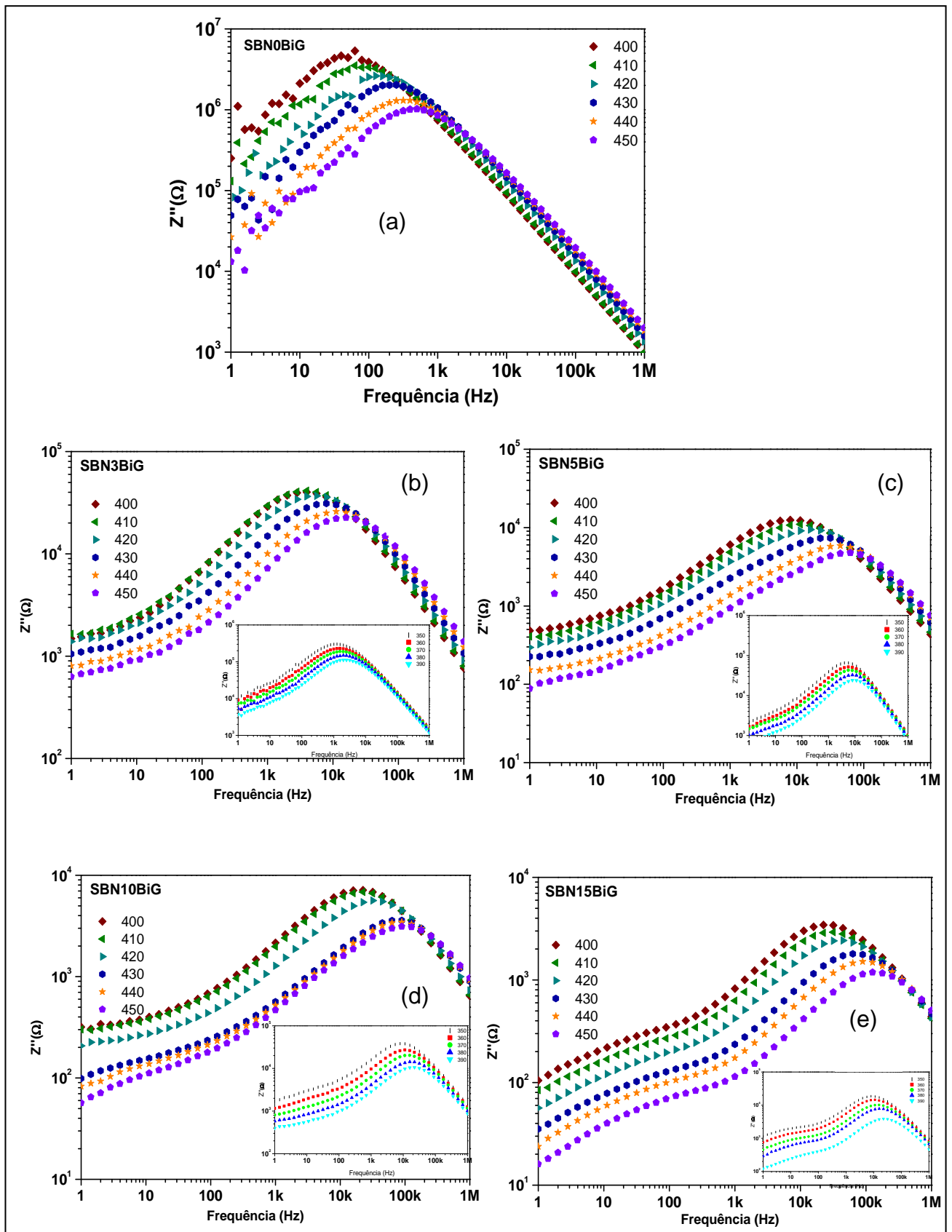
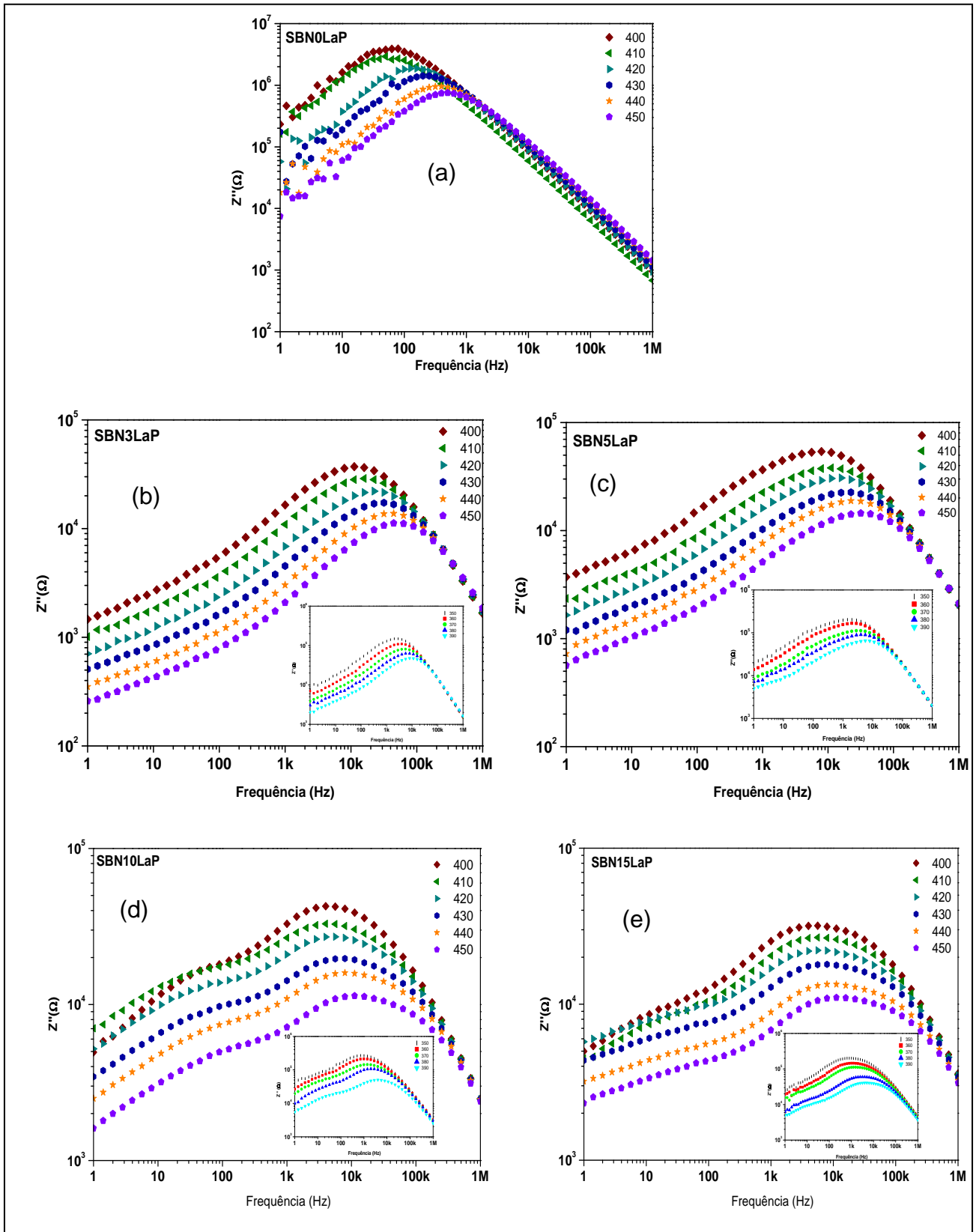
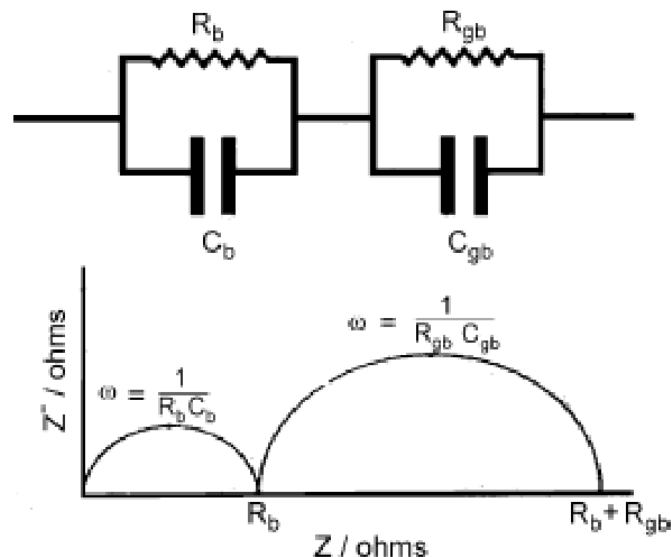


Figura 5.31 Impedância imaginária (Z'') em função da frequência em diferentes temperaturas para as amostras (a) SBN0LaP, (b) SBN3LaP, (c) SBN5LaP, (d) SBN10LaP, e, (e) SBN15LaP



Estudou-se o diagrama de Nyquist para a cerâmica SBN em várias temperaturas. Pode-se verificar a influência dos efeitos dos grãos e contornos de grão nas propriedades dielétricas do material. Esse fato resulta na presença de dois semicírculos separados no gráfico de $Z' \times Z''$, onde o primeiro representa o efeito dos grãos em altas frequências, e o segundo os contornos de grão em baixas frequências, como visto na Figura 5.32. Este tipo de comportamento elétrico pode ser explicado através do circuito equivalente RC (Resistência e Capacitância), que é a combinação paralela de circuitos RC conectados em série (MACDONALD. 1987).

Figura 5.32 Circuito equivalente RC



Fonte: MacDonald, 1987.

Estes semicírculos iniciam-se a partir da origem, indicando que não há resistência em série (R_s) ligada ao circuito equivalente RC.

As Figuras 5.33 (a-e) e 5.34 (a-e) apresentam os gráficos de impedância complexo (parte real da impedância Z' versus a parte imaginária Z'') nas temperaturas de 350 a 450°C para o SBN dopados com óxido de bismuto e óxido de lantânio respectivamente. As amostras apresentaram apenas um semicírculo, mais com o aumento da temperatura as curvas se tornaram mais definidas. Com a adição crescente dos óxidos de bismuto e lantânio percebe-se o início de formação de um segundo semicírculo. Os semicírculos indicam que as propriedades dielétricas da

amostra estão relacionadas com as contribuições da condutividade, do grão e contorno do grão implícitos na curva de impedância. Como a temperatura aumenta, o ponto que intercepta o eixo real (Z') muda no sentido da origem, indicando a diminuição na resistividade elétrica e aumento na condutividade elétrica das amostras.

A transformação dos arcos a temperaturas baixas em “quasi” semicírculos a temperaturas mais altas indica a ocorrência de um único processo de relaxamento caracterizado por uma distribuição do tempo de relaxação com o tempo de relaxação médio para cada temperatura. O prefixo “quasi” reflete o início de uma relaxação ideal de Debye. A impedância complexa consiste em um arco simples quasi semicircular que é gradualmente resolvido com o aumento da temperatura. Isto mostra que os processos de relaxação macroscópicos são devidos aos mecanismos de condução e polarização microscópicos que ocorrem no interior do grão, enquanto que as contribuições dos contornos de grão são negligenciadas, ou seja, a difusão de espécies iônicas através dos contornos de grão pode ser descartada (ROUT, 2010).

Figura 5.33 Impedância complexo (parte real da impedância Z' versus a parte imaginária Z'') nas temperaturas de 350 a 450°C para as amostras (a) SBN0BiG, (b) SBN3BiG, (c) SBN5BiG, (d) SBN10BiG, e, (e) SBN15BiG

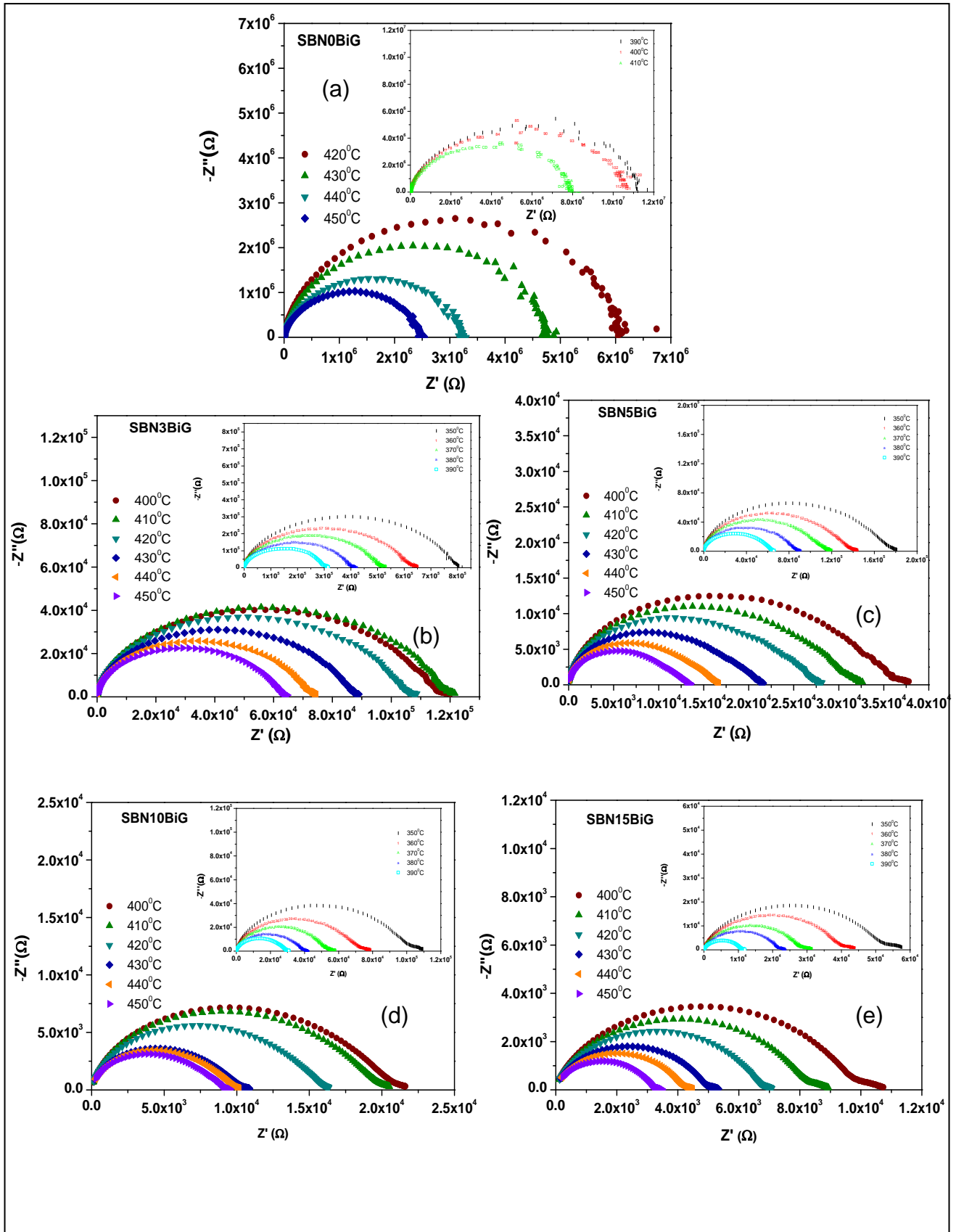
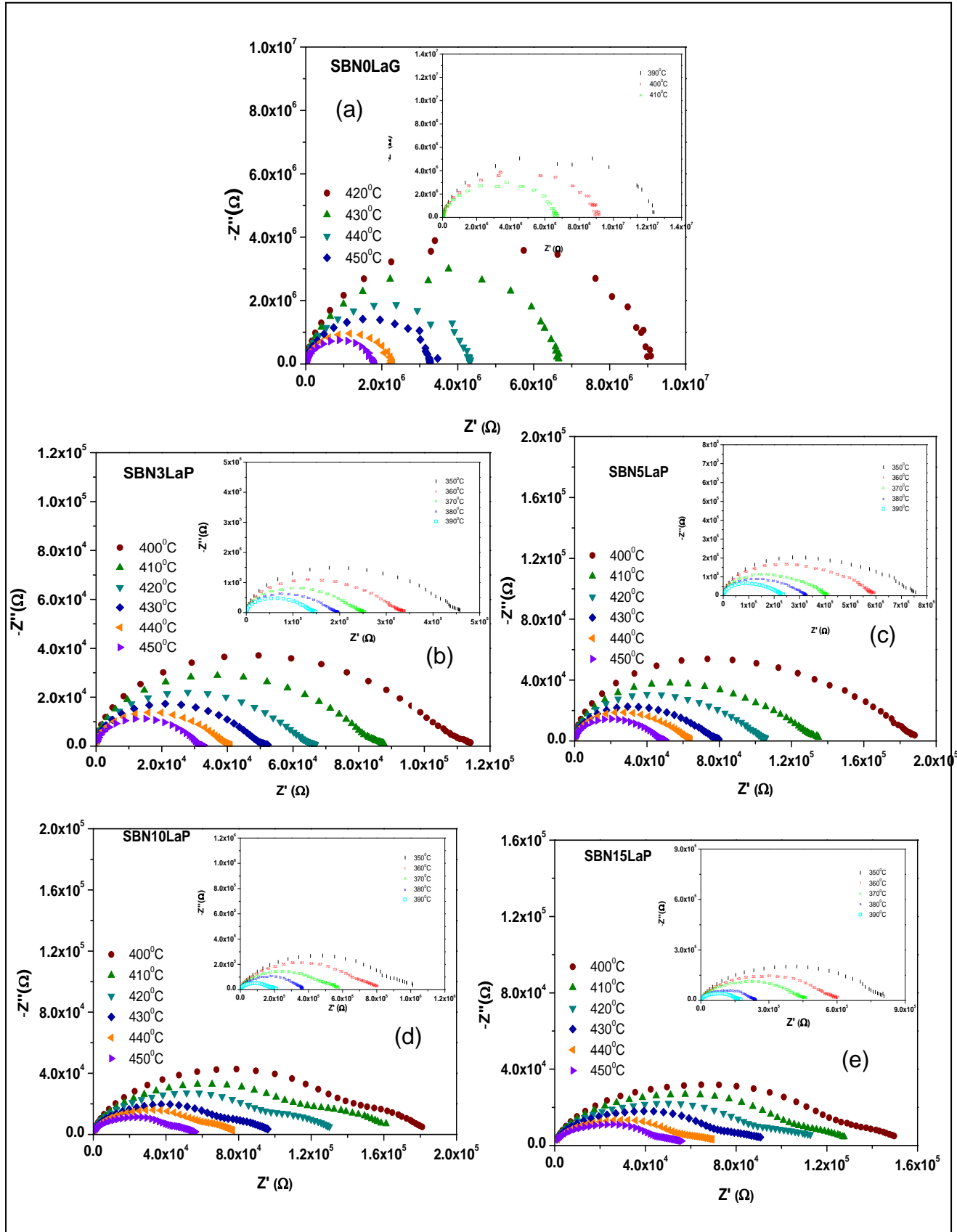


Figura 5.34 Impedância complexo (parte real da impedância Z' versus a parte imaginária Z'') nas temperaturas de 350 a 450°C para as amostras (a) SBN0LaP, (b) SBN3LaP, (c) SBN5LaP, (d) SBN10LaP, e, (e) SBN15LaP



5.5 Histerese Elétrica

Visando avaliar os efeitos da composição sobre as propriedades ferroelétricas das cerâmicas SBN, histereses ferroelétricas foram analisadas e são apresentados diversos ciclos nas Figuras 5.35 e 5.36, em diversas frequências.

A diminuição na polarização remanente pode ser atribuída à discreta diminuição do tamanho de grãos nas respectivas cerâmicas. Em materiais cerâmicos ferroelétricos, acredita-se que o efeito entre os contornos dos grãos dificulta a reorientação e a mobilidade dos domínios. Assim, quando o tamanho do grão diminui esse efeito aumenta, pois aumentam também as fronteiras ao longo do volume da cerâmica, comportamento observado por Chen *et al.*, (1996) e Randall *et al.*, (1998). É razoável atribuir essa queda no processo de polarização ao aumento dos contornos de grãos, os quais dificultam o processo de reorientação dos domínios vizinhos.

O valor de P_r esperado para cerâmicas de SBN adicionadas com Bi^{3+} , é de redução da polarização remanente devido à diminuição da temperatura de Curie. De uma maneira geral, o campo coercitivo (E_c) reduziu com o aumento das concentrações de Bi^{3+} e de La^{3+} , como pode ser visto nas Tabelas 5.11 e 5.12, com algumas exceções, como as amostras SBN10BiG e SBN0LaP, que apresentaram um ligeiro aumento no valor de P_r nas frequências de 3 Hz para o bismuto, e em 1, 5 e 10 Hz para o lantânio, provavelmente resultante de uma pequena distorção nos octaedros NbO_6 , fato também observado por Huang *et al.*, 2005.

Figura 5.35 Caracterização ferroelétrica para a cerâmica SBN. (a) SBN0BiG, (b) SBN3BiG, (c) SBN5BiG, (d) SBN10BiG e (e) SBN15BiG

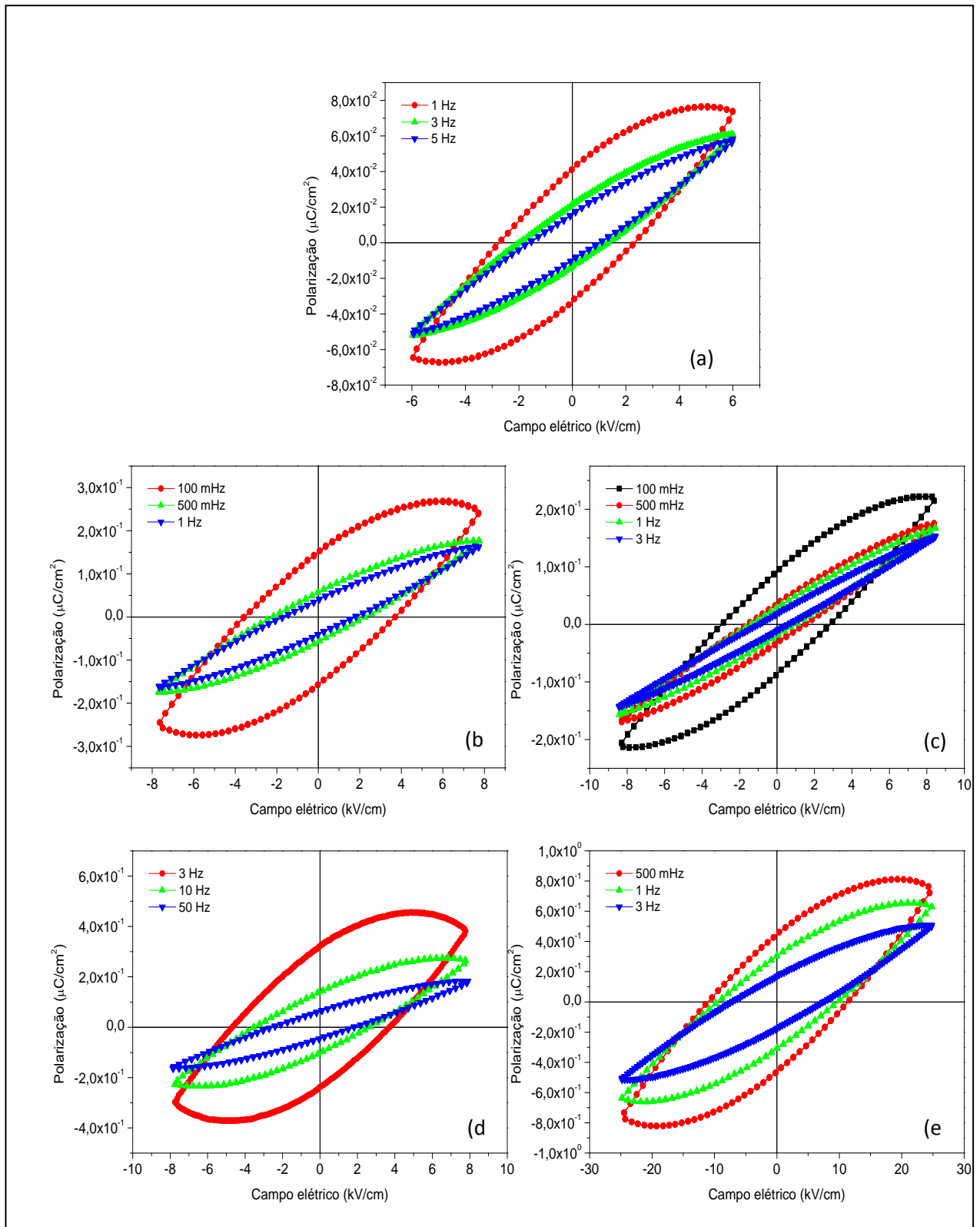


Figura 5.36 Caracterização ferroelétrica para a cerâmica SBN. (a) SBN0LaP, (b) SBN3LaP, (c) SBN5LaP, (d) SBN10LaP e (e) SBN15LaP

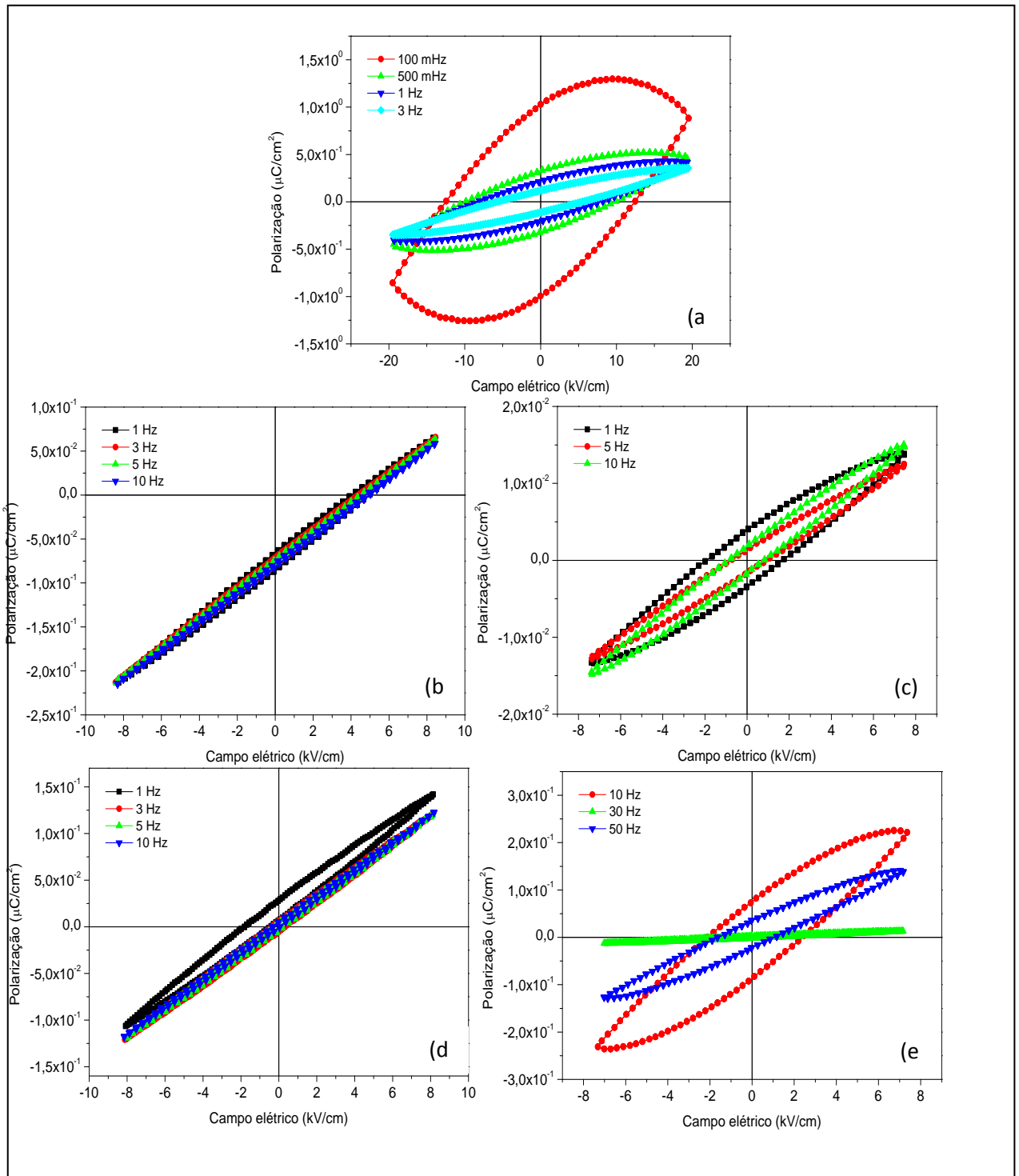


Tabela 5.12 Parâmetros ferroelétricos para a cerâmica SBN nas frequências de 3 Hz, 5 Hz e 10 Hz

	3 Hz			5 Hz			10 Hz		
	Pr ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	Ec (KV/cm)	Ps ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	Pr ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	Ec (KV/cm)	Ps ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	Pr ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	Ec (KV/cm)	Ps ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)
SBN0BiG	0,023	1,485	0,061	0,017	1,107	0,058	-	-	-
SBN3BiG	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SBN5BiG	0,021	0,978	0,152	-	-	-	-	-	-
SBN10BiG	0,338	3,740	0,382	-	-	-	0,145	2,696	0,264
SBN15BiG	0,187	8,499	0,508	-	-	-	-	-	-
SBN0LaP	0,124	6,132	0,347	-	-	-	-	-	-
SBN3LaP	-	4,872	0,066	-	4,920	0,063	-	5,033	0,059
SBN5LaP	-	-	-	0,002	1,075	0,012	0,002	0,831	0,015
SBN10LaP	0,007	0,507	0,121	0,008	0,491	0,120	0,010	0,358	0,123
SBN15LaP	-	-	-	-	-	-	0,083	2,488	0,222

A polarização remanente aumenta com o aumento do tamanho do grão. Como pode ser observado nas Tabelas 5.11 e 5.12 há um aumento de P_r na frequência de 3 Hz na amostra SBN10BiG, e nas frequências de 5 e 10 Hz na amostra SBN0LaP.

Sabe-se que existe uma dependência entre polarização e tamanho de grão, contudo as variações observadas entre os tamanhos de grãos conferidas as adições, muitas vezes não são suficientes para induzir mudanças na polarização, fato relatado por Mitoseriu *et al.*, (1996).

Então, as diferenças na P_r observadas entre as amostras além de terem relação com a concentração, também sofrem interferências com a distribuição de defeitos no corpo cerâmico sinterizado. A sinterização em temperaturas elevadas, como realizado para as amostras de SBNLa, sugere um aparecimento de vacâncias de oxigênio, e, o aumento da condutividade facilitaria a polarização por cargas espaciais, provocando o aumento da polarização remanente, resultado semelhante foi encontrado por Nagata *et al* em (2001) em seu estudo com cerâmicas $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ferroelétricas. Devemos ainda levar em consideração que as vacâncias de oxigênio têm baixa mobilidade à temperatura ambiente. E, considerando a anisotropia do material, a diferença observada nos valores de polarização poderia ser devida a pequenas diferenças na superfície das amostras sinterizadas.

Pode-se verificar na Figura 5.36, que quando a dopagem é feita com La^{3+} , somente pequenas curvas de histerese são observadas, comportamento similar foi observado por Kholkin (2001), em seu estudo sobre as propriedades ferroelétricas da cerâmica $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$, pois em temperaturas abaixo da T_c não foram observadas histereses ferroelétricas. Além da diminuição da polarização remanente com aumento do teor de La^{3+} , o campo coercitivo também diminuiu, fenômeno decorrido de uma menor distorção do octaedro NbO_6 quando comparado com o SBN.

Os íons de Bi^{3+} nas camadas de bismuto podem ser substituídos por íons de La^{3+} . A transição de um ferroelétrico normal para um ferroelétrico tipo relaxor é induzido por dopagem com íons La^{3+} em camadas de bismuto. A substituição com íons La^{3+} resulta num decréscimo no campo coercitivo e na polarização remanente. A conclusão do comportamento relaxor em SBNLa dar uma melhor compreensão da natureza do relaxamento em perovisquitas com camadas de bismuto,

comportamento similar foi encontrado por Huang *et al.* (2005), em seu estudo com dopagens com íons Praseodímio, que apresenta raio atômico próximo ao Lantânio e mesma estrutura cristalina, a hexagonal.

A Tabela 5.11 apresenta um resumo dos parâmetros ferroelétricos para a cerâmica SBN nas frequências de 100 mHz, 500 mHz e 1 Hz, e na Tabela 5.12 mostra os mesmos parâmetros foram obtidos nas frequências de 3 Hz, 5 Hz e 10 Hz. Estudos relatam que o valor da polarização remanente (P_r) medidas pela técnica do circuito Sawyer-Tower, usualmente dependem da frequência e voltagem aplicada, sendo que altas precisões são encontradas em baixas frequências (0,1 Hz ou menos) (IEEE standard definitions of terms associated with ferroelectric and related Materials, 2003).

Definiu-se o grau de orientação preferencial ao eixo-c, e calculou-se $P_c = \sum I(hkl)$, juntamente com a polarização remanente obtida para a cerâmica SBN, que são mostrados na Figura 5.37. Verificou-se que a P_r do SBNBiG primeiramente diminui com o aumento do teor de Bismuto, chegando a um mínimo em SBN5BiG, que logo aumenta com o aumento na concentração de Bi^{3+} , SBN15Bi. Efeito contrário é observado para o La^{3+} . Pode-se observar na Figura 5.38, que a diminuição de P_c com o aumento da concentração de íons La^{3+} aumentou os valores da polarização remanente (P_r), chegando a um valor máximo em SBN15LaP. Uma vez que a polarização P é ao longo do eixo-a no SBN, o aumento na P_r não pode ser simplesmente atribuído ao efeito da orientação.

Figura 5.37 Grau de orientação do eixo-c, (P_c) e polarização remanente (P_r) em uma função da concentração de Bi_2O_3

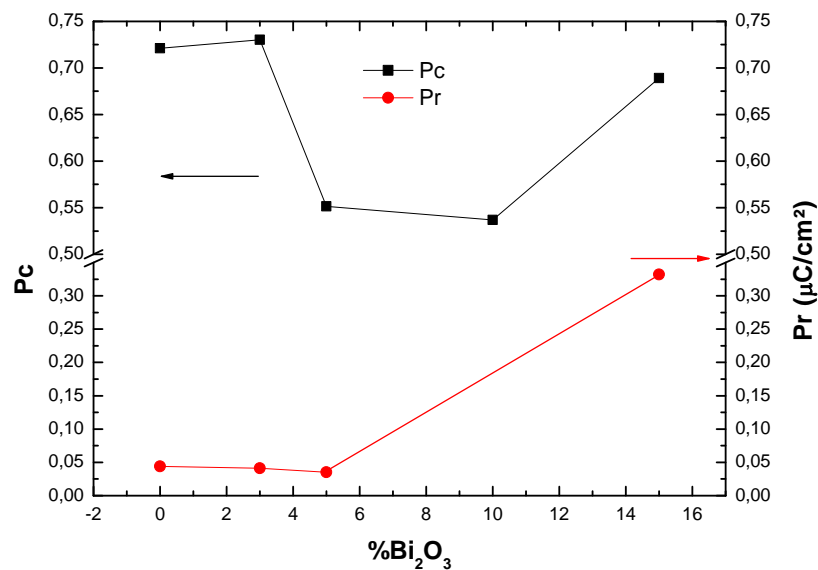
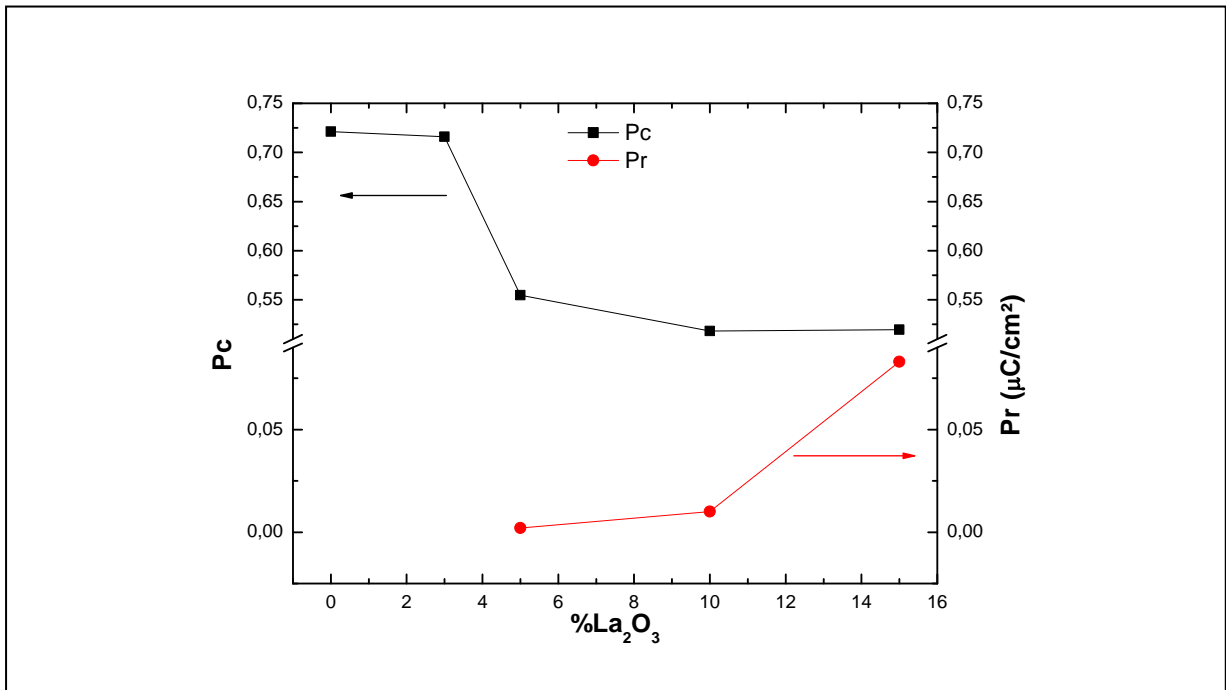


Figura 5.38 Grau de orientação do eixo-c, (P_c) e polarização remanente (P_r) como uma função da concentração de La_2O_3



Para cerâmicas adicionadas com íons de Bismuto é esperado um aumento nos valores de polarização, comparados com materiais adicionados com íons de lantânio, apesar de terem a mesma valência. Esse efeito é evidenciado na Temperatura de Curie. Para dopagens com Bi^{3+} a T_c diminuiu, mas aumentou significativamente com os íons La^{3+} . Este resultado sugere que a valência do íon adicionado não é um fator importante para a ferroeletricidade do SBN, tendo em vista que os orbitais d do cátion Bi^{3+} e La^{3+} estão totalmente preenchidos. Pode-se observar na Figura 5.39 que T_c diminuiu com o aumento da concentração de Bi^{3+} e na Figura 5.40 quando começamos a adicionar La^{3+} até em 3% não foi possível visualizar a T_c , pois esses dados foram obtidos até a temperatura de 450°C . De acordo com a literatura a T_c com dopagens com La^{3+} é encontrada próximo a 480°C . A temperatura de Curie varia com a fase cristalina; amostras com estrutura romboédrica possuem temperatura Curie menores que amostras com estrutura tetragonal (OLIVEIRA, 1998).

Figura 5.39 Curvas de constante dielétrica x temperatura para as amostras de SBNBiG

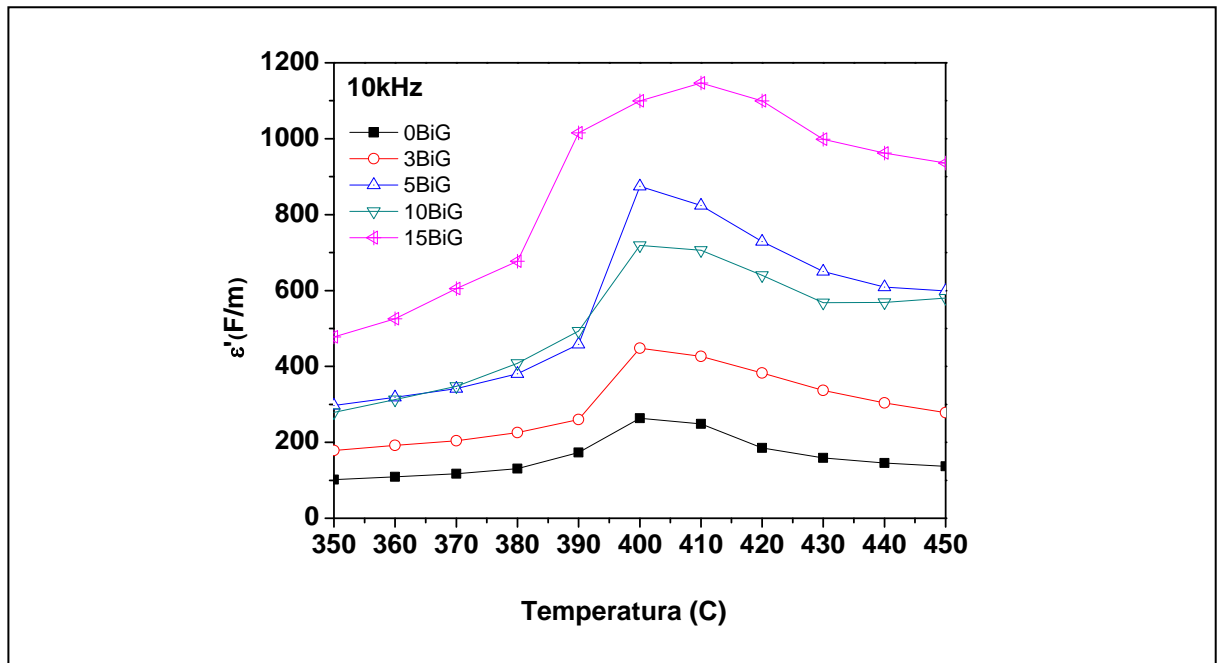
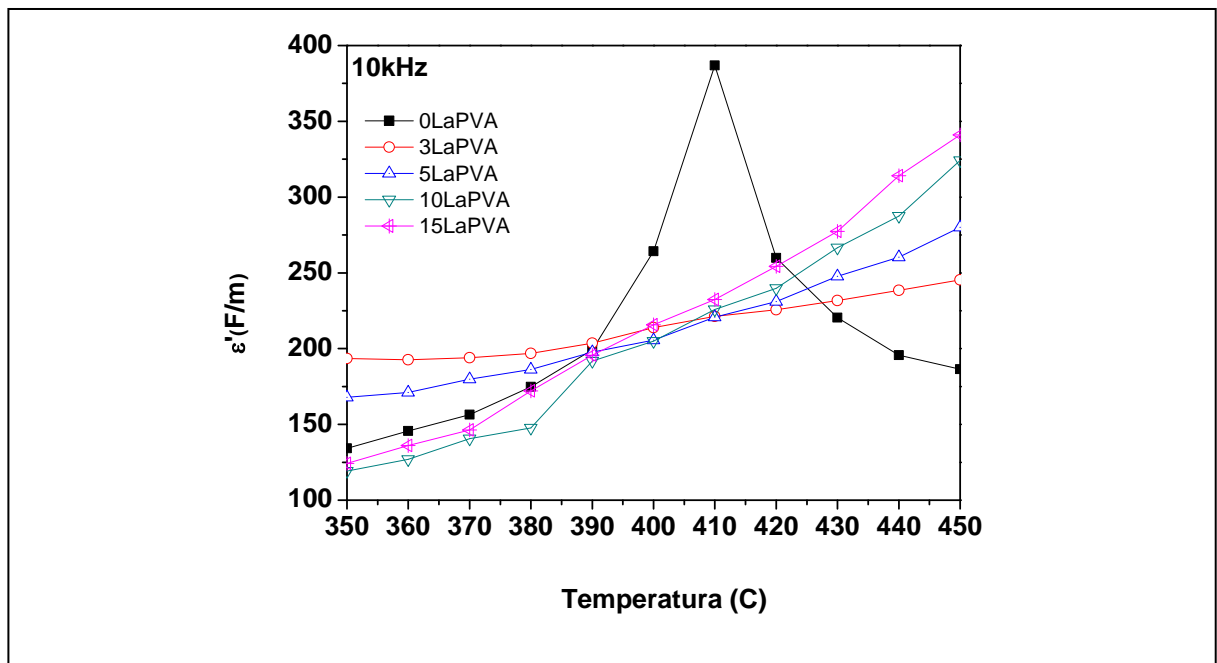


Figura 5.40 Curvas de constante dielétrica x temperatura para as amostras de SBNLaP



A temperatura de transição ferroelétrica ($T_c \approx 400^\circ \text{C}$) do SBN é um pouco inferior ao valor relatado na literatura devido à composição não estequiométrica das nossas cerâmicas de SBN, já que o processo de sinterização em elevadas temperaturas reduz a quantidade de Bi_2O_3 . Dessa forma, muitos autores utilizam o

excesso de Bi_2O_3 em cerca de 3,5-4,5% em peso para compensar essas perdas. (EZHILVALAVAN, 2002), (LIU, 2007). Fato também relatado por Dhak *et al*, (2007) que sintetizou o SBN deficiente em bismuto, devido a volatilidade do Bi_2O_3 no processo de sinterização a 1000°C , em comparação com cerâmica SBN sintetizada por via química, que utiliza temperaturas de sinterização mais baixas.

5.6 Medidas em Micro-ondas

As amostras estudadas em micro-ondas, utilizando a técnica Hakki-Coleman obedeceram à relação de dimensões D (diâmetro):h (altura) de 2:1 tornando possível a identificação do modo TE_{011} de interesse no presente trabalho. A Tabela 5.13 sumariza os valores obtidos para permissividade dielétrica (ϵ'_r) e tangente de perdas dielétricas ($\tan\delta$) em suas respectivas frequências de ressonância (f_r).

Tabela 5.13 Valores de altura (h), diâmetro (D), D:h, f_r , ϵ'_r e $\tan \delta$ em microondas.

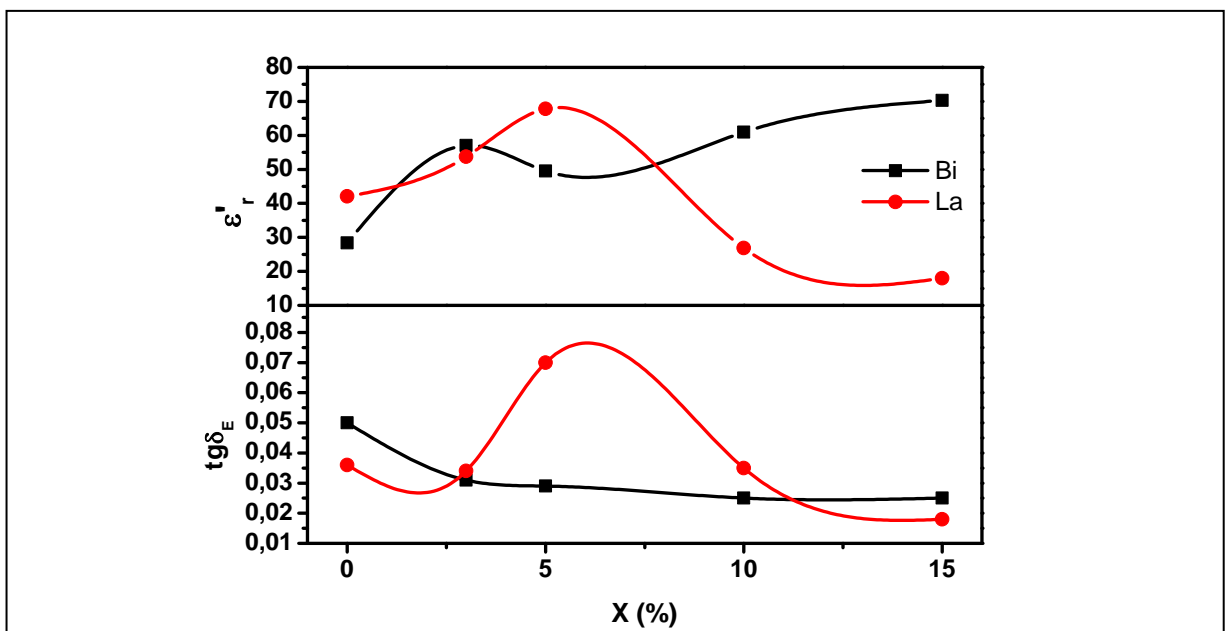
Sample	h (mm)	D (mm)	D:h	f_r (GHz)	ϵ'_r	Tg δ
SBN0BiG	8,959	17,290	1,93	4,393	28,335	0,050
SBN3BiG	7,769	15,268	1,97	3,591	57,017	0,031
SBN5BiG	7,987	15,602	1,95	3,756	49,552	0,029
SBN10BiG	8,124	16,151	1,99	3,306	60,927	0,025
SBN15BiG	7,121	15,037	2,11	3,425	70,325	0,025
SBN0LaP	8,456	17,105	2,02	3,792	42,099	0,036
SBN3LaP	7,844	15,600	1,99	3,645	53,728	0,034
SBN5LaP	7,354	14,675	2,00	3,457	67,809	0,070
SBN10LaP	7,690	17,286	2,25	5,001	26,885	0,035
SBN15LaP	8,697	17,628	2,03	5,625	17,976	0,018

A variação da permissividade dielétrica (ϵ'_r) e a tangente de perda dielétrica ($\tan \delta$) para as amostras de SBN adicionadas com Bi_2O_3 e La_2O_3 em função da frequência relacionadas na Tabela 5.13, estão representadas graficamente na Figura 5.41. Amostras adicionadas com Bi_2O_3 apresentaram uma permissividade dielétrica mais elevada do que as amostras adicionadas com La_2O_3 .

A amostra SBN15BiG, destaca-se com uma permissividade dielétrica de 70,325, que foi o maior valor encontrado. Para a mesma amostra SGN15BiG, encontramos o maior valor de ϵ'_r , e, as menores perdas dielétricas (0,025) na frequência de ressonância de 3,425 GHz. O mesmo comportamento é observado para todas as frequências estudadas, ou seja, com o aumento da adição de Bi_2O_3 houve o aumento da permissividade dielétrica (ϵ'_r). Como se pode observar, os valores de permissividade dielétrica se dão na faixa de 28-70 e as perdas dielétricas são da ordem de 10^{-2} , tornando esse material um provável candidato para utilização como um componente de micro-ondas. Para amostras contendo La_2O_3 , observou-se um aumento na ϵ'_r para a adição de 5% La_2O_3 , e uma diminuição considerável deste valor, atingindo seu menor valor na amostra SBN15LaP (17,976) na frequência de ressonância de 5,63 GHz.

Esses resultados mostram que o SBN apresenta baixas perdas dielétricas, aliadas a altos valores de permissividade dielétrica, tornando-se potencialmente passível de miniaturização e aplicável na fabricação de antenas ressoadoras dielétricas em frequência de 3,3 a 5,6 GHz.

Figura 5.41 (a) Permissividade dielétrica (ϵ'_r) e (b) Perda dielétrica ($\tan\delta_E$), em diferentes adições de Bi_2O_3 ou La_2O_3 , em frequências de micro-ondas a temperatura ambiente



6 CONCLUSÕES

A síntese do material cerâmico $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ realizada pelo método cerâmico convencional, que comprovou ser uma técnica eficiente e satisfatória pela facilidade de execução e resultados obtidos. Os parâmetros utilizados, como o tempo de moagem, temperatura e tempo de calcinação foram adequados para a formação do material desejado, e possibilitaram a obtenção de material com propriedades elétricas apropriadas para serem aplicados em dispositivos de micro-ondas;

A caracterização pelo método Rietveld foi um fator decisivo para a identificação da estrutura do material, e, os refinamentos foram satisfatórios, já que os valores de R_{WP} obtidos no refinamento ficaram na faixa entre 16 e 22 %, atingindo um limite aceitável para os dados das difrações experimentais de acordo com a literatura;

Os valores obtidos da permissividade dielétrica e tangente de perda dielétrica apresentam-se satisfatórios para uso em dispositivos eletrônicos na faixa de rádio frequência. Para frequência de 1 kHz, o maior valor de permissividade dielétrica - ϵ_r' foi obtido para a amostra SBN10BiP (120,99) e SBN5BiP (116,93 e 115,54) nas frequências de 100 kHz e 1 MHz. Para a série de glicerina, os maiores valores de permissividade dielétrica nas frequências de 1 kHz, 100 kHz e 1 MHz foi a amostra SBN5BiG (115,87; 111,17 e 109,91, respectivamente), resultados próximos aos resultados encontrados para a série com PVA. O menor fator de dissipação foi alcançado nas frequências de 1 kHz, 100 kHz e 1 MHz para a amostra SBN3BiG (0,0082; 0,0069 e 0,0067, respectivamente). Com a relevância do conjunto desses resultados, optou-se realizar o estudo com a variação de temperatura com as amostras utilizando a Glicerina como ligante. Para frequências de 1 kHz, 100 kHz e 1 MHz, o maior valor de ϵ_r' foi obtido para a amostra SBN5LaP (125,76; 121,40 e 118,72, respectivamente) e SBN5LaG (105,28; 101,60 e 99,46, respectivamente). O menor fator de dissipação foi alcançado as amostras SBN10LaG (0,0045 a 1kHz) e SBN15LaG (0,0023 e 0,0031 a 100kHz e 1MHz, respectivamente). Na série de PVA com as amostras SBN3LaP (0,0068 na frequência de 1 kHz) e SBN15LaP (0,0051 e 0,0057, nas frequências de 100 kHz e 1 MHz, respectivamente). Estes dados

reforçam a decisão de prosseguir o estudo com variação de temperatura para as amostras com o PVA como ligante;

Através coeficiente de variação da capacitância com a temperatura (TCC) observou-se que quanto menor as frequências, mais susceptíveis às mudanças de temperatura ficam as capacitâncias das amostras estudadas. O menor valor encontrado foi de $-9,46 \times 10^{-3}$ ppm/°C para a amostra SBN0LaP, na frequência de 10Hz, o que caracteriza uma boa estabilidade da capacitância diante de uma variação de temperatura de 30°C a 100°C. Nas frequências estudadas, as amostras apresentaram valores de TCC próximos de zero, comportamento ideal que indica a redução dos efeitos das variações de temperatura ambiental;

Os baixos valores de energia de ativação obtidos sugere a existência de um mecanismo de relaxação (um processo condutor). A temperatura de transição ferroelétrica ($T_c \approx 400^\circ \text{C}$) do SBN foi determinada através do gráfico de constante dielétrica versus temperatura, e foi um pouco inferior ao valor relatado na literatura, devido à composição não estequiométrica das nossas cerâmicas de SBN, já que o processo de sinterização em elevadas temperaturas reduz a quantidade de Bi_2O_3 ;

Os resultados de ϵ'_r e $\tan \delta$ obtido na frequência de micro-ondas, indicam que a amostras SBN15BiG é um provável candidato para utilização como um componente e micro-ondas. E que as amostras dopadas com La_2O_3 é um material cerâmico potencialmente passivo de miniaturização e que pode ser aplicado na fabricação de antenas ressoadoras dielétricas na faixa de frequência de 3,3 a 5,63 GHz.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Preparar compósitos com $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ (SBN) um material dielétrico, para possível aplicação como antenas ressoadoras;

Realizar um estudo com a variação de temperatura em temperaturas mais elevadas, tendo em vista que a temperatura de transição ferroelétrica do SBN ocorre em $T_c \approx 400^\circ \text{C}$;

Dopar a liga obtida com materiais que possuam coeficientes térmicos negativos, para se obter um coeficiente próximo de zero, e assim evitar a variação da frequência ressonante com a temperatura.

8 REFERÊNCIAS

AHN, C. H.; RABE, K. M.; TRISCONE, J. M. Ferroelectricity at the nanoscale: local polarization in oxide thin films and heterostructures. **Science**, London, v.303, p. 488, 2004.

ARAUJO, C.A.P, CUCHLARO, J.D., McMILLAN, L.D., SCOTT, M.C., SCOTT, J.F.. Fatigue-free ferroelectric capacitors with platinum electrodes. **Nature**, 374, p.627-629, 1995.

ARAUJO, R. M. **Simulação computacional estática de defeitos gerados por metais substitucionais no CaCO_3** . Dissertação (Mestrado em Física). Universidade Federal de Sergipe, 2004.

ATKINS, P. e JONES, L.. Princípios de Química: Questionando a vida moderna e o meio ambiente. 1ªed. Porto Alegre: Bookman 911p; 2001.

AURIVILLIUS, B., Mixed Bi oxides with layer lattices. I. Structure of $\text{CaCb}_2\text{B}'_2\text{O}_9$ **Ark Kemi**, 463, 1949.

AURIVILLIUS, B. and FANG, P.H.. Ferroelectricity in the compound $\text{Ba}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ **Phys. Rev.**, 126(3): 893, 1962.

BARSOUM, M. W., **Fundamentals of Ceramics**, IOP Publishing Ltd, 2003.

BEHERA, B., ARAUJO, E.B., JUNIOR, A.F.. Structural and dielectric properties of relaxor $\text{Sr}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ceramic. **Advances in Applied Ceramics**, v.109, 2010.

BORBA, C. D. G., RODRIGUES NETO, J. B., OLIVEIRA, A, P. N., ECHUDE, E. C. F., ALARCÓN, O. E.. Estudo de Matérias Primas Fundentes. **Cerâmica Industrial**, 01 (02) Maio/Junho, 1996.

BLEICHER, L., SASAKI, J. M., PAIVA-SANTOS, C. O.. Development of a graphical interface for the Rietveld refinement program DBWS. **J. Appl. Cryst.**, v.33, p. 1189, 2000.

BUCHANAN, R.C.. Ceramic Material for Electronics: processing, properties and applications. 2ªed.rev.expand. United States of American: Marcel Dekker INC., 532p. 1991.

- CALLISTER, W.D.. *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*, 5ªed., LTC Editora, 2002.
- CHEN, H. D., UDAYAKUMAR, K. R., GASKEY, C. J., CROSS, L. E., BERNSTEIN, J. J., NILES, L. C. Fabrication and electrical properties of lead Zirconate titanate thick films. **Journal of the American Ceramic Society**, Westerville, v.79, p.2189-2192, 1996.
- CHEN, X.B., ZHANG, G.Y., MAO, Y.H., HOU, Y.B., FENG, Y., HAO, Z., Research on the up-conversion luminescence of Tm^{3+} ion in crystal and amorphous pentaphosphate materials. **Journal of Luminescence**, v.69, p. 151 – 160, 1996.
- CHERNAYA, T.S., MAKSIMOV, B. A. , VERIN, I. A., IVLEVA, L. I., SIMONOV, V. I.. Atomic Structure of $Sr_{0.75}Ba_{0.25}Nb_2O_6$ Single Crystal and Composition–Structure–Property Relation in $(Sr,Ba)Nb_2O_6$ Solid Solutions. **Cryst. Rep.**, 43, 6, 1998.
- CHIANG, Y.; BIRNIE, P.; KINGERY, W.D. **Physical ceramics: principles for ceramic science and engineering**. New York: John Wiley & Sons,1997.
- COSTA, R. C. S. **Estudo experimental e numérico de uma antena ressoadora dielétrica baseada em $CaTi_{1-x}(Nb_{2/3}Li_{1/3})_xO_{3-\delta}$ (CNLTO) e $CaTi_{1-x}(Nb_{1/2}Ln_{1/2})_xO_3$ (Ln = Bi (CNBTO) e Fe (CNFTO)) para aplicações em Bluetooth**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Teleinformática). Universidade Federal do Ceará, 2007.
- COURTNEY, W. E. Analysis and Evaluation of a Method of Measuring the Complex Permittivity and Permeability of Microwave Insulators, *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, vol.MTT-18, n° 8, 1970.
- DHAK, D., DHAK, P., PRAMANIK, P., Influence of substitution on dielectric and impedance spectroscopy of $Sr_{1-x}Bi_{2+y}Nb_2O_9$ ferroelectric ceramics synthesized by chemical route. **Applied Surface Science**, v.254, p.3078–3092, 2008.
- DORF, R.C.. *Electronics, Power Electronics, Optoelectronics. Microwaves, Electromagnetics, and Radar*. The Electrical Engineering Handbook, 3ª ed., 2006.
- DOVE, D.B., HENCH. L.L. *Principles of Electronic Ceramics Part A*, London,v.495, p. 125, 495, 1971.

DURAN-MARTIN, P., JIMENEZ, B., MILLAN, P., CASTRO, A., Preparation, structural characterization and ferroelectric properties of compensated Te-doped $n=2$ Aurivillius oxides ceramics. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 61, p.1423–1431, 2000.

DURBIN, J., WATSON, G. S.. Testing for serial correlation in least squares regression III. **Biometrika**. v.58, p. 1-19, 1971.

DUTTA, A., SINHA, T.P., SHANNIGRAHI, S.. Dielectric relaxation and electronic structure of $\text{Ca}(\text{Fe}_{1/2}\text{Sb}_{1/2})\text{O}_3$. **Phys. Rev. B**. v. 76, 2007.

EZHILVALAVAN, S., XUE, J.M., WANG, J.. Evidence of lower valence state of vanadium on the dielectric relaxation of ferroelectric $\text{SrBi}_2(\text{V}_{0.1}\text{Nb}_{0.9})_2\text{O}_9$. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v.35, p.2254-2259, 2002.

FECHINE, P. B. A. **Estudo das propriedades estruturais e elétricas das granadas ferrimagnéticas $\text{Gd}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ e suas aplicações em componentes de microondas**. Tese (Doutorado em Química Inorgânica). Universidade Federal do Ceará, 2008.

FREIRE, F. N. A., SANTOS, M. R. P., PEREIRA, F. M. M., SOHN, R. S. T. M., ALMEIDA, J. S., MEDEIROS, A. M. L., SANCHO, E. O., COSTA, M. M., SOMBRA, A. S. B.. Studies of the temperature coefficient of capacitance (TCC) of a new electroceramic composite: $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3(\text{PFN})-\text{Cr}_{0.75}\text{Fe}_{1.25}\text{O}_3(\text{CRFO})$. **Journal of Materials Science. Materials in Electronics**, v. 20, p. 149-156, 2009.

GERRERO, F., PORTEJES, J.J., AMORIN, H., FUNDORA, A., SIQUEIROS, J., HIRATA, G.. Sintering Characteristics of the LSBN Ceramics and Influence of the Lanthanum Content **J. Eur. Ceram. Soc.**, v.18, p.745, 1998.

GOEL, P., YADAV, K.L.. Effect of V+5 doping on Structural and Dielectric properties of $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ Synthesized at low Temperature. **Physica B**, v.60, p.245-251, 2006.

GONZÁLEZ, H.A.. **Preparation and properties of ferroelectric single crystals and ceramics of bismuth layered perovskites**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade de Aveiro, 2005.

GU, H., XUE, J. M., GAO, X., WANG, J.. Doping effects of BiFeO_3 in layered perovskite $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$. **Materials Chemistry and Physics**, v.75, p.105-109, 2002.

GUARANY, C. A. **Estudo de materiais ferroelétricos por espectroscopia no infravermelho**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2004.

GUARANY, C. A. **Estudo de transições de fases estruturais nos sistemas PZT e PMN-PT por espectroscopia no infravermelho e espectroscopia de impedância**, Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais), Universidade Estadual Paulista, 2009.

GUO, R., BHALLA, A. S., RANDALL, C. A., CROSS, L. E..J.. Microstructure-property relations in tungsten bronze lead barium niobate, $Pb_{1-x}Ba_xNb_2O_6$. Appl. Phys., **67**, **10**, 1990.

HAKKI, B. W., COLEMAN, P. D. IRE Transactions on Microwave Theory and Techniques, MTT-8, p. 402, 1960.

HERVOCHES, C.H., LIGHTFOOT, P., Cation Disorder in Three-Layer Aurivillius Phases: Structural Studies of $Bi_{2-x}Sr_{2+x}Ti_{1-x}Nb_{2+x}O_{12}$ ($0 < x < 0.8$) and $Bi_{4-x}La_xTi_3O_{12}$ ($x=1$ and 2). **Journal of Solid State Chemistry**. v. 153, p.66-73, 2000.

HUANG, S., FENG, C., CHEN, L., WEN, X.. Dielectric properties of $SrBi_{2-x}Pr_xNb_2O_9$ ceramics ($x=0, 0.04$ and 0.2). **Solid State Communications**, v. 133, p. 375–379, 2005.

IEEE standard definitions of terms associated with ferroelectric and related materials. IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics and frequency control. Piscataway, v.50, nº12, p.42, 2003.

IGNÁCIO, C. **Propriedades estruturais e microestruturais de filmes finos de PbTiO₃**. 62 f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, IlhaSolteira, 2003.

KAJFEZ, D., GUILLON, P. (Eds.). Dielectric Resonators. 2nd. Ed., Atlanta: Noble, 1998.

KINGERY, W.D., Introduction to Ceramics, John Wiley & Sons, New York, 1960.

KINGERY, W. D., BOWEN, H. K. and UHLMANN, D. R. Introduction to Ceramics, 2^a Ed., John Wiley & Sons (1976).

KITTEL, C. Introduction to solid state physics. 6.ed. New York: John Wiley, 646 p. 1986.

KOJIMA, S., SAITOH, I., YAMAMOTO, T.. IEEE Inter. Symp. Appl. Ferroelectron. (1998), 471.

KHOLKIN, A.L., AVDEEV, M., COSTA, M.E.V., BAPTISTA, J.L., DOROGOVTSSEV, S.N.. Dielectric relaxation in Ba-based layered perovskites, **Appl. Phys. Lett.**, v.79, p.662, 2001.

KONG, L.B., ZHU, W., TAN, O.K.. Direct formation of nano-sized PbTiO₃ powders by high-energy ball milling. **Ferroelectrics**, 230:281–6, 1999.

KONG, L.B., MA, J., ZHU, W., TAN, O.K.. Preparation and characterization of PLZT ceramics using high-energy ball milling. **J Alloys Comp**, 322:290–7, 2001.

KONG, L.B., MA, J., HUANG, H., ZHANG, R.F.. (1-x)PZN–xBT ceramics derived from mechanochemically synthesized powders. **Mater Res Bull**, 37:1085–92, 2002.

KUMAR, M. M., YADAV, K. L. J. The effect of Ti substitution on magnetoelectric coupling at room temperature in the BiFe_{1-x}Ti_xO₃ system. **Phys.: Condens. Matter** 18, 2006, p. L503.

JAFFE, B.; COOK, W.R.; JAFFE, H. **Piezoelectric ceramics**. New York: Academic Press, 1971.

JONA, F.; SHIRANE, G. **Ferroelectric crystals**. New York: Pergamon Press, 1962.

JONSCHER, A. K. Dielectric Relaxation in Solids. London: Chelsea Dielectric Press, 1983.

KAO, K.C.. Dielectric Phenomena in Solids - With Emphasis on Physical Concepts of Electronic Processes, Elsevier Academic Press, 2004.

LIDE, D.R.. TAYLOR and FRANCIS. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 89.ed (Internet version 2007). Boca Raton, FL. Disponível em: HBCPnetbase. Acesso em: 13 mar. 2010.

- LINES, M.E. GLASS, A.M. Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials. Oxford: Clarendon Press, 2001. 608.
- LIU, G.Z., WANG, C., GU, H.S., LU, H.B.. Raman scattering study of La-doped SrBi₂Nb₂O₉ ceramics, **J. Phys.**, D 40, 7817, 2007.
- LOLLI, L., NASSETTI, G., MARINO, L. F. B. A Preparação a Seco de Massas Cerâmicas, **Cerâmica Industrial**, 5 (2) Março/Abril, 2000.
- MACDONALD, J. R. Impedance Spectroscopy: emphasizing solid materials and systems. United States of America: John Wiley, 346 p., 1987.
- MATSUTMOTO, K.; YAMAGUCHI, K.; FUJI, T. Preparation of bismuth-substituted yttrium iron garnets powders by the citrate gel process. **Journal of Applied Physics**. v. 69, 5918-5920, 1991.
- MESQUITA, A.. **Síntese e Caracterização Estrutural e Dielétrica de Compostos Ferroelétricos Pb_{1-x}R_xZr_{0,40}Ti_{0,60}O₃ (R = La, Ba)**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade de São Paulo, 2011.
- MIGAHEH, M.D., ISHRA. M., FAHMY, T., BARAKAT, A., Electric modulus and AC conductivity studies in conducting PPy composite films at low temperature. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v.65, p.1121-1125, 2004.
- MITOSERIU, L., TURA, V. PAPUSOI, C., TICINSCHI, D., HARNAGEA, C.. Thermal dependences of the switching properties of barium titanate ceramics. **Materials Letters**, v. 29, p.25-29, 1996.
- MOULSON, A.J., HERBERT, J.M.. Electroceramics, Chapman and Hall, London, UK, 1990.
- NAGATA, H., TAKENAKA, T.. Additive effects on electrical properties of (Bi^{1/2}Na^{1/2})TiO₃ ferroelectric ceramics. **Journal of the European Ceramic Society.**, v.21, p. 1299-1302, 2001.
- NELIS, D., CALDERON-MORENO, J.M., POPOA, M. , VAN BAEL, M.K., MULLENS, J., VAN POUCKE, L.C., Formation and micro-Raman spectroscopic study of Aurivillius and fluorite-type SrBi₂Nb₂O₉ nanocrystallites obtained using an amorphous citrate route. **Journal of the European Ceramic Society.**, v.26, p.409-415, 2006.

OLIVEIRA, C. F. **Caracterização Estrutural e PZT dopadas com Nióbio**. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, 1998.

ORTEGA, N., KUMAR, A., BHATTACHARYA, P., MAJUMDER, S.B., KATIYAR, R.S.. Impedance spectroscopy of multiferroic $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ $\text{ÖCoFe}_2\text{O}_4$ layered thin films. **Phys. Rev. B**, v. 77, 2008.

PADILHA, A. F. **Propriedades Elétricas. In: Materiais de Engenharia: microestruturas e propriedades**. Capítulo 16, p. 271-288, Curitiba: Hemus S/A, 2000.

PARK, S.E., CHO, J.A., SONG, T.K., KIM, M.H., KIM, S.S., LEE, H.S., Ionic Doping Effects in $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ Ferroelectric Ceramics, **Journal of Electroceramics**, v.13, p.51-54, 2004.

PIRES JÚNIOR, G. F. M. **Estudo das propriedades dielétricas da hexaferrita $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ (Co_2Y) adicionadas com PbO E Bi_2O_3 para aplicação em dispositivos de RF e micro-ondas**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Teleinformática). Universidade Federal do Ceará, 2009.

RANDALL, C. A.; KIM, N.; KUCERA, J. P.; CAO, W.; SHROUT, T. R. Intrinsic and extrinsic size effects in fine-grained morphotropic-phase-boundary lead zirconate titanate ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, Westerville, v.81, p.677-688, 1998.

RAYMOND, O., FONT, R., ALMODOVAR, N.S., PORTELLES, J., SIQUEIROS, J.M. Siqueiros. Frequency-temperature response of ferroelectromagnetic $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ ceramics obtained by different precursors. Part I. Structural and thermo-electrical characterization. **J. Appl. Phys.** v. 97, 2005.

REIS, R.N. **Síntese e propriedades físicas de cerâmicas ferroelétricas de PMN-PT**. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais). Universidade Estadual Paulista, 2009.

RICHERSON, D.W., *Modern Ceramic Engineering – Properties, Processing, and Use in Design*, Taylor & Francis Group, New York, 2006.

RICOTE, J., PARDO, L., CASTRO, A., MILLÁN, P.. Study of the process of mechanochemical activation to obtain Aurivillius oxides with $n = 1$. **J Solid State Chem**, v.160, p.54–61, 2001.

ROBERTSON, J., CHEN, C.W., WARREM, W.L. and GUTLEBEN, C.C., Electronic structure of the ferroelectric layered perovskite SrBi₂Ta₂O₉. **Appl. Phys. Lett.** 69, p.1704, 1996.

ROUT, S.K. PARIDA, S., SINHA, E. BARHAI, P.K., KIM, I.W.. Frequency-temperature response of CaBi₄Ti₄O₁₅ ceramic prepared by softchemical route: Impedance and modulus spectroscopy characterization. **Current Applied Physics**, v. 10, p. 917-922, 2010.

SAKAMOTO, S., YAZAKI, T.. Anomalous electro-optic properties of ferroelectric strontium barium niobate and their device applications, **Appl. Phys. Lett.** v.22, 9 429, 1973.

SALMAZO, L. O., ALVES, W., NOBRE, M.A.L.. Materiais Dielétricos – Correlação: Propriedades e Defeitos. 173p., 2006.

SANTOS, M. R. P. **Síntese e estudo das propriedades dielétricas dos compostos cerâmicos [(Cr₃/8Fe₅/8)₂]₃-CRFO]_x-[CaTiO₃-CTO]_{1-x} e [BiFeO₃-BFO]_x-[CaTiO₃-CTO]_{1-x}**. Tese (Doutorado em Física). Universidade Federal do Ceará, 2009.

SCHERRER, P. Abgeschätzt aus den Linienbreiten des Beugungsdiagramms nach der Formel von Scherrer. **Nachr. Ges. Wiss. Göttingen**,. Kl. 2, 1918, p. 96–100.

SCHMIDT, W. **Materiais Elétricos: isolantes e magnéticos**, São Paulo: Editora Edgard Blücher. v. 2, 136 p., 1979.

SHANNON, R. D., Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. **Acta Crystallographica Section A.** v 32, p.751-767, 1976.

SHAW, N.J. Densification and coarsening during solid state sintering of ceramics- a review of the models. 3. Coarsening. **Powder Metallurgy International**, v.21, n. 6, p. 25-29, 1989.

SHRIVSTAVA, V., JHA, A.K., MENDIRATTA, R.G. Dielectric studies of La and Pb doped SrBi₂Nb₂O₉ ferroelectric ceramic. **Materials letters**, v.60, p.1459-1462, 2006.

SMITH, W. F. Princípios de Ciência e Engenharia dos Materiais, McGraw-Hill de Portugal (1998).

STRUKOV, B. A.; LEVANYUK, A. P. Ferroelectric phenomena in crystals: physical foundations. Berlin: Springer, 1998.

Software Courtney da Damaskos, Inc.

VON HIPPEL, A. Dielectric Materials and Applications. Boston: Artech House Publishers, 438 p. 1995.

WANG, D. H., GOH, W. C., NING, M., ONG, C. K. Effect of Ba doping on magnetic, ferroelectric, and magnetoelectric properties in multiferroic BiFeO₃ at room temperature. **Appl. Phys. Lett.** 88, 2006, p. 212907.

WU, Y., CAO, G.Z.. Influences of vanadium doping on ferroelectric properties of strontium bismuth niobates. **J. Mater. Sci. Lett.** 19 , p. 267, 2000.

YOUNG, R. A. The Rietveld Method. United States of American: Oxford University Press/IUCr. Oxford, 298p. 1996.

VOLANTI, D.P. , CAVALCANTE, L.S. , PARIS, E.C. , SIMÕES, A.Z. , KEYSON, D. , LONGO, V.M., DE FIGUEIREDO, A.T., LONGO, E. , VARELA, J.A., DE VICENTE, F.S., HERNANDES, A.C.. **Photoluminescent behavior of SrBi₂Nb₂O₉ powders explained by means of beta - Bi₂O₃ phase.** **Appl. Phys.Lett.**, 90 (2007).

ZANETTI, S.M.. **Preparação e Caracterização de Filmes Finos Ferroelétricos de SrBi₂Nb₂O₉ e SrBi₂Ta₂O₉ Obtidos por Método Químico.** Tese (Doutorado em Ciências). Universidade Federal de São Carlos, 2001.

9 PUBLICAÇÕES

9.1 Artigos publicados

1 - High dielectric permittivity of SrBi₂Nb₂O₉(SBN) added Bi₂O₃ and La₂O₃.

E.O. Sancho, P.M.O. Silva, G.F.M. Pires Júnior, H.O. Rodrigues, D.B. Freitas, A.S.B. Sombra.

Journal of Electroceramics (2012).

(Springer)

2- High dielectric permittivity in the microwave region of SrBi₂Nb₂O₉(SBN) added La₂O₃, PbO and Bi₂O₃, obtained by mechanical alloying.

M.J.S. Rocha, P.M.O. Silva, K.R.B. Theophilo, E.O. Sancho, P.V.L. Paula. M.A.S. Silva, S.B. Honorato, A.S.B. Sombra.

Physica Scripta 86 (2012) 025701 -025710 (IOP)

doi:10.1088/0031-8949/86/02/025701

(Royal Swedish Academy of Science)

3- Study of the dielectric and magnetic properties of Co₂Y, Y-type hexaferrite (Ba₂Co₂Fe₁₂O₂₂) added with PbO and Bi₂O₃ in the RF frequency range.

G.F.M. Pires Júnior, H.O. Rodrigues, J.S. Almeida, E.O. Sancho, J.C. Goes, M.M. Costa, J.C. Denardin, A.S.B. Sombra.

Journal of Alloys and Compounds 493, 326-334 (2010).

(Elsevier Science B.V.)

4- Study of the structural, dielectric and magnetic properties of Bi₂O₃ and PbO addition on BiFeO₃ ceramic matrix.

H.O. Rodrigues, G.F.M. Pires Júnior, J.S. Almeida, E.O. Sancho, A.C. Ferreira, M.A.S. Silva, A.S.B. Sombra.

Journal of Physics and Chemistry of Solids 71, 1329-1336 (2010).

(Elsevier Science B.V.)

5- Studies of the temperature coefficient of capacitance (TCC) of a new electroceramic composite: $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3(\text{PFN})\text{-Cr}_{0.75}\text{Fe}_{1.25}\text{O}_3(\text{CRFO})$.

F.N.A. Freire; M.R.P. Santos, F.M.M. Pereira, R.S.T.M. Sohn, J.S. Almeida, A.M.L. Medeiros, E.O. Sancho, M.M. Costa, A.S.B. Sombra.

Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 20(2), 149-156 (2009)

(Springer)

6- Electrical properties of the electroceramic composite in the microwave frequency range: $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3(\text{PFN})\text{-Cr}_{0.75}\text{Fe}_{1.25}\text{O}_3$ (CRFO).

M.R.P. Santos, F. N. A. Freire, R. S. T. M. Sohn, J. S. Almeida, E. O. Sancho, A. D. S. B. Costa, A. M. L. Medeiros, A. S. B. Sombra.

Physica Scripta 78(6) (2008) 065704-065709 (IOP-Institute of Physics)

(Royal Swedish Academy of Science)

9.2 Trabalhos apresentados em congressos

1 - Síntese e caracterização por difração de Raios X e espectroscopia de impedância da cerâmica ferroelétrica $\text{Ti}_{0.4}\text{Fe}_{0.3}\text{Nb}_{0.3}\text{O}_2$ (TFNO) com adições de Bi_2O_3

D.G. Sousa, A. J. M. Sales, J. C. Sales, E. O. Sancho, J. C. S. Carneiro, A. S. B. Sombra

Proc. do 56º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 03 a 06 de junho, Curitiba-PR (2012).

2- Síntese e refinamento da cerâmica ferroelétrica $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (BBT) utilizando o método rietveld

P. M. O. Silva, E. O. Sancho, A. J. M. Sales, J. C. S. Carneiro, J. C. Sales, A. S. B. Sombra

Proc. do 56º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 03 a 06 de junho, Curitiba-PR (2012).

3- Estudo de propriedades estruturais e elétricas da cerâmica $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ fabricada por moagem de alta energia

E. O. Sancho, D. B. Freitas, A. J. M. Sales, J. M. Silva Filho, J. C. Sales, A. S. B. Sombra

Proc. do 56º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 03 a 06 de junho, Curitiba-PR (2012).

4 - Os 45 anos da cerâmica Santa Edwiges Ltda

J. C. Sales, A. J. M. Sales, J.S. Almeida, J. M. Silva Filho, E. O. Sancho, A. S. B. Sombra

Proc. do 56º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 03 a 06 de junho, Curitiba-PR (2012).

5 - Os fornos na indústria cerâmica no Ceará

J. C. Sales, A. J. M. Sales, J.S. Almeida, J. M. Silva Filho, A. S. B. Sombra, E. O. Sancho

Proc. do 56º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 03 a 06 de junho, Curitiba-PR (2012).

6 - Comportamento dielétrico, elétrico e estrutural das cerâmicas $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ para aplicações em circuitos de RF e microondas.

J. M. Silva Filho, J. C. Sales, R. G. M. Oliveira, D.B. Freitas, C. A. Rodrigues Júnior, E. O. Sancho, A. S. B. Sombra

Proc. do VII Congresso Nacional de Engenharia Mecânica, 31 de julho a 03 de agosto, São Luís - MA (2012).

7- PRODUÇÃO DA CERÂMICA FERROELÉTRICA $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ (SBN) POR MOAGEM DE ALTA ENERGIA E SUA CARACTERIZAÇÃO

E.O. Sancho; G.F.M. Pires Júnior; H.O. Rodrigues; J.C. Sales; A.S.B. Sombra

Proc. do 55º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 29 de maio a 01 de junho, Porto de Galinhas, PE, (2011).

8 - OS CRÉDITOS DE CARBONO E A INDÚSTRIA CERÂMICA NO CEARÁ

J.C. Sales; A. J. M. Sales; D. B. Freitas; E. O. SANCHO; R. G. M. Oliveira;
A. S. B. Sombra

Proc. do 55º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 29 de maio a 01 de junho, Porto de Galinhas, PE, (2011).

9 - Síntese e refinamento da cerâmica ferroelétrica $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ (SBN) utilizando o Método Rietveld.

E. O. Sancho, H. N. Holanda, G.F.M. Pires Júnior, J. C. Sales A. S. B. Sombra.

Proc. do 54 Congresso Brasileiro de Cerâmica, 30 de Maio a 02 de junho, Foz do Iguaçu -PR (2010).

10- Análise dielétrica e magnética da eletrocerâmica $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ adicionada com PbO para aplicações em componentes eletrônicos.

G. F. M. Pires Júnior, H.O. Rodrigues, J. C. Sales, A.C. Ferreira, E. O. Sancho, A. S. B. Sombra

Proc. do VI Congresso Nacional de Engenharia Mecânica, 18 e 21 de agosto, Campina Grande-PB. (2010).

11 - Eletrocerâmica multiferroica: Produção e caracterização por difração de Raios X da matriz BiFeO_3 .

H.O. Rodrigues, G. F. M. Pires Júnior, J. C. Sales, E. O. Sancho, A.C. Ferreira, A. S. B. Sombra

Proc. do VI Congresso Nacional de Engenharia Mecânica, 18 e 21 de agosto, Campina Grande-PB. (2010).

12- Produção da Cerâmica Ferroelétrica $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ (SBN) por Moagem de Alta Energia.

E. O. Sancho, F. M. M. Pereira, D. N. Nascimento, J. A. Sousa, J. C. Sales, A.S.B. Sombra

Proc. do 19 Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 21 a 25 de novembro, Campos do Jordão-SP (2010).

13- Síntese e caracterização da hexaferrita $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ (Co_2Y)

Pires Junior, G.F.M.; Rodrigues, H.O.; Sales, J.C.; Sancho, E.O.; Sombra, A.S.B.

Proc. do 53º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 07 a 10 de junho, Guarujá-SP, Brasil (2009).

14- Caracterização microestrutural de cerâmicas de BiFeO₃ dopada com Bi₂O₃

H.O. Rodrigues, G.F.M. Pires Junior, J.C. Sales, E.O. Sancho, A.S.B. Sombra
Proc. do 53º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 07 a 10 de junho, Guarujá-SP, Brasil (2009).

9.3 Resumos publicados em anais de congressos

1 - SrBi₂Nb₂O₉ ceramic matrix with Bi₂O₃ or La₂O₃ added

E.O. Sancho, F.M.M. Pereira, G.F.M. Pires Júnior, J.C. Sales, A.S.B. Sombra
Proc. do X Encontro Anual da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (SBPMat), 25 a 29 de setembro, Gramado-RS (2011).

2- Degradação do meio ambiente devido a extração da argila nas margens do rio maranguapinho.

J. C. Sales, E. O. Sancho, H.H.B. Rocha, A.C. Ferreira, A.S.B. Sombra
Proc. do 54 Congresso Brasileiro de Cerâmica, 30 de Maio a 02 de junho, Foz do Iguaçu -PR (2010).

3- Síntese da Cerâmica SrBi₂Nb₂O₉ (SBN) por Difração de Raios X.

E.O. Sancho, H.N. Holanda, G.F.M. Pires Júnior, H.O. Rodrigues, J.C. Sales, A.S.B. Sombra
Proc. do VI Congresso Nacional de Engenharia Mecânica, 18 e 21 de agosto, Campina Grande-PB. (2010).

4 - Síntese e caracterização de cerâmicas Ba₃Zn₇Ti₁₂O₃₄ para aplicações em dispositivos eletrônicos

E.O. Sancho, H.O. Rodrigues, G.F.M. Pires Júnior, F.M.M. Pereira, A.S.B. Sombra
Proc. do 53º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 07 a 10 de junho, Guarujá-SP, Brazil (2009).

5 – Caracterização de Cerâmicas $Ba_3Zn_7Ti_{12}O_{34}$ utilizando o Método Rietveld de Refinamento de Estruturas.

E.O. Sancho, H.N. Holanda, H.O. Rodrigues, A.S.B. Sombra, J.C. Sales

Proc. do XIV Semana Universitária - UECE, 09 a 13 de novembro, Fortaleza-CE (2009).