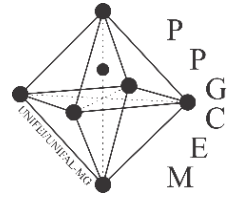




UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS



**Influência da evolução de fases nas propriedades
dielétricas de cerâmicas de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ sintetizadas em
distintas atmosferas**

Aluno: Guilherme Magalhães Petinardi

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Maria Virginia Gelfuso

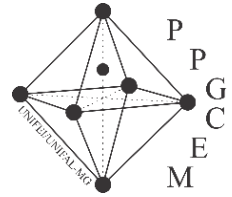
Coorientador: Prof. Dr. Daniel Thomazini

Itajubá, M.G. – Brasil

2026



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS



Influência da evolução de fases nas propriedades dielétricas de cerâmicas de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ sintetizadas em distintas atmosferas

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação
em Ciência e Engenharia de Materiais como
requisito de obtenção do título de Doutor em
Ciência e Engenharia de Materiais.

Aluno: Guilherme Magalhães Petinardi

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Maria Virginia Gelfuso

Coorientador: Prof. Dr. Daniel Thomazini

Itajubá, M.G. – Brasil

2026

Dedicado à minha família, que sempre me apoiou em todos os meus projetos, independentemente de qualquer coisa, e me proporcionaram toda a segurança que precisei para concluir meus objetivos.

AGRADECIMENTOS

Dedico esta conquista à minha família, cuja presença constante, amor incondicional e incentivo incansável foram a base que sustentou minha jornada. Cada gesto de apoio, palavra de encorajamento e celebração compartilhada fizeram de vocês o alicerce da minha perseverança e o maior presente que a vida poderia me oferecer.

Expresso minha sincera gratidão à minha orientadora, Prof^ª. Dra. Maria Virginia Gelfuso, e ao meu coorientador, Prof. Dr. Daniel Thomazini, pela dedicação exemplar, pela paciência e pelo comprometimento incansável como educadores e pesquisadores. Suas orientações, conselhos sempre construtivos e incentivo constante foram determinantes não apenas para o êxito deste trabalho, mas também para meu desenvolvimento pessoal e profissional ao longo de toda a jornada acadêmica. A convivência com ambos foi um verdadeiro aprendizado. Desde os primeiros passos na graduação até a conclusão do doutorado, cada conversa, desafio e orientação deixou marcas profundas na minha formação, inspirando-me a seguir com integridade, curiosidade e entusiasmo no caminho da pesquisa. Serei eternamente grato pela confiança depositada em mim e pelo exemplo inspirador que representam.

Gostaria de expressar minha profunda gratidão ao Prof. Dr. Miguel Ponce, por ter me recebido com tanta atenção e generosidade durante minha estadia na Argentina, durante o programa de doutorado sanduíche. Sua orientação, disponibilidade e entusiasmo acadêmico foram fundamentais para meu amadurecimento como pesquisador, além de terem contribuído significativamente para meu crescimento pessoal e humano. Estendo também meus sinceros agradecimentos aos Prof. Dr. Carlos Macchi e Miguel Sanchez, que me acolheram de forma excepcional, oferecendo não apenas apoio técnico e científico, mas também um ambiente de convivência inspirador e acolhedor, que tornou essa experiência acadêmica internacional verdadeiramente enriquecedora.

Sou profundamente grato ao doutorando João Paulo Mansano, cuja amizade sincera e apoio constante foram inestimáveis ao longo desta jornada. Agradeço também ao doutorando Leonardo Freire, ao mestrando Vitor Hugo Pedrote e ao graduando Igor Azevedo, pela parceria, dedicação e pela valiosa colaboração que tornaram o ambiente de trabalho mais produtivo e agradável. Estendo meu reconhecimento a todos os colegas do GDMaF, que contribuíram com companheirismo e troca de conhecimentos, enriquecendo de forma marcante minha experiência acadêmica. Agradeço, ainda, ao técnico Marcos Cirilo, pela competência, disposição e dedicação exemplares, sempre essenciais para o bom andamento das atividades do trabalho.

À CAPES, pela concessão da bolsa de doutorado e pela oportunidade de aperfeiçoamento científico internacional proporcionada por meio do Programa de Doutorado Sanduíche no Exterior (PDSE). Agradeço também à FAPEMIG e ao CNPq pelo suporte financeiro, essencial para o desenvolvimento deste trabalho.

RESUMO

As cerâmicas dielétricas à base de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) são promissoras para compor dispositivos de armazenamento de energia por apresentarem valores de constante dielétrica colossal ($> 10^4$). Esse intrigante valor é resultante da combinação de contribuintes intrínsecas, como defeitos cristalinos, e contribuintes extrínsecas, como a microestrutura formada por grãos semicondutores e contornos de grão isolantes elétricos. Essas contribuições são extremamente dependentes da metodologia de síntese e processamento das cerâmicas de CCTO, e das atmosferas utilizadas na sua produção, uma vez que, afetam aspectos microestruturais, como tamanhos de grãos, presença e distribuição de fases secundárias e parâmetros estruturais como formação de vacâncias de oxigênio. Assim, neste trabalho realizou-se o estudo da influência de defeitos cristalinos e da microestrutura nas propriedades dielétricas de cerâmicas de CCTO. Para este fim, cerâmicas com variações estequiométricas, dadas por $\text{Ca}_x\text{Cu}_{3,0}\text{Ti}_{4,0}\text{O}_{12+\delta}$ ($x=1,0$ ou $1,1$) foram produzidas em distintas atmosferas. Pós cerâmicos foram sintetizados utilizando o método de coprecipitação, seguido pela etapa de calcinação, realizada durante 6 horas a 850°C , em ar atmosférico ou oxigênio puro. Amostras na forma de discos, foram sinterizadas em duas diferentes temperaturas, 1050 ou 1100°C , com patamar de 2 horas nas mesmas atmosferas utilizadas na calcinação. Posteriormente, foram selecionadas cerâmicas para serem submetidas a tratamento térmico (pós-sinterização) em atmosfera de hélio puro a 650°C por 15 minutos, visando avaliar a influência dessa atmosfera nas propriedades dielétricas. Análises térmicas diferenciais e termogravimétricas permitiram identificar os processos térmicos de formação e decomposição das fases. As análises estruturais realizadas por difratometria de raios X nos pós calcinados e das cerâmicas sinterizadas permitiram avaliar a evolução da formação das fases CCTO, CuO , TiO_2 e CaTiO_3 , quantificadas a partir do método de *Rietveld*. Utilizando microscopia eletrônica de varredura, foram obtidas micrografias dos pós cerâmicos e das superfícies fraturadas das amostras sinterizadas, permitindo determinar a distribuição do tamanho de partículas e de grãos, respectivamente. A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) possibilitou identificar múltiplos estados de valência para os íons de Cu e Ti, correlacionando-os com a formação de vacâncias de oxigênio, em função das atmosferas utilizadas na preparação das amostras. A espectroscopia de aniquilação de pósitrons (PALS) forneceu evidências diretas da presença de defeitos tipo vacância de oxigênio e da existência de subgrãos no interior dos grãos de CCTO. Utilizando espectroscopia de impedância na faixa de $20,0$ Hz a $5,0$ MHz e temperaturas entre 20 e 200°C , foram determinados os valores de constante dielétrica (ϵ'_r) e fator de perda ($\tan\delta$), além de gráficos de resistividade complexa ($\rho' \times -\rho''$) e módulo elétrico ($M' \times M''$), e os circuitos equivalentes que permitiram identificar três microconstituintes, associados a grãos, contornos de subgrão e contornos de grão contendo estados de armadilha profunda. As energias de ativação calculadas para as amostras sem tratamento térmico após a sinterização, variaram entre $0,316$ – $0,769$ eV para subgrãos, $0,496$ – $0,666$ eV para contornos de grão e $0,415$ – $0,752$ eV para estados de armadilha profunda. A amostra $\text{Ca}_{1,1}\text{Cu}_{3,0}\text{Ti}_{4,0}\text{O}_{12}$, calcinada a 850°C , sinterizada a 1100°C , em oxigênio, apresentou o maior valor de constante dielétrica, $\epsilon'_r = 39,5 \times 10^3$, com $\tan\delta = 0,23$, a 1 kHz. O tratamento térmico em hélio resultou na redução dos valores de ϵ'_r e das resistividades dos três microconstituintes identificados, atribuída à formação adicional de vacâncias de oxigênio, redução parcial de cátions ($\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$; $\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{3+}$) e reorganização estrutural a qual gerou os contornos de subgrão, promovendo a diminuição da polarização interfacial Maxwell-Wagner. Os resultados demonstram que, além da manipulação estequiométrica, o controle atmosférico durante a sinterização e posterior tratamento térmico são viáveis e fundamentais para a engenharia de defeitos e otimização das propriedades dielétricas do CCTO.

Palavras-chave: $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, constante dielétrica colossal, fases secundárias, método de coprecipitação.

ABSTRACT

Dielectric ceramics based on $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) are promising for energy storage devices due to their colossal dielectric constant values ($> 10^4$). This intriguing property results from the combination of intrinsic contributors, such as crystalline defects, and extrinsic contributors, such as the microstructure formed by semiconducting grains and electrically insulating grain boundaries. These contributions are extremely dependent on the synthesis and processing methodology of CCTO ceramics, as well as on the atmospheres used during their production, since they affect microstructural aspects, such as grain sizes, presence and distribution of secondary phases, and structural parameters such as oxygen vacancy formation. Thus, this work investigated the influence of crystalline defects and microstructure on the dielectric properties of CCTO ceramics. For this purpose, ceramics with stoichiometric variations, given by $\text{Ca}_x\text{Cu}_{3,0}\text{Ti}_{4,0}\text{O}_{12+\delta}$ ($x = 1.0$ or 1.1), were produced in distinct atmospheres. Ceramic powders were synthesized using the coprecipitation method, followed by the calcination step, performed for 6 hours at $850\text{ }^\circ\text{C}$, in atmospheric air or pure oxygen. Disk-shaped samples were sintered at two different temperatures, 1050 or $1100\text{ }^\circ\text{C}$, with a 2-hour dwell at the same atmospheres used during calcination. Subsequently, selected ceramics were subjected to heat treatment (post sintering) in pure helium atmosphere at $650\text{ }^\circ\text{C}$ for 15 minutes, to evaluate the influence of this atmosphere on dielectric properties. Differential thermal analyses and thermogravimetric analyses allowed identification of the thermal processes of phase formation and decomposition. Structural analyses performed by X-ray diffraction on the calcined powders and sintered ceramics made it possible to evaluate the evolution of CCTO, CuO, TiO_2 e CaTiO_3 phase formation, quantified using the Rietveld method. Using scanning electron microscopy, micrographs of ceramic powders and fractured surfaces of sintered samples were obtained, allowing determination of the particle and grain size distributions, respectively. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) enabled identification of multiple valence states for Cu and Ti ions, correlating them with oxygen vacancy formation as a function of the atmospheres used during sample preparation. Positron annihilation lifetime spectroscopy (PALS) provided direct evidence of the presence of oxygen vacancy-type defects and the existence of subgrains within CCTO grains. Using impedance spectroscopy in the range of 20.0 Hz to 5.0 MHz and temperatures between 20 and $200\text{ }^\circ\text{C}$, values of dielectric constant (ϵ_r) and loss factor ($\tan\delta$) were determined, as well as complex resistivity plots ($\rho' \times -\rho''$) and electric modulus ($M' \times M''$), and the equivalent circuits that allowed identification of three microstructural constituents, associated with grains, subgrain boundaries, and grain boundaries containing deep trap states. The activation energies calculated for samples without heat treatment after sintering varied between $0.316\text{--}0.769\text{ eV}$ for subgrains, $0.496\text{--}0.666\text{ eV}$ for grain boundaries, and $0.415\text{--}0.752\text{ eV}$ for deep trap states. The $\text{Ca}_{1,1}\text{Cu}_{3,0}\text{Ti}_{4,0}\text{O}_{12}$ sample, calcined at $850\text{ }^\circ\text{C}$ and sintered at $1100\text{ }^\circ\text{C}$ in oxygen, exhibited the highest dielectric constant value, $\epsilon_r' = 39,5 \times 10^3$, with $\tan\delta = 0,23$, at 1 kHz . The heat treatment in helium resulted in a reduction of ϵ_r' values and resistivities of the three identified microstructural constituents, attributed to additional oxygen vacancy formation, partial reduction of cations ($\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$; $\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{3+}$), and structural reorganization which generated subgrain boundaries, promoting a decrease in Maxwell-Wagner interfacial polarization. The results demonstrate that, in addition to stoichiometric manipulation, atmospheric control during sintering and subsequent heat treatment is viable and fundamental for defect engineering and optimization of CCTO dielectric properties.

Keywords: $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, colossal dielectric constant, secondary phases, coprecipitation method

Lista de siglas e abreviações

ABX ₃	-	Formula geral da perovskita
ATD	-	Análise Térmica Diferencial
ATG	-	Análise Termogravimétrica
BSE	-	Elétrons retro-espalhados
CCTO	-	Titanato de Cobre e Cálcio
CFC	-	Estrutura cúbica de face centrada
DBLC	-	<i>Double Barrier Layer Capacitor</i>
DRX	-	Difratometria de raios X
DTG	-	Distribuição de tamanho de grãos
DTP	-	Distribuição de tamanho de partículas
EI	-	Espectroscopia de impedância
IBLC	-	<i>Internal Barrier Layer Capacitor</i>
MEV	-	Microscopia eletrônica de Varredura
NBLC	-	<i>Nano Barrier Layer Capacitor</i>
PALS	-	<i>Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy</i>
PDF	-	<i>Powder diffraction files</i>
RC	-	Circuito Resistor-Capacitor
SQ	-	Semi-quantificação
XPS	-	<i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i>

Lista de Símbolos

A	-	Área
C	-	Capacitância
d	-	Densidade
D_x	-	Décis da distribuição de tamanho
\vec{E}	-	Vetor campo elétrico
l	-	Distância ou espessura
M^*	-	Módulo elétrico complexo
M'	-	Parte real do módulo elétrico
M''	-	Parte imaginária do módulo elétrico
P	-	Polarização
pO_2	-	Pressão parcial de oxigênio
Q	-	Carga elétrica
$\tan \delta$	-	fator de dissipação dielétrica
V	-	Diferença de potencial
Y^*	-	Admitância complexa
Y'	-	Parte real da admitância
Y''	-	Parte imaginária da admitância
Z^*	-	impedância complexa
Z'	-	Parte real da impedância
Z''	-	Parte imaginária da impedância
ε	-	Permissividade
ε^*	-	Permissividade dielétrica complexa
ε_0	-	Permissividade do vácuo
ε_r	-	Permissividade relativa ou constante dielétrica
ε_r'	-	Parte real da permissividade relativa
ε_r''	-	Parte imaginária da permissividade relativa
λ	-	Comprimento de onda
χ_e	-	susceptibilidade dielétrica
ω	-	Frequência angular

Lista de Figuras

Figura 1: Representação esquemática de capacitores de placas paralelas (a) em vácuo e (b) com um material dielétrico entre elas.....	15
Figura 2: Representação esquemática dos mecanismos de polarização.....	16
Figura 3: Frequência do campo elétrico aplicado em que cada mecanismo de polarização responde.....	17
Figura 4: Representação esquemática de a) um circuito equivalente para representar a resposta elétrica de um material, e b) do diagrama de Nyquist obtido por espectroscopia de impedância, e c) decomposição gráfica de múltiplos semiciclos associada a diferentes elementos RC/CPE em série do circuito equivalente.....	20
Figura 5: Representação fasorial da permissividade complexa.....	21
Figura 6: Esquematização do espectrômetro de PALS e exemplo de espectro de tempo de vida de pósitrons.....	26
Figura 7: Aplicativo PALSFit utilizado para a análise dos dados obtidos em caracterização por PALS.....	27
Figura 8: Estrutura cristalina do $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	28
Figura 9: (a) Ilustração do modelo IBLC, (b) dados de espectroscopia de impedância de capacitância \times frequência para uma amostra de CCTO, (c) modelo de circuito equivalente ideal para o processo de relaxação dielétrica do grão e contorno de grão.....	30
Figura 10: a) Representação esquemática do modelo DBLC, b) representação dos circuitos internos e c) micrografia de uma amostra de CCTO exibindo os subdomínios.....	31
Figura 11: Diagrama de fases ternário do sistema CuO-CaO-TiO_2	34
Figura 12: Diagrama de fases do sistema CuO-TiO_2	35
Figura 13: Fluxograma descritivo da metodologia utilizada: Condições de síntese dos pós cerâmicos, preparação e sinterização das amostras e caracterizações realizadas.....	41
Figura 14: a) Amostras sinterizadas, sem tratamento térmico; b) Amostras sinterizadas, tratadas termicamente em atmosfera de hidrogênio.....	45
Figura 15: Notação do código de identificação das amostras.....	45
Figura 16: a) Metade de uma amostra com a folha de Kapton (amarelada), e b) amostra posicionada entre os detectores.....	52
Figura 17: Análise térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (ATG) dos compostos coprecipitados, precursores dos pós de CCTO.....	54
Figura 18: Análise termogravimétrica da amostra EA11 nas atmosferas de H_2 e O_2	55
Figura 19: Difrátogramas dos pós cerâmicos de CCTO 1.0 e 1.1 calcinados em diferentes temperaturas e atmosferas utilizadas na calcinação.....	57
Figura 20: Semiquantificação das fases presentes nos pós cerâmicos de CCTO 1.0 e CCTO 1.1 calcinados em diferentes temperaturas e atmosferas.....	58
Figura 21: Difrátogramas das cerâmicas de CCTO1.0.....	60
Figura 22: Difrátogramas das cerâmicas de CCTO1.1.....	61
Figura 23: Semiquantificação das fases presentes nas cerâmicas de CCTO1.0.....	62
Figura 24: Semiquantificação das fases presentes nas cerâmicas de CCTO1.1.....	62
Figura 25: Micrografias dos pós cerâmicos de CCTO1.0 calcinados (a) 850 °C ar, b) 950 °C ar, c) 1000 °C ar, d) 850 °C O_2 , e) 950 °C O_2 , f) 1000 °C O_2	66
Figura 26: Micrografias dos pós cerâmicos de CCTO1.1 calcinados (a) 850 °C ar, b) 950 °C ar, c) 1000 °C ar, d) 850 °C O_2 , e) 950 °C O_2 , f) 1000 °C O_2	67
Figura 27: Distribuição do tamanho de partículas para os pós cerâmicos de CCTO1.0 calcinados em diferentes temperatura e atmosferas.....	68
Figura 28: Distribuição do tamanho de partículas para os pós cerâmicos de CCTO1.1 calcinados em diferentes temperatura e atmosferas.....	68

Figura 29: Micrografias das cerâmicas CCTO1.0 sinterizadas ao ar em diferentes temperaturas (a) EA11, b) EA12, c) EA21, d) EA22, e) EA21, f) EA32).....	72
Figura 30: Micrografias das cerâmicas CCTO1.0 sinterizadas em O ₂ em diferentes temperaturas (a) EO11, b) EO12, c) EO21, d) EO22, e) EO21, f) EO32).....	73
Figura 31: Distribuição do tamanho de grão para cerâmicas de CCTO1.0 sinterizadas em diferentes temperaturas e atmosferas.....	74
Figura 32: Micrografias das cerâmicas CCTO1.1 sinterizadas ao ar em diferentes temperaturas (a) NA11, b) NA12, c) NA21, d) NA22, e) NA21, f) NA32).	75
Figura 33: Micrografias das cerâmicas CCTO1.1 sinterizadas em O ₂ em diferentes temperaturas (a) NO11, b) NO12, c) NO21, d) NO22, e) NO21, f) NO32).	76
Figura 34: Distribuição do tamanho de grão para cerâmicas de CCTO1.1 sinterizadas em diferentes temperaturas e atmosferas.....	77
Figura 35: Constante dielétrica em função da frequência para amostras de CCTO1.0.....	78
Figura 36: Constante dielétrica, a temperatura ambiente, em função da frequência para amostras CCTO1.1.	79
Figura 37: Fator de perda dielétrica em função da frequência para amostras CCTO1.0.	80
Figura 38: Fator de perda dielétrica em função da frequência para amostras CCTO1.1.	80
Figura 39: Resumo das caracterizações realizadas para as amostras de CCTO1.0.....	82
Figura 40 Resumo das caracterizações realizadas para as amostras de CCTO1.1.....	82
Figura 41: Espectros de XPS das amostras a) e b) EA12, c) e d) EO12, respectivamente, de Cu2p e Ti2p.....	83
Figura 42: Micrografia da amostra EA12 após ataque térmico em 950 °C/5 min.	85
Figura 43: Resistividade complexa ($\rho' \times -\rho''$) para as amostras a) EA11 e EO11, b) EA12 e EO12, c) NA11 e NO11, d) NA12 e NO12, e) circuito elétrico equivalente.	90
Figura 44: Curvas de módulo elétrico em um plano $M' \times M''$ para amostras a) EA11 e EO11, b) EA12 e EO12, c) NA11 e NO11, d) NA12 e NO12.....	93
Figura 45: Gráficos de Arrhenius para resistividade do grão, contorno do subgrão, contorno do grão e armadilhas de a) EA11, b) EO11, c) EA12, d) EO12, e) NA11, f) NO11, g) NA12, h) NO12.	95
Figura 46: a) Constante dielétrica e b) Fator de perda dielétrica em função da frequência para amostras CCTO tratadas termicamente após a sinterização em atmosfera de hélio.	98
Figura 47: Resistividade complexa ($\rho' \times -\rho''$) para as amostras a) EA11 He e EO11 He, b) EA12 He e EO12 He, c) NA11 He e NO11 He, d) NA12 He e NO12 He.	100
Figura 48: Curvas do módulo elétrico plotados em um plano $M' \times M''$ para amostras a) S1050A He e S1050O He, b) S1100A He e S1100O He, c) N1050A He e N1050O He, d) N1100A He e N1100O He.....	101
Figura 49: Gráficos de Arrhenius para resistividade do grão, contorno do subgrão, contorno do grão e armadilhas de a) EA11 He, b) EO11 He, c) EA12 He, d) EO12 He, e) NA11 He, f) NO11 He, g) NA12 He, h) NO12 He.	104

Lista de Tabelas

Tabela 1: Relações entre as quatro funções básicas de imitância.....	22
Tabela 2: Relação entre o código de identificação e os parâmetros utilizados para a produção das cerâmicas estudadas.....	46
Tabela 3: Densidade ponderada, em g/cm ³ , calculadas para os pós calcinados e para as cerâmicas.	63
Tabela 4: Densidades das amostras a verde e sinterizadas.....	64
Tabela 5: Tempos de vida característicos de pósitrons e suas intensidades associadas obtidos a partir da decomposição de espectros PALS medidos nas amostras EA12, EO12, NA12 e NO12.	86
Tabela 6: Valores de resistividade para o grão ($\rho_{\text{grão}}$), contorno de subgrão (ρ_{sg}), contorno de grão (ρ_{cg}) e armadilhas (ρ_{traps}), capacitâncias associadas (<i>CPE</i>) e o fator de depressão (<i>n</i>) dos elementos de fase constante usados no circuito equivalente.	91
Tabela 7: Energia de ativação para resistividade do grão, contorno do subgrão (sg) e contorno do grão (cg) e armadilhas de estado profundo para as amostras sinterizadas.	96
Tabela 8: Valores comparativos de constante dielétrica (ϵ_r') e $\tan\delta$, medidas a 1 kHz, para as amostras não tratadas, e tratadas termicamente em atmosfera de hélio.	99
Tabela 9: Valores de resistividade para o grão ($\rho_{\text{grão}}$), contorno de subgrão (ρ_{sg}), contorno de grão (ρ_{cg}) e armadilhas (ρ_{traps}), capacitâncias associadas (<i>CPE</i>) e o fator de depressão (<i>n</i>) dos elementos de fase constante usados no circuito equivalente, das amostras tratadas termicamente em atmosfera de hélio após a sinterização.	102
Tabela 10: Energia de ativação, em eV, para do contorno do subgrão (sg) e contorno do grão (cg) e armadilhas de estado profundo (traps), das amostras tratadas termicamente em atmosfera de hélio após a sinterização.	105

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	ii
RESUMO.....	iii
ABSTRACT	iv
Lista de siglas e abreviações	v
Lista de Símbolos	vi
Lista de Figuras	vii
Lista de Tabelas.....	ix
SUMÁRIO.....	x
1. INTRODUÇÃO.....	12
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.1. Comportamento dielétrico	14
2.1.1. Capacitores	14
2.1.2. Mecanismos de Polarização	15
2.2. Caracterização Avançada: Resposta Dielétrica, Estados Eletrônicos e Defeitos	18
2.2.1. Caracterização Dielétrica - Espectroscopia de Impedância Complexa	18
2.2.2. Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X.....	22
2.2.3. Espectroscopia de Tempo de Vida de Aniquilação de Pósitrons	24
2.3. O titanato de cobre e cálcio	27
2.3.1. Origem do comportamento dielétrico de cerâmicas de CCTO	29
2.3.2. Síntese para obtenção de CCTO.....	33
2.3.2.1. Método de coprecipitação	33
2.3.3. Variações estequiométricas e de atmosferas	34
2.3.4. Importância dos defeitos cristalinos para as propriedades do CCTO	37
3. MATERIAIS E MÉTODOS	41
3.1. Síntese dos pós cerâmicos: CCTO1.0 e CCTO1.1	42
3.2. Conformação e sinterização dos pós cerâmicos	43
3.3. Métodos e técnicas de caracterização	46
3.3.1. Análise térmica diferencial e termogravimétrica	46
3.3.2. Difratomia de raios X.....	47
3.3.3. Densidades ponderada, geométrica e aparente.....	47
3.3.4. Microscopia eletrônica de varredura	49
3.3.5. Caracterização dielétrica - Espectroscopia de Impedância	50
3.3.6. Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X.....	51
3.3.7. Espectroscopia de Tempo de Vida de Aniquilação de Pósitrons	51

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	53
4.1. Condições de síntese e tratamentos térmicos.....	53
4.2. Caracterização estrutural por difratometria de raios X.....	55
4.2.1. Pós cerâmicos	55
4.2.2. Cerâmicas sinterizadas	58
4.3. Avaliação da densidade das cerâmicas	62
4.4. Caracterização micrográfica	65
4.4.1. Pós calcinados	65
4.4.2. Cerâmicas sinterizadas	69
4.5. Constante dielétrica e $\tan\delta$ em função da frequência das amostras sem tratamento pós sinterização	77
4.6. Caracterização por espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X (XPS)	83
4.7. Caracterização por Espectroscopia de Aniquilação de Pósitrons	86
4.8. Espectroscopia de impedância complexa	88
4.8.1. Amostras sem tratamento térmico após sinterização	88
4.8.2. Amostras com tratamento térmico após sinterização	96
5. CONCLUSÕES	107
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	109
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	111
APÊNDICE	125

1. INTRODUÇÃO

Com as crescentes demandas energéticas, dispositivos com alta capacidade de armazenamento de energia, para aplicações em dispositivos portáteis, veículos elétricos, sistemas de energia tem impulsionado o desenvolvimento de materiais como os capacitores, para atender tais necessidades [1,2]. Dentre esses materiais, o titanato de cobre e cálcio, $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ou CCTO, um material cerâmico com estrutura perovskita, tem atraído bastante interesse da comunidade científica por apresentar uma constante dielétrica colossal, na ordem de 10^4 a 10^5 , que permanece constante em amplas faixas de frequência e temperatura [3–5].

Atualmente, é amplamente aceito que há uma relevante contribuição de efeitos de caráter extrínseco, particularmente, explicada pelo modelo de capacitor de camada de barreira interna (*Internal Barrier Layer Capacitor* - IBLC). Esse modelo é baseado na combinação de propriedades elétricas de grãos semicondutores e de contornos de grão isolantes. Tal característica remete à oportunidade para ajustar as propriedades dielétricas do CCTO, controlando sua microestrutura. No entanto, os contribuintes intrínsecos, como defeitos cristalinos, têm sido considerados imprescindíveis para explicar as propriedades dielétricas deste material. Neste sentido, outros modelos conhecidos como Capacitor de Camada de Barreira em Nanoescala (NBLC) e Capacitor de Barreira de Duplas Camada (DBLC) foram propostos para explicar essa contribuição. A literatura mostra que as propriedades do CCTO são decorrentes destas contribuições extrínsecas e intrínsecas, sendo, por essa razão, muito sensíveis às rotas de síntese e de processamento deste material, sugerindo que ainda há muitos aspectos fenomenológicos a serem elucidados [3,4].

Diversas pesquisas têm sido desenvolvidas para tentar determinar a origem dos mecanismos que conferem ao CCTO suas propriedades, e assim poder potencializá-las. Neste sentido, inúmeros estudos foram realizados utilizando diferentes rotas de síntese [4], tempos e temperaturas de calcinação e sinterização [6,7], utilização de atmosferas durante o processamento [8,9], diferentes técnicas de sinterização [10–12], ou ainda variações na estequiometria do composto [13,14], bem como a utilização de dopagens [15–18]. No entanto, há poucos relatos sobre o uso da combinação destas diferentes metodologias de preparação das cerâmicas, visando a compreensão dos fenômenos envolvidos na colossal constante dielétrica do CCTO. Neste contexto, pesquisas anteriores, conduzidas pelo presente autor [13,19–21] têm sido dedicadas a esse propósito, com a produção de amostras de CCTO com diferentes variações

estequiométricas sob distintas atmosferas de processamento. Esses estudos mostraram, em particular, que composições produzidas com excesso de cálcio apresentam combinação entre elevada constante dielétrica e microestrutura, quando comparadas às demais variações avaliadas, o que motivou a escolha de trabalhar com composições não estequiométricas em cálcio. A combinação dessas estratégias evidenciou que o controle de fases, do tamanho de grão e da formação de vacâncias de oxigênio são fatores determinantes para otimizar as propriedades finais de cerâmicas de CCTO.

Desta forma, a partir da seleção das composições mais promissoras quanto às propriedades dielétricas, neste estudo, cerâmicas de $\text{Ca}_x\text{Cu}_{3,0}\text{Ti}_{4,0}\text{O}_{12+\delta}$ ($x = 1,0$ ou $x = 1,1$) foram preparadas utilizando atmosferas oxidantes ou redutoras nas etapas de síntese, sinterização e pós-sinterização, possibilitando correlacionar a presença dos defeitos cristalinos e as alterações da microestrutura final do material, com os mecanismos que afetam as propriedades dielétricas dessas cerâmicas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Comportamento dielétrico

Os materiais dielétricos são aqueles que não conduzem corrente elétrica de maneira eficiente, mas exibem ou podem ser induzidos a apresentar uma polarização elétrica quando submetidos a um campo elétrico. Em outros termos, são materiais isolantes que, quando carregados eletricamente, podem reter carga elétrica devido à baixa mobilidade de seus portadores, e assim, armazenam energia elétrica sob a forma de um campo eletrostático. Essa capacidade de polarização é o que habilita esses materiais para a sua utilização em diversas aplicações tecnológicas, como sensores e capacitores [22,23].

2.1.1. Capacitores

Os capacitores são conhecidos por serem componentes básicos de circuitos elétricos, tendo como uma de suas principais funções o armazenamento de energia elétrica, e são constituídos por duas placas condutoras que são isoladas entre si. Os capacitores são dispositivos não-ôhmicos, ou seja, não apresentam um comportamento linear em gráficos de tensão \times corrente. Eles podem ser utilizados em sistemas de proteção contra sobretensão, como para-raios, ou em circuitos eletrônicos e dispositivos de armazenamento de energia [23–26].

Quando uma diferença de potencial (V) é aplicada a um capacitor, as placas acumulam cargas de mesmo valor absoluto (Q) e sinais opostos. A capacitância (C) de um dielétrico pode ser definida como a capacidade de armazenar energia elétrica, sendo definida pela relação de proporcionalidade entre o campo aplicado e as cargas armazenadas nas placas, conforme a Equação 1 [23–26]:

$$C = Q/V \quad (1)$$

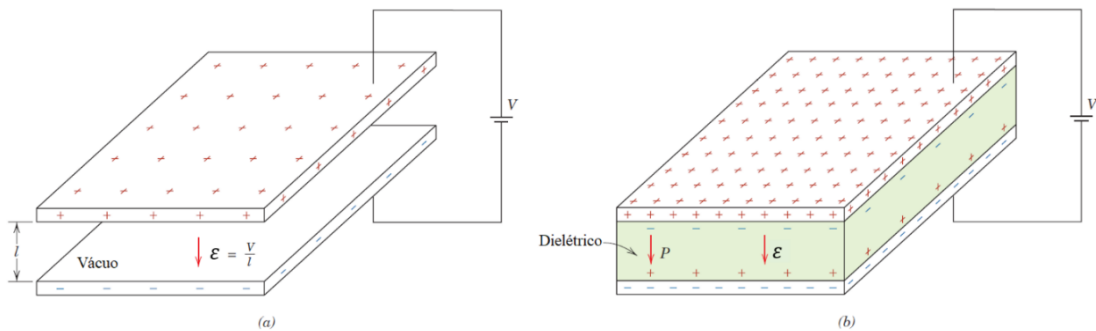
A capacitância depende do material dielétrico entre as placas, da área " A " de cada placa condutora e da distância " l " de separação entre elas. Para capacitores de placas paralelas separadas pelo vácuo (Figura 1a), a capacitância pode ser determinada pela Equação 2. Quando um material dielétrico com permissividade $\varepsilon = \varepsilon_r \varepsilon_0$, em que ε_r é a permissividade relativa ou constante dielétrica, e ε_0 é a permissividade do vácuo ($8,85 \times 10^{-12}$ F/m) é inserido entre as placas condutoras (Figura 1b), a capacitância pode ser representada pela Equação 3, que permite definir a permissividade relativa (ε_r) do material [23–26].

$$C = \epsilon_0 \frac{A}{l} \quad (2)$$

$$\epsilon_r = \frac{C \times l}{\epsilon_0 \times A} \quad (3)$$

Desta forma, para um campo elétrico uniforme, ϵ_r é apresentada como uma constante, proporcional à capacidade de armazenamento de cargas, uma das principais propriedades utilizadas para o desenvolvimento dos capacitores [23–26].

Figura 1: Representação esquemática de capacitores de placas paralelas (a) em vácuo e (b) com um material dielétrico entre elas.



Fonte: Adaptado de [25].

2.1.2. Mecanismos de Polarização

A polarização é o processo de alinhamento dos dipolos elétricos em um material quando este é submetido a um campo elétrico externo, alterando a distribuição interna de cargas. Neste caso ocorre o deslocamento relativo de cargas positivas e negativas dentro do material, criando dipolos induzidos, ou orientando dipolos permanentes, que se alinham na direção do campo elétrico aplicado (\vec{E}). Esse processo é reversível, ou seja, quando o campo externo é removido, os dipolos voltam à orientação aleatória original [23,25].

A capacidade de um material dielétrico se polarizar em resposta a um campo elétrico é chamada de susceptibilidade dielétrica (χ_e), e apresenta uma relação de proporcionalidade em relação à polarização, como dita a Equação 4:

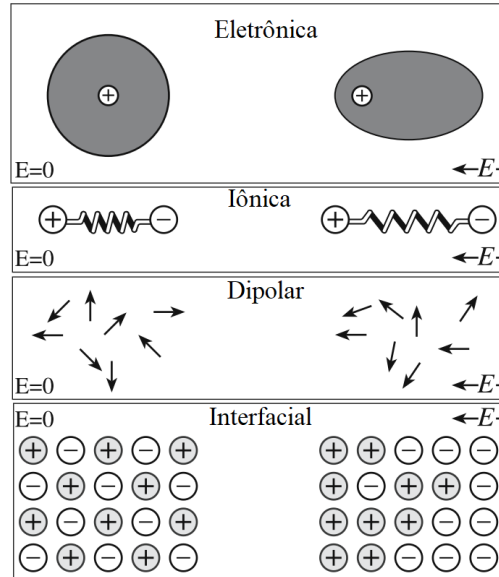
$$P = \epsilon_0 \chi_e E \quad (4)$$

em que P é a polarização [C/m^2] e E é o módulo do campo elétrico aplicado [25].

Existem quatro possíveis mecanismos de polarização: eletrônica, iônica, dipolar e interfacial, que estão representadas esquematicamente, na Figura 2, e a polarização total

do material é a soma individual de todas as contribuições, a depender da faixa de frequência do campo aplicado [22–25].

Figura 2: Representação esquemática dos mecanismos de polarização.



Fonte: Adaptado de [23].

A polarização eletrônica ocorre quando o campo elétrico desloca a nuvem de elétrons em torno do núcleo do átomo, criando um dipolo elétrico temporário. Pode ser identificado em altas frequências ($>10^{15}$ Hz) e teoricamente, pode ocorrer em todos os materiais, porém é um mecanismo de polarização expressivo apenas para materiais com caráter de ligação altamente covalente que não apresentem dipolos permanentes[23–25].

A polarização iônica ocorre em materiais iônicos, em que as ligações entre os íons são elasticamente deformadas e, de acordo com a direção do campo elétrico aplicado, os ânions e cátions podem se aproximar ou se afastar, criando temporariamente dipolos induzidos. No caso dos mecanismos de polarização eletrônicos e iônicos, ambos verificados em frequências altas ($>10^{13}$ Hz), o momento dipolar criado é muito pequeno, visto que os deslocamentos eletrônicos ou iônicos são mínimos[23–25].

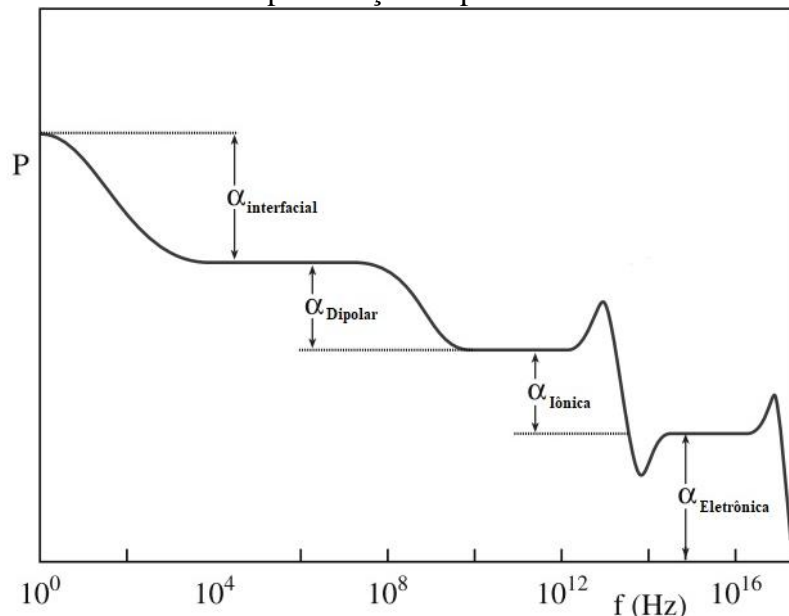
A polarização dipolar, também chamada de orientacional, é um mecanismo incomum nas cerâmicas, visto que a maioria dos dipolos permanentes não podem ser reorientados sem a destruição da estrutura cristalina. Porém, em alguns casos, como em cerâmicas ferroelétricas, é possível ocorrer a rotação dos dipolos permanentes na direção do campo elétrico aplicado, e esse fenômeno ocorre em frequências mais baixas, aproximadamente na faixa entre 10^4 e 10^8 Hz [23–25].

A polarização interfacial (ou de Maxwell-Wagner) responde a frequências menores (até próximas de 10^3 Hz) e ocorre nas interfaces, sejam elas contornos de grão, contornos de fases ou nas faces do material [23–25,27–29]. Neste caso, quando o campo elétrico é aplicado, os portadores de carga, sejam eles íons ou elétrons, tendem a se acumular nessas interfaces, devido a diferença de condutividade entre os componentes, resultando na formação de dipolos elétricos na interface o que gera um campo elétrico interno, que se opõe ao campo elétrico externo aplicado [22–25].

O efeito Maxwell-Wagner ocorre quando há uma grande diferença na condutividade elétrica ou permissividade dielétrica entre as fases do material, assim a polarização interfacial é mais pronunciada, contribuindo para o aumento da constante dielétrica do material em baixas frequências [27,30].

O processo de polarização é dependente da frequência do campo elétrico aplicado ao material dielétrico, como representado na Figura 3, pois esse processo requer um intervalo de tempo finito, e cada um dos mecanismos de polarização responde a uma determinada frequência. Desta forma, em baixas frequências, todos os mecanismos contribuem, enquanto em altas frequências, apenas os mecanismos mais rápidos respondem [23–25,27–29].

Figura 3: Frequência do campo elétrico aplicado em que cada mecanismo de polarização responde.



Fonte: Adaptado de [23].

A frequência de relaxação de um mecanismo pode, então, ser definida como a frequência na qual o mecanismo deixa de contribuir para a polarização do material, ou

seja, o campo elétrico aplicado alterna mais rápido que o tempo mínimo necessário para que os dipolos ou cargas se reorientem. Desta forma, quando a frequência do campo externo aplicado é maior que a de relaxação, os dipolos não conseguem se reorientar, deixando de contribuir para a capacitância do material [22,23,25].

Sendo assim, a polarização total do material é a soma individual de todas as contribuições de mecanismos que promovem a separação de cargas, e essa evidente dependência da resposta dielétrica do material com a frequência do campo elétrico aplicado, requer a utilização de técnicas de caracterização que possam ser capazes de identificar os mecanismos de polarização com seus respectivos tempos de relaxação. Adicionalmente, a identificação dos estados de valência dos íons formadores do material também pode contribuir para a compreensão de suas propriedades dielétricas. Dentre as técnicas de caracterização mais eficientes para a identificação dos mecanismos de polarização, a Espectroscopia de Impedância, é reconhecidamente a mais utilizada [22,31]. Paralelamente, a Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS) e a Espectroscopia de Tempo de Vida de Aniquilação de Pósitrons (PALS) [32–34] constituem ferramentas altamente eficientes na identificação de defeitos cristalinos estruturais que levam às alterações no comportamento dielétrico do material. Essas técnicas são detalhadas mais adiante.

2.2. Caracterização Avançada: Resposta Dielétrica, Estados Eletrônicos e Defeitos

2.2.1. Caracterização Dielétrica - Espectroscopia de Impedância Complexa

A espectroscopia de impedância (EI) é uma técnica de caracterização elétrica de materiais e sistemas eletroquímicos, em que seu princípio básico é a aplicação de um estímulo elétrico, geralmente uma tensão alternada, em uma amostra, e mede-se a resposta da corrente em função da frequência, obtendo-se a impedância complexa Z^* ou $Z(\omega)$, a partir da Equação 5 [22].

$$Z(\omega) = \frac{V(\omega)}{I(\omega)} \quad (5)$$

em que ω é a frequência angular, V é a diferença de potencial elétrico aplicada e I a corrente medida.

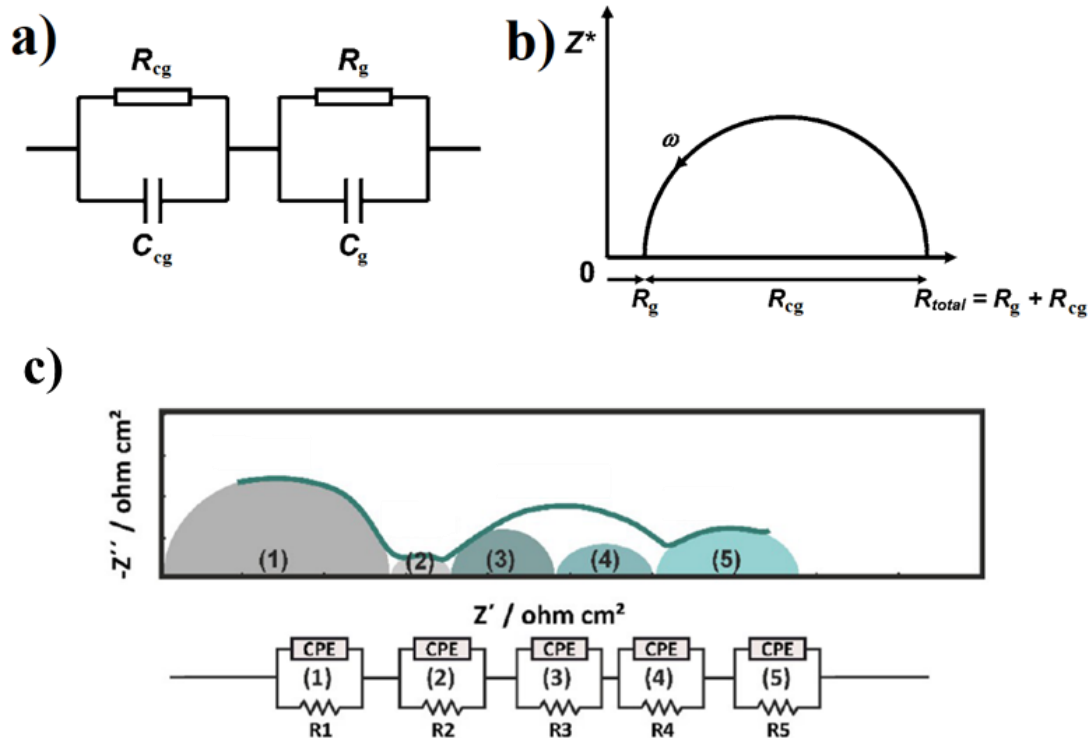
A espectroscopia de impedância está intimamente relacionada com quatro funções de impedância: impedância (Z), admitância (Y), módulo elétrico (M) e permissividade dielétrica (ϵ). Essas funções estão interligadas e fornecem diferentes perspectivas sobre as propriedades elétricas dos materiais. A representação gráfica dessas propriedades são ferramentas importantíssimas para a interpretação da resposta à aplicação de campo elétrico alternado em um sistema eletrodo-material [22,31].

A impedância é a função primária medida na caracterização por EI, e representa a resistência total que um circuito, ou um material, que também pode ser representado por um circuito equivalente, oferece ao fluxo da corrente elétrica alternada em uma determinada frequência [35,36]. Como explicado anteriormente, é a relação entre a tensão e a corrente no domínio da frequência, é uma grandeza complexa que pode ser representada como $Z^* = Z' + jZ''$.

A parte real (Z') é a resistência do sistema, correspondente à componente que está em fase com a tensão aplicada e associada aos processos que dissipam energia. A parte imaginária (Z'') representa a reatância do sistema, corresponde à componente defasada em relação à tensão aplicada, em que os valores positivos indicam um comportamento indutivo, enquanto valores negativos indicam comportamento capacitivo, e está associada aos processos de armazenamento de energia [22,31].

No diagrama de Nyquist ($Z' \times -Z''$), cada semicírculo corresponde a um elemento RC em paralelo (resistor//capacitor) do circuito equivalente, que podem representar por exemplo, o contorno de grão (R_{cg}/C_{cg}) e o grão (R_g/C_g), cujo diâmetro representa a resistência associada, permitindo extrair quantitativamente os valores de resistência, capacitância de cada contribuição dielétrica presente no material. Quando mais de um processo contribui simultaneamente para a resposta em impedância, os semicírculos podem aparecer parcialmente sobrepostos, de modo que a curva experimental observada resulta da soma das respostas de diferentes elementos RC (ou R-CPE) conectados em série no circuito equivalente [37,38]. A Figura 4 ilustra de forma esquemática: a) um circuito equivalente simples com dois elementos em paralelo representando grão e contorno de grão; b) o diagrama de Nyquist ideal associado a um único elemento RC; e c) um exemplo de decomposição gráfica em múltiplos semicírculos parciais, evidenciando como cada elemento do circuito contribui para a forma final da curva experimental obtida por espectroscopia de impedância [37,38].

Figura 4: Representação esquemática de a) um circuito equivalente para representar a resposta elétrica de um material, e b) do diagrama de Nyquist obtido por espectroscopia de impedância, e c) decomposição gráfica de múltiplos semiciclos associada a diferentes elementos RC/CPE em série do circuito equivalente.



Fonte: Adaptado de [37,38].

O elemento de fase constante (CPE, do inglês *Constant Phase Element*) é frequentemente empregado nos circuitos equivalentes em substituição ao capacitor ideal para descrever sistemas reais que apresentam comportamento capacitivo não ideal, que pode ser associado à rugosidade, porosidade, heterogeneidades microestruturais e à distribuição de tempos de relaxação nas interfaces [22,31]. Nesse caso, a impedância do CPE é dada por $Z_{CPE} = [Q_0(j\omega)^n]^{-1}$, em que Q_0 é uma constante relacionada à pseudo-capacitância do sistema, ω é a frequência angular e n é o expoente de fase ($0 < n \leq 1$). Para $n = 1$, o CPE se comporta como um capacitor ideal, enquanto para $0 < n < 1$ descreve arcos “achatados” nos diagramas de Nyquist, permitindo melhores ajustes das curvas obtidas nas caracterizações por EI, e analisadas em aplicativos como o EIS Spectrum Analyser [39], permitindo determinar a resposta dielétrica associada a grãos, contornos de grão e interfaces em cerâmicas policristalinas [22,31,40].

A admitância (Y) é o inverso da impedância, representada na forma complexa por $Y^* = Y' + jY''$, em que a parte real, conhecida como condutância, é a componente que está em fase com a tensão aplicada, e mede a facilidade com que a corrente elétrica flui através do material devido à condução direta. A parte imaginária, conhecida como

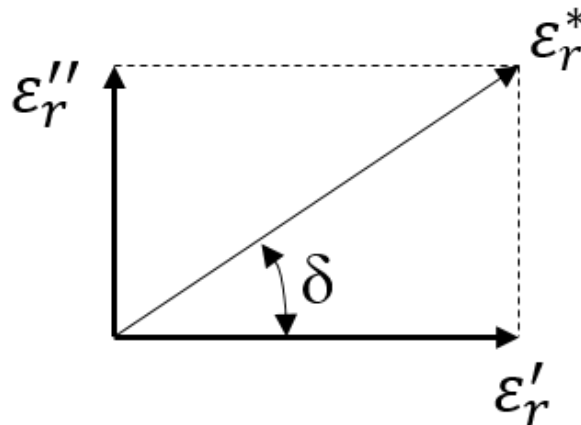
susceptância, é a capacidade do material ou circuito de armazenar e liberar energia elétrica em um ciclo de tensão alternada.

O módulo elétrico (M) é, particularmente, útil para separar mecanismos com capacitâncias diferentes, ou seja, minimiza os efeitos das interfaces. Representado como uma grandeza complexa, $M^* = M' + jM''$, em que a parte real está relacionada a capacidade do material em armazenar energia elétrica, o conhecimento de M é útil para destacar as propriedades do *bulk* do material, especialmente em altas frequências, as quais constituem condições em que os processos de relaxação rápida predominam na resposta dielétrica do material. A parte imaginária está associada às perdas dielétricas e processos de relaxação.

A permissividade dielétrica (ϵ) é a propriedade que representa como um campo elétrico afeta o material, ou seja, a capacidade do material de ser polarizado em resposta ao campo elétrico aplicado. Essa grandeza também é representada na forma complexa, $\epsilon^* = \epsilon' + j\epsilon''$, em que a componente real indica o grau de polarização em reação ao campo aplicado e a capacidade de armazenar energia. A componente imaginária representa as perdas dielétricas do material, associada à dissipação de energia envolvida na polarização do material.

A permissividade relativa ϵ_r' , também conhecida como constante dielétrica, é uma medida da capacidade de um material dielétrico em armazenar energia elétrica sob a atuação de um campo elétrico em comparação à resposta dielétrica do vácuo. Ela é definida como a razão entre a permissividade absoluta do material (ϵ) e a permissividade do vácuo (ϵ_0). Assim, a permissividade relativa pode ser representada como um diagrama de fasores, no qual as componentes real e imaginária estão defasadas em 90° , como apresentado na Figura 5.

Figura 5: Representação fasorial da permissividade complexa.



Fonte: Adaptado de [22].

A partir dessa representação, observa-se que o vetor ε_r^* forma um ângulo δ com o eixo real ε_r' , e a tangente desse ângulo, $\tan\delta$, pode ser chamada de fator de dissipação dielétrica ou tangente do ângulo de perda, como rege a Equação 6:

$$\tan\delta = \frac{\varepsilon_r''}{\varepsilon_r'} \quad (6)$$

Desta forma, o fator de dissipação ($\tan\delta$) denota a relação entre a energia dissipada e a acumulada em um dielétrico, e por ser uma relação entre fasores, suas componentes não dependem da geometria da amostra, sendo, usualmente, apresentado o valor da $\tan\delta$ nas caracterizações das perdas dielétricas.

Cada uma dessas funções obtidas na análise de espectroscopia de impedância, enfatiza diferentes aspectos da resposta elétrica do sistema estudado, e são matematicamente relacionáveis, como mostrado na Tabela 1. A escolha da função mais apropriada depende das propriedades de interesse e do tipo de sistema analisado. A análise combinada de duas ou mais dessas funções fornece uma caracterização completa e detalhada das propriedades elétricas dos materiais.

Tabela 1: Relações entre as quatro funções básicas de imitância.

	M	Z	Y	ε
M	M	μZ	μY^{-1}	ε^{-1}
Z	$\mu^{-1}M$	Z	Y^{-1}	$\mu^{-1}\varepsilon^{-1}$
Y	μM^{-1}	Z^{-1}	Y	$\mu\varepsilon$
ε	M^{-1}	$\mu^{-1}Z^{-1}$	$\mu^{-1}Y$	ε

$\mu \equiv j\omega C_c$ em que C_c é a capacitância da célula vazia.

Fonte: Adaptado de [22].

2.2.2. Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X

A Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (*X-ray Photoelectron Spectroscopy* – XPS), é uma técnica de análise de superfícies amplamente empregada na caracterização de materiais cerâmicos, metálicos e poliméricos. A técnica fundamenta-se no efeito fotoelétrico, no qual a incidência de fótons de raios X sobre um material promove a ejeção de elétrons de níveis eletrônicos internos dos átomos constituintes [23,41,42].

O princípio de funcionamento do XPS baseia-se na relação de conservação de energia entre o fóton incidente e o elétron ejetado. Quando um fóton de energia conhecida (tipicamente Al $K\alpha$, com $h\nu = 1486,6$ eV, ou Mg $K\alpha$, com $h\nu = 1253,6$ eV) interage com

um átomo, um elétron, com uma dada energia de ligação (E_b) pode ser arrancado de um nível mais interno, sendo ejetado com energia cinética (E_K) que é determinada pela Equação $E_b = hv - E_K - \phi$ (7 [42,43]):

$$E_b = hv - E_K - \phi \quad (7)$$

em que hv é a energia do fóton incidente, E_K é a energia cinética do fotoelétron medida pelo analisador e Φ é a função trabalho do espectrômetro. Como cada elemento químico possui uma configuração eletrônica característica, os valores de energia de ligação funcionam como "impressões digitais" que permitem a identificação elementar qualitativa e quantitativa da superfície analisada [42,43].

A profundidade de análise do XPS é determinada pelo livre caminho médio inelástico dos fotoelétrons, que tipicamente varia entre 1 e 10 nm para a maioria dos materiais. Dessa forma, embora os raios X penetrem vários micrômetros na amostra, apenas os elétrons originados nas camadas mais superficiais conseguem escapar sem sofrer colisões inelásticas, conferindo à técnica sua característica sensibilidade à superfície [32,42,43].

Além da identificação elementar, uma das principais vantagens do XPS é a capacidade de fornecer informações sobre o estado químico dos elementos presentes. A energia de ligação de um elétron das camadas mais internas é influenciada pelo seu estado de valência, resultando em deslocamentos mensuráveis nos espectros obtidos na análise. Assim, é possível diferenciar, por exemplo, um átomo de cobre em estado de valência diferentes, como o metálico (Cu^0), e os íons Cu^+ ou Cu^{2+} [44]. Esses deslocamentos químicos são quantificados por meio da deconvolução dos espectros de alta resolução, utilizando aplicativos específicos para essas caracterizações [43,44].

Nas caracterizações de cerâmicas de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO), a técnica de XPS desempenha um papel fundamental na investigação dos estados de valência dos cátions, e indiretamente, das vacâncias de oxigênio. A presença de vacâncias de oxigênio na estrutura cristalina do CCTO está diretamente relacionada à redução parcial dos íons Cu^{2+} para Cu^+ e de Ti^{4+} para Ti^{3+} , fenômenos que podem ser detectados e quantificados por meio da análise dos espectros de Cu2p e Ti2p [45–47]. Na literatura, estudos [46–49] demonstraram que cerâmicas de CCTO sinterizadas em atmosferas pobres em oxigênio apresentam maiores proporções de estados reduzidos (Cu^+ e Ti^{3+}), indicando concentrações mais elevadas de vacâncias de oxigênio. Por outro lado, amostras

processadas em atmosferas ricas em O₂ tendem a apresentar predominância de estados oxidados (Cu²⁺ e Ti⁴⁺), refletindo menor densidade de defeitos [46–49].

Os parâmetros experimentais típicos para análises de XPS incluem a utilização de ultra-alto vácuo (pressões da ordem de 10⁻⁹ a 10⁻¹⁰ Torr), necessário tanto para garantir o livre caminho dos fotoelétrons até o detector quanto para evitar a contaminação superficial durante a medida. Em amostras isolantes, como cerâmicas, o acúmulo de carga positiva na superfície pode deslocar artificialmente os picos do espectro, sendo necessário o uso de um canhão de elétrons de baixa energia para neutralização de cargas e a calibração da escala de energia utilizando a linha do carbono adventício C–C em 284,8 eV [43,44].

A combinação das análises de XPS com outras técnicas, como a Espectroscopia de Tempo de Vida de Aniquilação de Pósitrons (PALS), confere robustez à caracterização dos defeitos pontuais em materiais cerâmicos. Enquanto o XPS fornece informações detalhadas sobre os estados químicos superficiais, a PALS permite investigar a densidade e natureza dos defeitos no volume do material, possibilitando uma compreensão abrangente dos mecanismos de formação de vacâncias de oxigênio e sua influência nas propriedades dielétricas do CCTO [43,44,50,51]

2.2.3. Espectroscopia de Tempo de Vida de Aniquilação de Pósitrons

A Espectroscopia de Tempo de Vida de Aniquilação de Pósitrons (*Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy* - PALS) é uma técnica não destrutiva e altamente sensível, amplamente utilizada para a investigação da estrutura de materiais em escala atômica e molecular. Esta técnica é particularmente eficaz na detecção e caracterização de defeitos, como vacâncias monatômicas, aglomerados de vacâncias, deslocamentos e volumes livres em polímeros e sólidos amorfos ou cristalinos. A alta sensibilidade do PALS decorre da propensão dos pósitrons em serem aprisionados nessas regiões de menor densidade eletrônica antes de se aniquilarem [34,52,53].

O princípio físico da técnica baseia-se na interação do pósitron (e⁺), a antipartícula do elétron, com a matéria. Em um arranjo experimental típico, utiliza-se uma fonte radioativa, comumente o isótopo Sódio-22 (²²Na), que decai emitindo um pósitron e um raio gama de 1,27 MeV, simultaneamente. Este raio gama sinaliza o nascimento do pósitron e indica o sinal de início para a medição de seu tempo de vida. Ao penetrar no material, o pósitron perde energia rapidamente por meio de colisões inelásticas até atingir o equilíbrio térmico. Após este processo, o pósitron difunde-se pela rede cristalina até

encontrar um elétron, ocorrendo o processo de aniquilação que resulta na emissão de dois fótons gama de 511 keV. A detecção de um desses fótons fornece o sinal de parada, permitindo determinar o intervalo de tempo entre a emissão e a aniquilação, definido como o tempo de vida do pósitron [52,54–56].

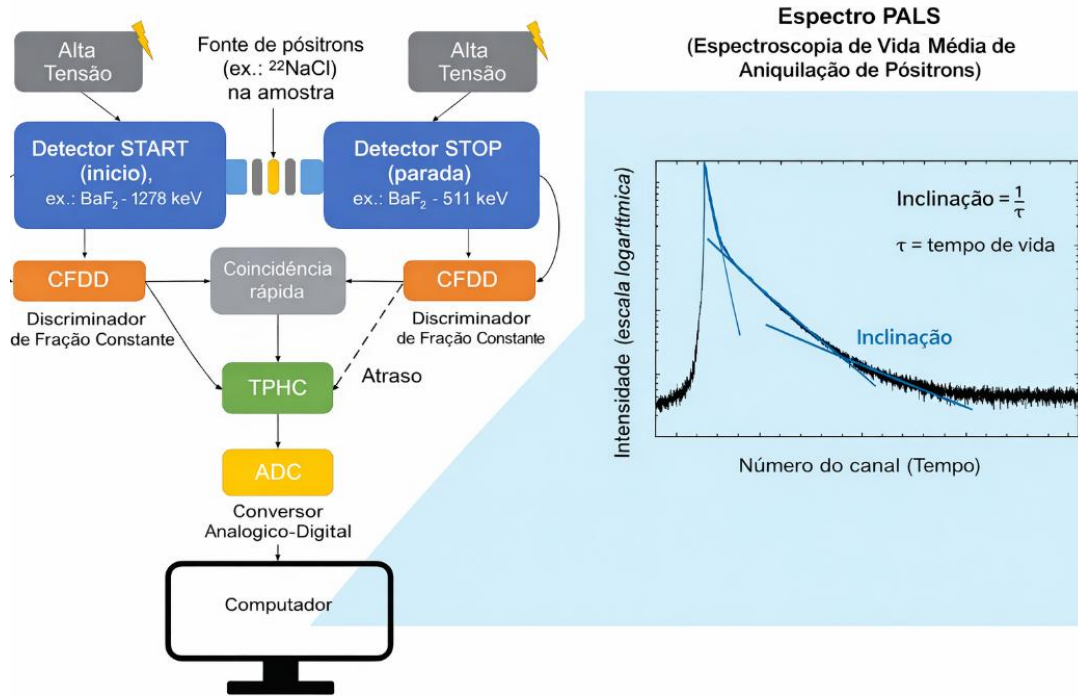
Durante a difusão no material, o pósitron pode aniquilar-se diretamente com um elétron livre ou, em muitos materiais isolantes e semicondutores, formar um estado ligado metaestável denominado positrônio (Ps). O positrônio pode existir em dois estados de spin: o para-positrônio (p-Ps), com spins antiparalelos e tempo de vida curto no vácuo (≈ 125 ps), e o orto-positrônio (o-Ps), com spins paralelos e tempo de vida significativamente mais longo (≈ 142 ns no vácuo) [52,54–56].

Em matéria condensada, o tempo de vida do orto-positrônio é drasticamente reduzido devido à interação com elétrons das vizinhanças, da parede do poro ou defeito onde o o-Ps está confinado. Este fenômeno, conhecido como aniquilação por *pick-off*, ocorre quando o pósitron do o-Ps se aniquila com um elétron de spin oposto pertencente ao meio circundante. A taxa dessa aniquilação é proporcional à densidade eletrônica local, portanto, o tempo de vida do o-Ps (τ_{o-Ps}) torna-se uma medida direta do tamanho do defeito ou volume livre onde ele está alojado. Quanto maior o tamanho da vacância (devido a possibilidade de formação de vacâncias adjacentes) ou poro, menor é a densidade eletrônica encontrada pelo positrônio e, conseqüentemente, maior será o seu tempo de vida [52,54–56].

A Figura 6 apresenta um esquema simplificado do espectrômetro de PALS utilizado, bem como um exemplo típico de espectro de PALS obtido como resultado neste tipo de caracterização [53]. A fonte de pósitrons ($^{22}\text{NaCl}$) é posicionada em contato com a amostra entre dois detectores de início (start) e parada (stop) (por exemplo, cristais de BaF_2 , 1278 keV e 511 keV, respectivamente), ambos polarizados em alta tensão para garantir a detecção eficiente dos raios gama de aniquilação. Os sinais dos detectores são condicionados em módulos CFDD (*constant-fraction differential discriminator* - Discriminador Diferencial de Fração Constante) e encaminhados ao circuito de coincidência rápida (*fast coincidence*), que gera o sinal para o TPHC (*time to pulse height converter* - Conversor Tempo para Altura de Pulso) quando ocorre um evento de coincidência com energias apropriadas. O sinal convertido em TPHC é, então, digitalizado pelo ADC (*analogue to digital converter* - Conversor Tempo para Altura de Pulso) e enviado ao computador, onde um programa específico realiza a aquisição e o armazenamento dos dados, construindo o histograma de contagem em função do canal de

tempo. No exemplo de espectro apresentado, em escala logarítmica de intensidade, a inclinação (*slope*) das componentes exponenciais ajustadas está relacionada ao inverso do tempo de vida ($1/\tau$), permitindo obter os diferentes tempos de vida de pósitrons associados às diversas armadilhas e defeitos presentes na amostra [53].

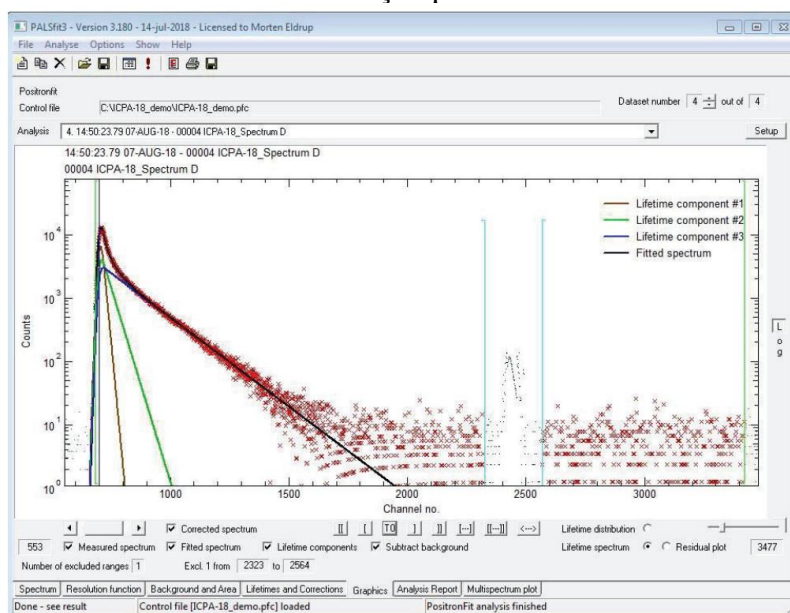
Figura 6: Esquemática do espectrômetro de PALS e exemplo de espectro de tempo de vida de pósitrons



Fonte: [53].

A análise dos espectros de tempo de vida é, geralmente, realizada decompondo-se a curva experimental, como exemplificada na Figura 7, que exibe a tela do aplicativo PALSFit [51,54], de análise dos dados, em componentes exponenciais discretas, os tempos de vida dos pósitrons (τ_1 , τ_2 , τ_3 , ...) e suas respectivas intensidades (I_1 , I_2 , I_3 , ...). No contexto de cerâmicas semicondutoras como o CCTO [57,58], o componente de menor tempo de vida (τ_1) é frequentemente atribuído à aniquilação direta no bulk e ao decaimento do p-Ps, enquanto os componentes intermediários (τ_2) estão associados à aniquilação de pósitrons armadilhados em defeitos estruturais, como vacâncias catiônicas e de oxigênio. A variação nesses parâmetros fornece evidências experimentais diretas sobre a evolução da concentração e do tipo de defeitos em função das condições de processamento, permitindo correlacionar os defeitos cristalinos com as propriedades macroscópicas, como a condutividade elétrica e a resposta dielétrica.

Figura 7: Aplicativo PALSFit utilizado para a análise dos dados obtidos em caracterização por PALS.



Fonte: [51]

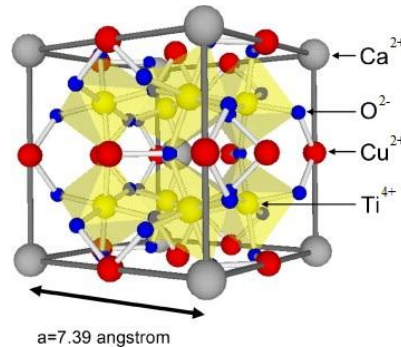
2.3. O titanato de cobre e cálcio

Desde 2000, quando Subramanian *et al.* [5] reportaram a descoberta de constantes dielétricas excepcionalmente altas em óxidos do tipo $ACu_3Ti_4O_{12}$, estes materiais têm atraído grande interesse da comunidade científica, especialmente, o titanato de cobre e cálcio ($CaCu_3Ti_4O_{12}$ ou CCTO). O CCTO exibe uma constante dielétrica colossal ($\epsilon_r' > 10^4$), que se mantém constante em uma ampla faixa de frequência (10^2 Hz– 10^6 Hz) e temperatura (100–600 K). Desde então, numerosos estudos teóricos e experimentais têm sido conduzidos para investigar a natureza e origem das propriedades dielétricas extraordinárias deste material. Diversas rotas de síntese, bem como métodos de processamento, têm sido desenvolvidas para ampliar o potencial de aplicações deste óxido. As pesquisas têm se concentrado em otimizar as propriedades dielétricas, reduzir as perdas dielétricas e explorar novas funcionalidades do CCTO, como propriedades fotocatalíticas e magnéticas, visando aplicações em capacitores, varistores, sensores, dispositivos de GPS, antenas e materiais fotoeletrocatalíticos para degradação de poluentes [59,60].

De acordo com os estudos cristalográficos [5,61,62], o CCTO apresenta uma estrutura cristalina derivada de uma perovskita cúbica, com fórmula geral $(A'A'')BO_3$, pertencendo ao grupo espacial de simetria cúbica $Im\bar{3}$ e possui parâmetro de rede 7,39 Å. Em sua estrutura, representada na Figura 8, o sítio A' é ocupado pelos íons de Ca^{2+} , o

sítio A'' pelos íons de Cu^{2+} , e o sítio B é ocupado pelos íons Ti^{4+} , os quais compõem os octaedros TiO_6^{6-} [5,63,64]. Estes octaedros apresentam um desalinhamento em relação à simetria ideal da perovskita, provocando uma alteração dos ângulos formados entre os octaedros, ou seja, estão organizados aleatoriamente, resultando, assim, em uma distorção da estrutura. Essas inclinações são causadas pela diferença de tamanho dos cátions Ca^{2+} (1,34 Å) e Cu^{2+} (0,57 Å), que força a estrutura a se ajustar, resultando na inclinação dos octaedros para manter esta estabilidade estrutural [5,64].

Figura 8: Estrutura cristalina do $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$.



$a=7.39$ angstrom

Fonte: Adaptado de [63].

Contudo, esta estrutura altamente distorcida, impede que esse material apresente propriedades ferroelétricas, devido à orientação aleatória dos octaedros, o que impossibilita a formação de dipolos elétricos permanentes no CCTO. Apesar disso, o CCTO exibe uma constante dielétrica excepcionalmente alta, próxima a 10^4 , que se mantém praticamente constante em uma ampla faixa de temperatura. No entanto, o CCTO também apresenta um indesejável fator de perda dielétrica elevado, $\tan\delta \approx 0,1$, em frequências próximas a 1 kHz, sendo essa faixa onde ocorre a estabilização da constante dielétrica e da $\tan\delta$.

A origem exata das propriedades dielétricas extraordinárias do CCTO ainda não está completamente elucidada, mas fica evidente que sua microestrutura, resultante das condições de processamento, têm grande influência. Diversos estudos mostram que fatores como tamanho e distribuição de tamanho de grãos de cerâmicas policristalinas, dopagens, variações estequiométricas, atmosfera de sinterização, tempo e temperatura de processamento alteram significativamente as propriedades dielétricas das cerâmicas à base de CCTO [4,60]. Porém, mesmo os monocristais deste material apresentam esses notáveis valores de constante dielétrica, levantando suspeitas de que fatores intrínsecos como presença de defeitos cristalinos como vacâncias, maclas, variação entre a presença de Ti^{3+} ou Ti^{4+} afetam os valores registrados [65–67].

Assim, o CCTO apresenta uma estrutura cristalina bem definida, bem como propriedades dielétricas excepcionais, as quais parecem resultar de uma combinação de fatores intrínsecos e extrínsecos relacionados à sua microestrutura e estrutura, resultantes do processamento destas cerâmicas.

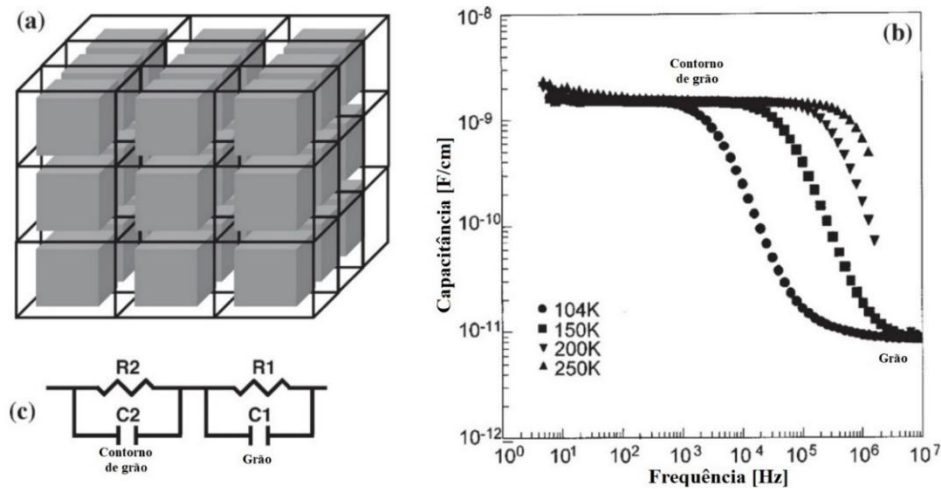
2.3.1. Origem do comportamento dielétrico de cerâmicas de CCTO

Desde os primeiros estudos que revelaram a constante dielétrica colossal das cerâmicas à base de CCTO, entre os anos 2000 e 2002, busca-se explicações da origem de seu comportamento dielétrico atípico. Os estudos iniciais descartaram uma transição ferroelétrica-paraelétrica para esse material, levando ao desenvolvimento de diferentes teorias e modelos que sugerem uma origem extrínseca para suas propriedades. A microestrutura do CCTO, caracterizada por grãos semicondutores e contornos de grão isolantes, é um fator crucial [5,68,69].

Um dos modelos mais aceitos na comunidade científica para as propriedades do CCTO é o modelo de capacitor de camada de barreira interna, ou *Internal Barrier Layer Capacitor* (IBLC). Esse modelo é caracterizado por uma estrutura heterogênea, em que os grãos semicondutores são separados por uma camada isolante presente nos contornos de grão, como ilustrado na Figura 9a). Os cubos cinzas representam os grãos e as linhas pretas os contornos de grãos, sendo uma combinação que resultaria em valores colossais de constante dielétrica [59,68,70].

Análises de espectroscopia de impedância, ilustrada na Figura 9b), mostram que em altas frequências há uma grande queda nos valores da capacitância nestes materiais, resultado da diminuição dos valores de constante dielétrica [70]. Segundo o autor [70], os valores mais altos de capacitância foram relacionados ao efeito da presença dos contornos de grãos, e os menores valores são associados aos grãos, comportamento explicado pelo modelo IBLC. Em baixas frequências, o campo elétrico alternado varia de forma suficientemente lenta para que os portadores de carga consigam migrar através do grão e se acumular nas barreiras associadas aos contornos de grão durante cada ciclo. A resposta dielétrica integra então tanto o grão semicondutor quanto os contornos isolantes, resultando em capacitância alta. Em altas frequências, o campo varia rapidamente demais para que os portadores de carga superem as barreiras de contorno no tempo de um ciclo, capturando apenas a resposta local do interior do grão. Com isso, a contribuição capacitiva dos contornos de grão é eliminada, reduzindo drasticamente a permissividade observada.[59,68,70].

Figura 9: (a) Ilustração do modelo IBLC, (b) dados de espectroscopia de impedância de capacitância \times frequência para uma amostra de CCTO, (c) modelo de circuito equivalente ideal para o processo de relaxação dielétrica do grão e contorno de grão.



Fonte: Adaptado de [70].

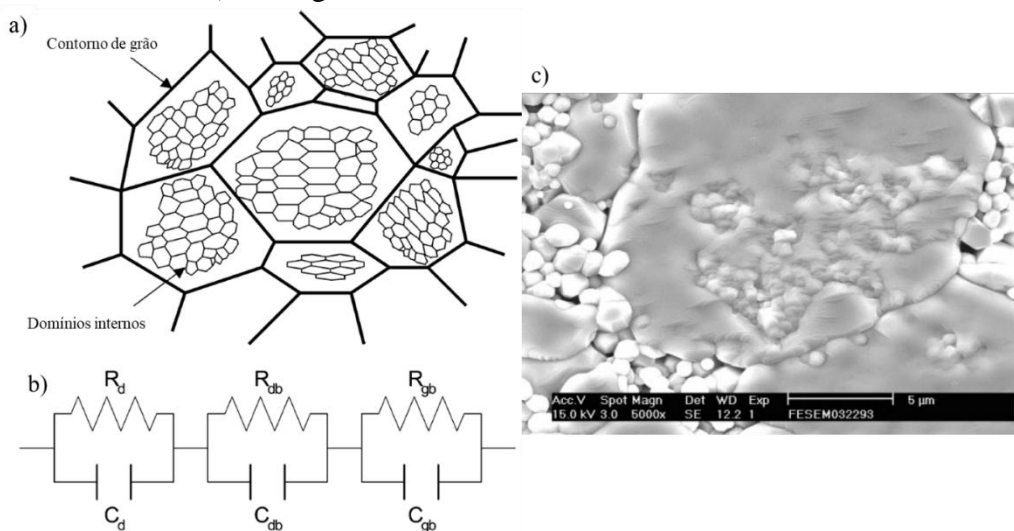
Na Figura 9c está representado um circuito de dois microconstituintes ligados em série compostos por dois elementos, um resistor e um capacitor, ligados em paralelo. No circuito resistor-capacitor (RC), $R1$ e $R2$ são as resistências que representam as resistências dos grãos ($R1$) e do contorno de grão ($R2$), na respectiva ordem, e $C1$ e $C2$ são a capacitância destes componentes. Esse modelo foi proposto, a partir de gráficos de impedância complexa, Z^* , que descrevem o processo de relaxação do grão e do contorno de grão das cerâmicas de CCTO. Assim, permite determinar as resistências de cada um dos componentes microestruturais, sendo que a diferença entre a resistividade do contorno de grão (ρ_{cg}) e do grão (ρ_g) pode ser de cinco ordens de grandeza. Os processos de relaxação dielétrica, nestes casos, são comumente relacionados ao modelo de Debye, em que os dipolos elétricos necessitam de tempo para se realinharem em resposta ao campo elétrico aplicado. Esse fenômeno é explicado pelo efeito de Maxwell–Wagner [71].

O mecanismo de relaxação de Maxwell-Wagner é observado em interfaces, ou seja, ocorre em materiais com microconstituintes eletricamente distintos. Quando um campo elétrico alternado é aplicado, cargas se acumulam nas interfaces em virtude da diferença entre os tempos de relaxação dos portadores de carga em cada microregião do material. Isso resulta em uma polarização interfacial que produz uma resposta dielétrica semelhante à relaxação de Debye. Ela é caracterizada por um tempo de relaxação dependente das propriedades elétricas das regiões constituintes e da geometria das interfaces nestes materiais, mesmo sem a presença de dipolos elétricos permanentes. Esse

efeito pode levar a altos valores de permissividade dielétrica, especialmente em baixas frequências [22,72].

A partir do modelo IBLC, diferentes modelos foram propostos para tentar explicar as diferentes respostas dielétricas observadas nas diversas amostras de CCTO produzidas nos mais variados estudos sobre esse material, pois algumas pesquisas mostravam a existência de mais mecanismos de relaxação além dos de contorno de grão e grão. Dentre eles, destaca-se o modelo de Capacitância de Barreira Dupla (Double Layer Barrier Capacitor, DBLC) [73–75], representado na Figura 10a), que considera a presença de duas camadas de barreiras, ou interfaces: As de contorno de grão (R_{gb}/C_{gb}) e contornos de subdomínios (R_{db}/C_{db}), também chamado de subgrão por outros autores [73–75], presentes dentro dos grãos (R_d/C_d), que podem ser representadas pelo circuito equivalente da Figura 10b). As barreiras de subdomínios são formadas por defeitos planares dentro do grão que contribuem para a resposta dielétrica do material. Assim, a polarização interfacial ocorre tanto nos contornos de grão quanto nos contornos de subdomínios, resultando em duas relaxações de Maxwell-Wagner distintas, que podem ser observadas nas propriedades relacionadas à admitância em função da frequência [73–75]. A Figura 10c) apresenta uma micrografia em que é possível visualizar uma amostra de CCTO produzida por Fang *et al.* [74], em que o autor relaciona com a esquematização do item a), para justificar a existência destas barreiras.

Figura 10: a) Representação esquemática do modelo DBLC, b) representação dos circuitos internos e c) micrografia de uma amostra de CCTO exibindo os subdomínios.



Fonte: Adaptado de [74].

Além da diferença marcante de condutividade entre grãos e contornos de grão, estudos [76–79] apontam para o papel de defeitos localizados em regiões específicas da

microestrutura, os chamados estados de armadilha profunda (*deep state traps*), na resposta dielétrica do CCTO. Esses estados de armadilha profunda estão associados, em geral, a defeitos estruturais mais complexos, como vacâncias de oxigênio agregadas, complexos de defeitos envolvendo cátions em diferentes estados de valência (por exemplo, $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ e $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$) e desordens locais de rede, frequentemente localizados nos contornos de grão. Tais defeitos introduzem níveis energéticos discretos dentro do *band gap* do material, capazes de aprisionar temporariamente portadores de carga (elétrons ou buracos eletrônicos), dificultando sua mobilidade sob a ação de um campo elétrico alternado [76–81].

Do ponto de vista da resposta elétrica, os estados de armadilha profunda podem ser interpretados como microconstituintes adicionais ao modelo clássico de dois componentes (grão semiconductor/contorno de grão isolante). Na representação por circuitos equivalentes, esses estados são frequentemente modelados por um elemento resistivo-capacitivo adicional, associado a uma região altamente resistiva e de elevada capacitância efetiva, situada, por exemplo, em contornos de subgrão ou em interfaces internas ao grão [78,79]. A presença dessas armadilhas profundas resulta em processos de relaxação dielétrica adicionais, com tempos de relaxação mais longos e energias de ativação distintas daquelas associadas exclusivamente ao bulk do grão ou ao contorno de grão. Dessa forma, a contribuição dessas armadilhas manifesta-se em faixas específicas de frequência, influenciando tanto os valores aparentes de constante dielétrica quanto o fator de perda dielétrica ($\tan\delta$) [78,79,81].

Além disso, os estados de armadilha profunda desempenham um papel importante na polarização interfacial do tipo Maxwell–Wagner. Em baixas frequências, os portadores de carga possuem tempo suficiente para migrar e se acumular nessas regiões defeituosas, sendo sucessivamente aprisionados e liberados pelos estados de armadilha [49,78]. Esse mecanismo de captura e emissão de portadores contribui para o aumento da polarização interfacial e, conseqüentemente, da permissividade efetiva do material. Por outro lado, em frequências mais altas, o campo alternado varia mais rapidamente do que o tempo característico de liberação dos portadores aprisionados, de modo que esses estados deixam de acompanhar a oscilação do campo, reduzindo sua contribuição à constante dielétrica e intensificando o caráter dispersivo da resposta dielétrica do CCTO [49,77,78].

Dessa maneira, a combinação entre grãos semicondutores, contornos de grão isolantes e regiões contendo estados de armadilha profunda, associadas à presença de

subdomínios e defeitos cristalinos complexos, confere ao CCTO uma microestrutura eletricamente heterogênea ainda mais rica do que a descrita pelo modelo IBLC tradicional [73–76,78,79]. O modelo DBLC [73–75], ao incorporar explicitamente a existência de múltiplas interfaces internas e de estados de armadilha profunda [76,78,79], fornece, portanto, uma base conceitual mais abrangente para a interpretação dos mecanismos que originam a constante dielétrica colossal observada nesse material, bem como para a compreensão da forte dependência dessas propriedades em relação às condições de processamento do CCTO.

2.3.2. Síntese para obtenção de CCTO

Com o aumento do número de estudos desenvolvidos para compreender as propriedades das cerâmicas à base de CCTO, diversas rotas de síntese desse material têm sido propostas [4,82], cada uma com sua particularidade quanto a vantagens de custos ou homogeneidade química, controle morfológico de partículas, etc. As principais metodologias de síntese aplicadas atualmente são: método de reação em estado sólido [83,84], método químico por via úmida [85], método de Pechini (sol-gel) [86,87], síntese de alta temperatura autopropagada (síntese por combustão) [88] e método de coprecipitação [13,59]. O método de coprecipitação será detalhado a seguir, visto que é a metodologia escolhida para o desenvolvimento deste trabalho para a síntese do CCTO, e foi selecionado por permitir bom controle da composição estequiométrica e homogeneidade em nível atômico, permitindo estudos precisos sobre variações composicionais [89–92].

2.3.2.1. Método de coprecipitação

O método de coprecipitação é muito utilizado para a síntese de materiais nanoestruturados [89–92], promovendo um bom controle da morfologia das partículas, da homogeneidade da mistura a nível atômico, escalabilidade de produção, redução do tempo e temperatura de calcinação, e, dependendo dos precursores e reagentes utilizados, pode ser ambientalmente amigável. No entanto, há diversos parâmetros que devem ser controlados, como a temperatura de reação, pH, concentração dos íons e contra-íons na solução e taxa de agitação. Esse método é utilizado para síntese de diversos materiais, como eletrodos para bateria de lítio (LiFePO_4) [93,94], hexaferrita de estrôncio [95], magnetita [89,95], óxido de titânio [96] e também o CCTO [13,21,97–99].

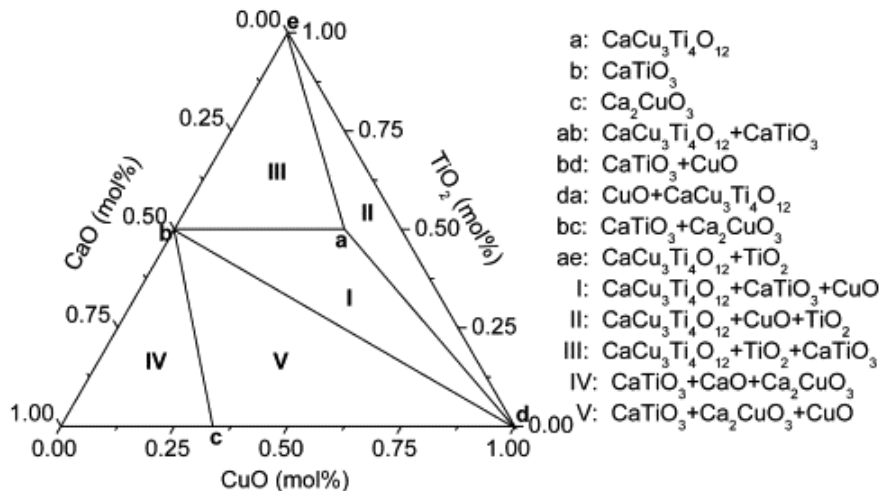
O método de coprecipitação prevê a ocorrência de diversas reações nas quais os precursores são acrescentados para que haja a reação de formação de compostos que contenham os íons de interesse. Alterações de pH, por exemplo, podem favorecer as reações de precipitação, formando uma mistura que contém compostos intermediários. Após a finalização das reações, a solução é filtrada ou seca e o produto final é calcinado, e assim é formado o pó cerâmico do material desejado [100–103].

Os estudos que utilizaram o método de coprecipitação para a síntese de CCTO mostraram que é possível obter pós cerâmicos com granulometria fina, variando de 100 nm até 10 μm . Além disso, esse método propicia a produção de pós com bom controle da composição de fases, produzindo cerâmicas puras de CCTO, e em determinados casos, para estudos sobre o impacto das fases secundárias nas propriedades do material, as quais são controladas estequiometricamente durante a síntese [3,59,99].

2.3.3. Variações estequiométricas e de atmosferas

A modificação estequiométrica de cerâmicas de CCTO pode ser promovida por meio da variação da proporção dos íons durante as rotas de síntese desse material, possibilitando estudos sobre como o excesso ou deficiência e substituição dos cátions Ca^{2+} , Ti^{4+} , Cu^{2+} influenciam as propriedades dielétricas do CCTO. Além disso, em função destas variações estequiométricas, fases secundárias tais como CuO , TiO_2 e CaTiO_3 podem ser formadas, que também podem atuar como agentes modificadores das propriedades do material. As possíveis fases formadas estão apresentadas no diagrama de fases ternário do sistema CuO-CaO-TiO_2 , representado na Figura 11.

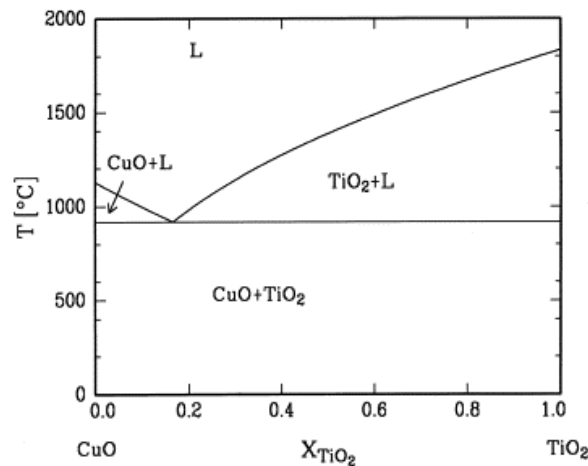
Figura 11: Diagrama de fases ternário do sistema CuO-CaO-TiO_2 .



Fonte: [104].

A literatura apresenta diversos estudos sobre as propriedades dielétricas de cerâmicas de CCTO com variações estequiométricas [13,14,105–107]. Embora, os trabalhos apresentem algumas divergências de resultados, concordam em um consenso: as cerâmicas que apresentam a segregação da fase secundária, rica em Cu nos contornos de grão, podem apresentar um grande crescimento de grãos, pois essa fase secundária se torna líquida durante a sinterização, favorecendo os mecanismos difusionais atuantes [59,108]. A Figura 12 apresenta o diagrama de fases do sistema CuO-TiO₂, que mostra a formação da fase eutética 83,3CuO–16,7TiO₂ mol% a temperatura de 919 °C [108], abaixo das temperaturas usuais de sinterização para o CCTO.

Figura 12: Diagrama de fases do sistema CuO-TiO₂.



Fonte: [108].

A formação desta fase líquida pode ocorrer durante a etapa de aquecimento para a sinterização, pois ainda há a existência destas fases durante o tratamento térmico, provenientes dos pós calcinados que não reagiram totalmente durante a calcinação [104], ou ainda devido à decomposição da fase CCTO em temperaturas de sinterização mais elevadas, geralmente acima de 1125 °C [46,70,109–111].

Essa decomposição pode gerar alterações na estrutura das fases presentes e microestrutura da cerâmica, formação de vacâncias de cobre e/ou oxigênio, e a precipitação da fase rica em CuO nos contornos, aumentando a condutividade do grão e a resistividade dos contornos. Contudo, para temperaturas de sinterizações elevadas (>1125 °C) ou patamares longos, o aumento da decomposição do CCTO e a intensificação da precipitação das fases secundárias nos contornos de grão, aumenta muito a espessura do contorno, reduzindo os valores de constante dielétrica [46].

No entanto, existem divergências sobre o impacto da presença desta fase secundária nas propriedades dielétricas do CCTO. Abu *et. al* [112] em seu estudo

produziram cerâmicas de $\text{CaCu}_{(3+x)}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ com $0 < x < 0,6$, obtendo cerâmicas com maiores valores de constante dielétrica com o aumento da quantidade de óxido de cobre. Por outro lado, Zhao *et. al* [46], em um estudo sobre a influência das condições de sinterização e perda da fase CuO nas propriedades dielétricas das cerâmicas de CCTO, argumentaram que a presença dessa fase rica em Cu nos contornos de grão é um fator determinante para ajustar as propriedades dielétricas, pois com o aumento da temperatura ou tempo de sinterização, ocorre a decomposição do CCTO.

Thomas *et. al* [113] demonstraram que a variação estequiométrica de Ca em cerâmicas $\text{Ca}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x = 0,97; 1,0; 1,1$), também pode afetar as propriedades dielétricas dessas cerâmicas. Amostras com deficiência de cálcio apresentaram valores de constante dielétrica maiores que amostras estequiométricas e que aquelas com excesso de Ca, variando de 25×10^3 para 13×10^3 para as amostras $\text{Ca}_{0,97}$ e $\text{Ca}_{1,1}$, respectivamente.

Por meio de modificações das quantidades estequiométricas de Cu e Ti, Gelfuso *et. al*[14], obtiveram cerâmicas $\text{CaCu}_x\text{Ti}_y\text{O}_{12}$ ($2,7 \leq x \leq 3,30$ e $3,25 \leq y \leq 4,75$) com variações das quantidades das fases secundárias CuO, TiO_2 e CaTiO_3 , constataram elevados valores de constante dielétrica, $\epsilon'_r = 2,1 \times 10^4$ e menores valores de perda dielétrica ($\tan\delta = 0,090$) para as cerâmicas com deficiência estequiométrica de cátions de Cu e Ti, para a amostra $\text{CaCu}_{2,9}\text{Ti}_{3,75}\text{O}_{12}$, enquanto as cerâmicas com excesso de cátions de Cu e Ti apresentaram menores valores de ϵ'_r e maiores valores de $\tan\delta$.

Os estudos que envolvem o uso de diferentes atmosferas durante a sinterização de cerâmicas de CCTO revelaram que tais alterações nas condições de preparação das cerâmicas têm um grande efeito na formação de vacâncias de oxigênio, na quantidade e na distribuição das distintas fases na microestrutura das cerâmicas [8,49,114,115]. Sabe-se que as propriedades dielétricas desses materiais, sinterizados em atmosferas oxidantes, propiciam condições para garantir uma maior estabilização da fase CCTO, e a formação de mínimas quantidades de fases secundárias, promovendo, em consequência, a redução dos valores de constante dielétrica. Por outro lado, o uso de atmosferas pobres em oxigênio, favorece uma maior formação das fases secundárias, podendo resultar em cerâmicas com constantes dielétricas maiores que as obtidas em atmosfera rica em oxigênio [8,49].

Felix *et. al* [8] sinterizaram cerâmicas à base de CCTO em atmosferas com crescente pressão parcial de oxigênio, variando de 0,001 a 100 % $p\text{O}_2$ para avaliação do impacto da presença de oxigênio na estabilidade das fases e na microestrutura deste material. Os resultados mostram que atmosferas pobres em oxigênio favorecem a

decomposição da fase CCTO, podendo ser totalmente decomposto, como ocorreu na presença de atmosfera com 0,001 % pO₂. Em atmosferas com pO₂ maiores que 7,5 %, foram obtidas cerâmicas apenas com a fase CCTO, e o aumento da pressão de oxigênio favoreceu o crescimento de grãos, causando a variação do tamanho médio de grãos entre 9 e 41 μm. Yu *et. al* [47] observaram uma grande variação dos valores de constante dielétrica em cerâmicas de CCTO sinterizadas ao ar. ($\epsilon'_r = 60 \times 10^3$, a 1 kHz), enquanto as cerâmicas sinterizadas em atmosfera pura de O₂ apresentaram uma grande redução dos valores de ϵ'_r (2×10^3 , a 1 kHz).

2.3.4. Importância dos defeitos cristalinos para as propriedades do CCTO

As vacâncias de oxigênio são defeitos estruturais pontuais fundamentais que desempenham um papel de destaque na definição das propriedades físicas, estruturais, elétricas e funcionais das cerâmicas. Esses defeitos ocorrem devido à ausência de íons oxigênio em alguns sítios na estrutura cristalina, resultando em mudanças locais no balanço de cargas, estados de valência dos cátions vizinhos e na dinâmica do transporte de portadores de carga [76,116]. No contexto dos materiais como o CCTO, a presença e a concentração dessas vacâncias de oxigênio são consideradas fatores-chave para a obtenção dos valores de constante dielétrica colossais que tornam esses materiais atrativos para aplicações em dispositivos eletrônicos e de armazenamento de energia [3,116].

A ocorrência desses defeitos está relacionada às condições de processamento, como temperatura de calcinação e sinterização, atmosfera de processamento (oxidante ou redutora), além das variações estequiométricas intencionais de cátions. Por exemplo, atmosferas redutoras promovem a criação de vacâncias de oxigênio, enquanto tratamentos em atmosferas ricas em O₂ tendem a reduzir ou suprimir tais defeitos na estrutura, estabilizando os cátions nos estados de oxidação Cu²⁺ e Ti⁴⁺ [104,117].

Como consequência, as vacâncias modulam diretamente o mecanismo de condução (alternando entre mecanismos dominados por buracos ou elétrons) e estão envolvidas na formação de barreiras de potencial em contornos de grão, potencializando o efeito Maxwell–Wagner, fator determinante para as elevadas constantes dielétricas do CCTO [118]. Além disso, há forte evidência de que a densidade de vacâncias de oxigênio interfere na mobilidade e concentração dos portadores de carga, no relaxamento dielétrico e até na estabilidade térmica da resposta do material em diferentes frequências e temperaturas [115].

Complementarmente, as barreiras Schottky que se formam nos contornos de grão do CCTO também podem afetar as propriedades dielétricas [119–121]. Isso ocorre devido à formação de barreiras nas interfaces entre os grãos semicondutores e os contornos de grão de maior resistividade, decorrente da redistribuição local de portadores de carga nessas regiões de heterogeneidade elétrica. Esse fenômeno é favorecido pela presença de vacâncias de oxigênio e por estados de valência reduzidos (Cu^+ e Ti^{3+}) dos íons Cu^{2+} e Ti^{4+} , que aumentam a densidade de defeitos carregados nas proximidades das interfaces [119–121].

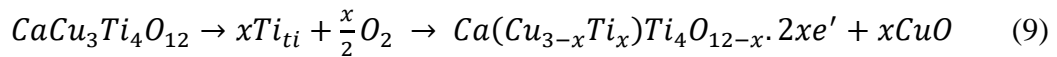
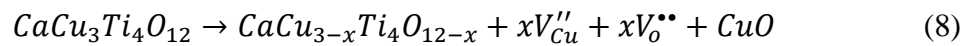
A altura e largura dessas barreiras Schottky são fortemente dependentes da concentração local de defeitos, particularmente de vacâncias de oxigênio e das variações de valências dos íons. Essas barreiras afetam também o mecanismo de relaxação Maxwell–Wagner, que estão presentes nas cerâmicas de CCTO. Deste modo, o controle da atmosfera durante o processamento cerâmico atua indiretamente sobre as propriedades dielétricas ao regular tanto a densidade de vacâncias de oxigênio quanto as características das barreiras Schottky formadas nos contornos de grão [119–121].

As vacâncias de oxigênio dificilmente são caracterizadas experimentalmente de forma direta. A literatura reporta um conjunto de técnicas avançadas que têm sido utilizadas para caracterizar esses defeitos cristalinos, dentre as quais se destacam técnicas como a Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS) e a Espectroscopia de Tempo de Vida de Aniquilação de Pósitrons (PALS), que permitem a caracterização indireta das vacâncias de oxigênio [10,16,122].

A técnica de XPS permite investigar a composição química superficial e os estados de valência dos cátions presentes no CCTO, com alto grau de resolução energética (possibilitando distinguir diferenças de alguns décimos de eV nas energias de ligação). A partir da análise dos espectros, é possível inferir indiretamente a presença de vacâncias de oxigênio, uma vez que, essas vacâncias provocam alterações mensuráveis nas razões entre as espécies catiônicas (como a variação da razão de Cu^+ e Ti^{3+} em relação a Cu^{2+} e Ti^{4+}), além de alterar a intensidade e o posicionamento dos picos relacionados ao íon oxigênio [89,116].

Dessa forma, é possível, por exemplo, avaliar amostras processadas em atmosfera redutora (tendendo a apresentar altas concentrações de vacâncias) quanto à presença/acúmulo de cátions em estados de oxidação reduzidos, enquanto amostras tratadas em oxigênio tendem a mostrar predomínio de estados mais oxidados, refletindo menor concentração de vacâncias.

Exemplos clássicos desse tipo de análise aparecem nos estudos de Zhao *et al.* [46,123], que demonstram a capacidade do XPS de diferenciar alterações superficiais desses estados de valência em cerâmicas de CCTO, e podem ser descritas pela notação de Kröger-Vink, como exemplificadas nas equações 8 e 9. Durante a sinterização em altas temperaturas, a decomposição parcial do CCTO e as formações de fases como CuO geram vacâncias de cobre (V''_{Cu}) e oxigênio (V_o^{**}). Em atmosfera oxidante, as vacâncias de oxigênio são preenchidas, mas as de cobre persistem, podendo ser preferencialmente, ocupadas por íons Ti^{4+} , em excesso, formando defeitos doadores Ti_{Cu}^{**} associados a elétrons fracamente ligados (e'). Esses elétrons livres podem ser capturados por íons Ti^{4+} ou Cu^{2+} , resultando nas transições $Ti^{4+} + e' \rightleftharpoons Ti^{3+}$ e $Cu^{2+} + e' \rightleftharpoons Cu^+$, conferindo semicondutividade tipo-n aos grãos e explicando a coexistência dos múltiplos estados de valência dos íons Cu e Ti, detectados por XPS.



A técnica conhecida como PALS se destaca por ser sensível para a detecção de defeitos cristalográficos de volume aberto, como vacâncias e clusters. No caso do CCTO, assim como em outros óxidos do tipo perovskita, os pósitrons são sensíveis, principalmente, a defeitos com carga efetiva negativa ou neutra, como vacâncias catiônicas (V''_{Cu} , V''_{Ti} e V''_{Ca}). Embora vacâncias de oxigênio isoladas (V_o^{**}), geralmente, repilam pósitrons devido à sua carga efetiva positiva, elas, frequentemente, formam complexos com vacâncias catiônicas ou clusters de defeitos que atuam como centros eficientes de armadilhamento para os pósitrons [55].

Porém, vale ressaltar que a identificação de vacâncias de oxigênio via PALS é, fundamentalmente, indireta pois, a técnica não distingue quimicamente o tipo de vacância, mas alterações nos tempos de vida dos pósitrons. Essas alterações são associadas, de forma consistente, à densidade e ao tamanho desses defeitos [55]. Para as vacâncias de oxigênio, o tempo de vida do pósitron no local será maior (pois há menos elétrons para serem aniquilados em comparação à rede intacta), mas não é infinito, ou seja, sempre haverá alguma chance de aniquilação devido ao decaimento exponencial da

densidade de probabilidade de existência do pósitron e de sua sobreposição com orbitais vizinhos [57].

Assim, esta técnica ajuda também a avaliar mudanças induzidas por processos como sinterização e tratamentos térmicos ou atmosferas específicas. Variações nas componentes do tempo de vida, amplitudes e ajuste das curvas obtidas por PALS podem indicar, por exemplo, maior concentração de vacâncias de oxigênio após tratamento em atmosfera redutora ou redução significativa desses defeitos após tratamentos em atmosferas oxidantes [55,57,122]. Essa sensibilidade volumétrica torna a técnica de PALS altamente complementar à técnica de XPS, que investiga camadas superficiais.

Estudos utilizando a técnica de PALS mostram que, em amostras policristalinas de CCTO, é possível detectar o crescimento de aglomerados de vacâncias ou o surgimento de poros de maiores dimensões, fenômenos que impactam diretamente na condutividade, na armadilha de portadores e na resposta dielétrica do material [50,58]. A sensibilidade técnica de PALS para detectar a evolução da formação de defeitos é particularmente relevante, e pode ser utilizada para analisar o modelo de clusters de percolação proposto por Fang *et al.* [124], onde a densidade e distribuição de vacâncias determinam a formação de nanodomínios polarizados que governariam a resposta dielétrica macroscópica

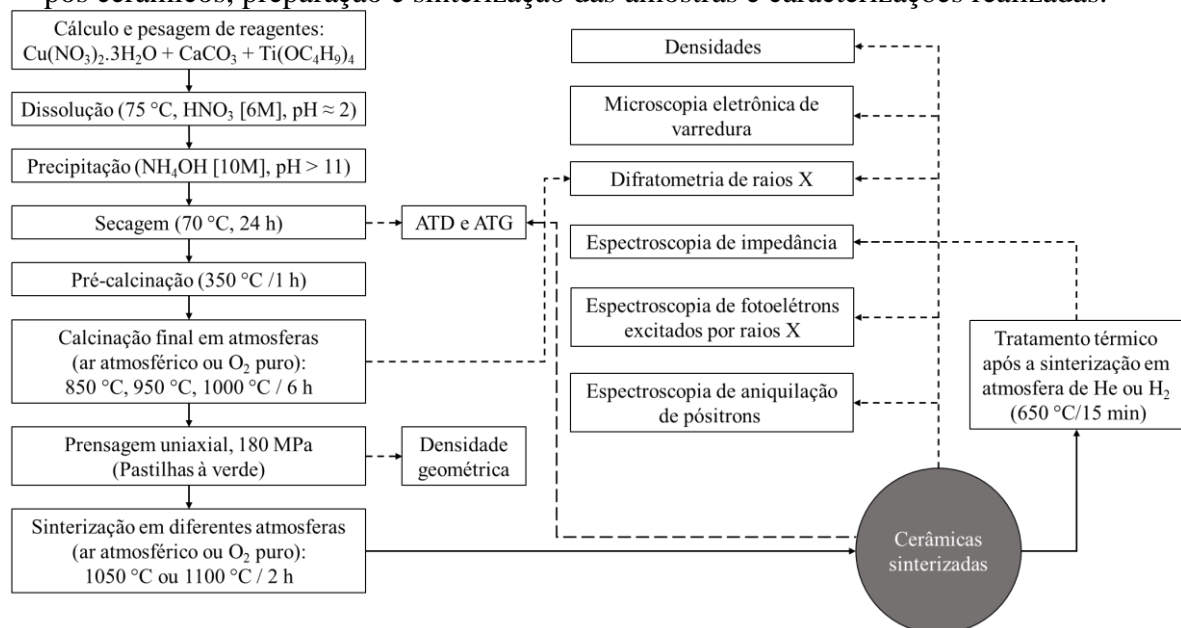
A combinação das análises via XPS e PALS confere robustez e abrangência à caracterização dos defeitos pontuais permitindo correlacionar sua influência nas propriedades macroscópicas das cerâmicas de CCTO. Enquanto o XPS fornece informações detalhadas dos estados de oxidação dos componentes químicos superficiais e alterações na estequiometria local, a técnica de PALS possibilita sondar o volume dos defeitos presentes na estrutura interna do material, identificando e quantificando sua densidade e natureza. Essa dualidade de abordagem contribui diretamente para a análise dos mecanismos de formação, evolução e eliminação das vacâncias de oxigênio, promovendo uma compreensão completa do impacto dos parâmetros de síntese e processamento nas propriedades finais do CCTO.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

O método de coprecipitação foi utilizado para obter os pós precursores das cerâmicas de CCTO. Foram produzidos pós com composição estequiométrica $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO1.0) e com excesso de cálcio $\text{Ca}_{1,1}\text{Cu}_{3,0}\text{Ti}_{4,0}\text{O}_{12}$ (CCTO1.1), sendo que, neste último caso, o excesso de cálcio foi introduzido diretamente no cálculo estequiométrico, realizando-se o balanço para a fórmula e utilizando-se uma quantidade maior de carbonato de cálcio em relação à composição estequiométrica, sem compensação nas quantidades de Cu ou Ti. Essa abordagem visou promover variações das quantidades de fases secundárias presentes no CCTO e também gerar pós com diferentes distribuições de tamanho de partículas. Em etapa posterior à coprecipitação, o material foi calcinado em diferentes temperaturas (850 °C, 950 °C ou 1000 °C) durante 6 horas em diferentes atmosferas (ar atmosférico e oxigênio puro) com fluxo dos gases de 50 ml/min. Os pós foram prensados em formato de discos e sinterizados em diferentes temperaturas a 1050 °C ou 1100 °C, durante 2 h, ao ar atmosférico, ou em atmosfera de oxigênio puro, seguindo a mesma atmosfera usada na calcinação.

O fluxograma apresentado na Figura 13 apresenta os procedimentos utilizados para a síntese dos pós, confecção e sinterização das cerâmicas, assim como todas as caracterizações, as quais serão detalhadas nos subtópicos seguintes, que foram realizadas das amostras no desenvolvimento do trabalho.

Figura 13: Fluxograma descritivo da metodologia utilizada: Condições de síntese dos pós cerâmicos, preparação e sinterização das amostras e caracterizações realizadas.



Fonte: [Autor].

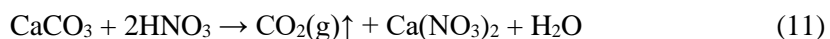
3.1. Síntese dos pós cerâmicos: CCTO1.0 e CCTO1.1

O método de coprecipitação química [13,14,19,125] foi utilizado para sintetizar os pós cerâmicos à base de CCTO, partindo-se dos precursores nitrato de cobre II trihidratado ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 99 % de pureza), carbonato de cálcio (CaCO_3 , 99 % de pureza), e butóxido de titânio ($\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, 97 % de pureza), todos produzidos pela *Aldrich Chemical Company*. Os precursores foram pesados em uma balança analítica Marte, modelo AY220, com precisão de 0,0001 g, para preparar aproximadamente 12 g de mistura dos compostos precursores dos pós de CCTO, de acordo com as proporções molares ($\text{CaCu}_{3,0}\text{Ti}_{4,0}\text{O}_{12}$ ou $\text{Ca}_{1,1}\text{Cu}_{3,0}\text{Ti}_{4,0}\text{O}_{12}$). Deram origem aos pós, doravante denominadas como CCTO1.0 e CCTO1.1, respectivamente.

As reações tiveram início utilizando agitação magnética a 70 °C para misturar de butóxido de titânio em 20 ml de solução aquosa de HNO_3 [6 M] em um béquer. A reação de hidrólise do butóxido de titânio, que acontece em consequência à nitração dos íons de titânio, resultando na formação de um sal solúvel de oxinitrado de titânio, ou nitrato de titanila ($\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$), identificada pela visualização de uma solução levemente amarelada. Esta reação está representada na Equação 10.

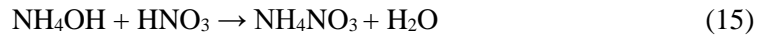
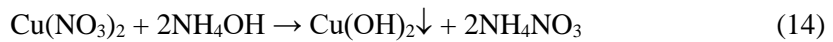
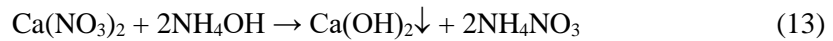
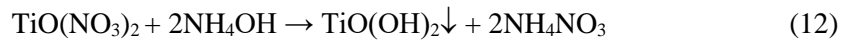


Posteriormente, foi adicionado à solução o carbonato de cálcio, que reagiu com o ácido nítrico excedente, resultando no sal solúvel de nitrato de cálcio ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) e dióxido de carbono (CO_2), em que a possível reação ocorrida está representada na Equação 11.



Por último, adicionou-se à solução o $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, que apenas se dissolveu, resultando, por fim, em uma solução de cor azul, característica do nitrato de cobre II trihidratado, contendo os íons metálicos de interesse (Ti^{4+} , Ca^{2+} e Cu^{2+}).

À essa solução, de pH ácido ($\text{pH} \approx 2$) foi adicionado hidróxido de amônio $\text{NH}_4\text{OH}(\text{aq})$ [10 M] em quantidade suficiente para elevar o pH da solução para $\text{pH} > 11$, o que favorece as reações de precipitação, formando hidróxidos metálicos insolúveis dos cátions de Ti^{4+} , Ca^{2+} e Cu^{2+} . As possíveis reações são apresentadas nas Equações 12 a 14. O sal solúvel de nitrato de amônio (NH_4NO_3) é formado como subproduto destas reações e também por reação direta, segundo a Equação 15.



As misturas alcalinas obtidas, contendo os hidróxidos metálicos, foram secas em estufa a temperatura de 70 °C por 24 h. Em seguida, os pós coprecipitados secos destes compostos intermediários foram macerados em almofariz. Os pós coprecipitados foram pré-calcinados em forno elétrico convencional a 350 °C, ao ar, por 1 h, para a decomposição dos compostos orgânicos, os quais foram eliminados na forma gasosa. Após o resfriamento, esses pós pré-calcinados foram macerados em almofariz durante 10 min, com o intuito de homogeneizá-los. Em seguida, visando obter pós cerâmicos com diferentes composições de fases secundárias e distribuição de tamanho de partículas, foram feitas calcinações em diferentes temperaturas, 850 °C, 950 °C ou 1000 °C, em diferentes atmosferas (ar atmosférico ou oxigênio puro) empregando patamar de 6 horas, taxa de aquecimento de 10 °C/min, e resfriamento ao forno.

Durante todo o tratamento térmico (incluindo o resfriamento), quando utilizada a atmosfera de oxigênio puro, foi mantido um fluxo de gás em 50 ml/min. A definição destes parâmetros de calcinação foi feita mediante os resultados obtidos das análises de ATD e ATG, cujas discussões são aprofundadas no capítulo Resultados e Discussões, apresentados no tópico 4.1.

Após a calcinação, os pós cerâmicos foram macerados em almofariz por 15 min a seco, durante 10 min em álcool isopropílico, a fim de desaglomerar os pós para serem prensados na forma de discos, posteriormente.

3.2. Conformação e sinterização dos pós cerâmicos

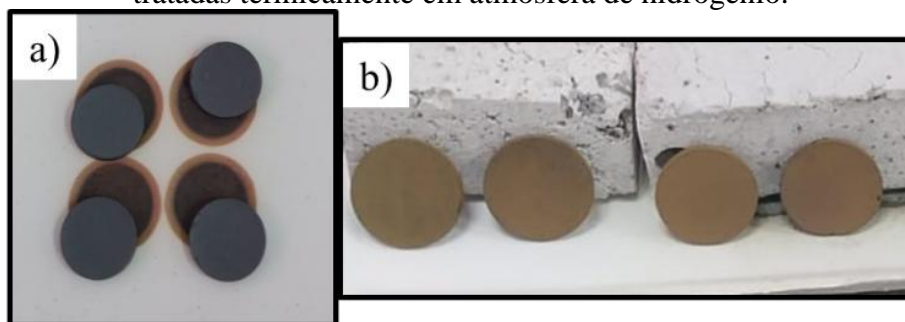
Os pós cerâmicos calcinados à base de CCTO foram prensados uniaxialmente com a finalidade de produzir amostras na forma de discos. Para a prensagem foi utilizado um molde cilíndrico de aço ferramenta, aplicando uma pressão de 180 MPa. Assim, foram produzidas amostras com, aproximadamente, massa de 0,45 g, 12,0 mm de diâmetro e 1,5 mm de espessura. Após a compactação, foi calculada a densidade geométrica e a densidade geométrica relativa das amostras à verde a partir de suas massas e dimensões, a densidade ponderada para cada uma composição, utilizada no cálculo, foi obtida a partir das caracterizações por difratometria de raio X, detalha no item 3.3.3.

Seis amostras produzidas a partir de cada uma das estequiometrias dos pós (CCTO1.0 ou CCTO1.1), foram sinterizadas simultaneamente (a nomenclatura para identificar cada amostra está apresentada na Tabela 2), em um forno elétrico tubular convencional nas atmosferas de ar atmosférico ou oxigênio puro, em diferentes temperaturas, 1050 °C ou 1100 °C durante 2 h, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, mantendo o mesmo fluxo para a atmosfera de oxigênio (50 ml/min) durante o aquecimento e o resfriamento, dentro do forno. Após a sinterização, as amostras foram lixadas de forma a deixar as faces paralelas, utilizando lixas metalográficas SKILL-TEC P80, P220, P400, P600 e P1200, resultando em pastilhas com dimensões de aproximadamente 10,0 mm de diâmetro e 1,0 mm de espessura.

A partir das amostras sinterizadas, que foram separadas em pares, o primeiro par permaneceu sem tratamento térmico após a sinterização, e os outros dois pares foram destinados para tratamentos térmicos posteriores. Um par foi tratado termicamente em atmosfera de He puro e o outro em atmosfera de hidrogênio, H₂ (10 % vol H₂/N₂). Para cada um destes pares, uma amostra foi destinada as caracterizações físicas, estruturais, microestruturais e a outra para as caracterizações elétricas. A temperatura de tratamento térmico após a sinterização foi definida em 650 °C, como será detalhada no Tópico 4.1.

Conforme mencionado, estes tratamentos alteraram a concentração de vacâncias de oxigênio, segundo trabalhos prévios do presente autor [13,19,20] Diferentes atmosferas de tratamento térmico (O₂, ar, He e H₂) impõem distintas pressões parciais de oxigênio, levando a variações na concentração de vacâncias de oxigênio e nos estados eletrônicos associados aos defeitos presentes nas cerâmicas de CCTO, sendo uma excelente estratégia para estudos fenomenológicos deste material.. Assim, dentre as amostras sinterizadas de CCTO, um grupo de cerâmicas sem tratamento em atmosfera redutora, e outro com tratamento em atmosfera inerte ou redutora (em He e H₂). No entanto, ao realizar o tratamento térmico com a atmosfera de hidrogênio, houve a degradação de todas as amostras, conforme pode ser observado na Figura 14, com a mudança da coloração das amostras de cinza para ocre, que indicou a formação excessiva da fase rica em cobre, tornando as amostras condutoras, inviabilizando as demais caracterizações.

Figura 14: a) Amostras sinterizadas, sem tratamento térmico; b) Amostras sinterizadas, tratadas termicamente em atmosfera de hidrogênio.



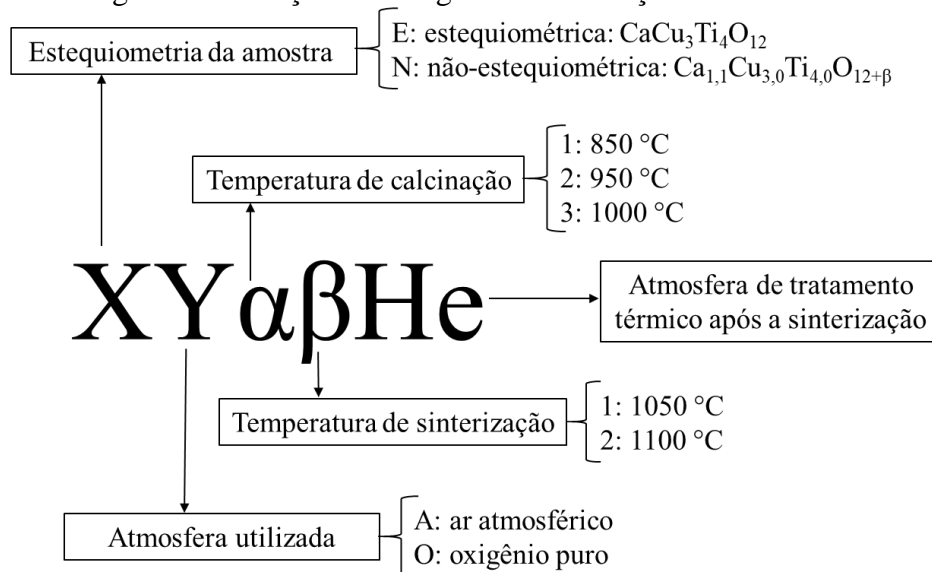
Fonte: [Autor].

Desta forma, não foram obtidas amostras tratadas com a atmosfera de hidrogênio, H_2 (10 % vol H_2/N_2). Assim, o desenvolvimento do trabalho foi realizado, seguindo com caracterizações somente para as amostras tratadas termicamente em hélio.

Os códigos utilizados para identificar as amostras, exemplificado na Figura 15, estão relacionados na Tabela 2. Como exemplo, a amostra EA11 refere-se à amostra estequiométrica ($CaCu_3Ti_4O_{12}$), calcinada a $850\text{ }^\circ\text{C}$, sinterizada em $1050\text{ }^\circ\text{C}$, ao ar, mas, não passou por nenhum tratamento térmico após a sinterização. A sigla He foi acrescentada ao nome da amostra para identificar que ela foi submetida ao tratamento pós-sinterização em atmosfera de hélio (por exemplo, EA11He)

As amostras ditas não estequiométricas ($Ca_{1,1}Cu_{3,0}Ti_{4,0}O_{12+\beta}$) receberam a indicação da letra “N”, por exemplo, a amostras NA32 é a amostra não estequiométrica ($Ca_{1,1}Cu_{3,0}Ti_{4,0}O_{12+\beta}$), calcinada na temperatura de $1000\text{ }^\circ\text{C}$, sinterizada em $1100\text{ }^\circ\text{C}$.

Figura 15: Notação do código de identificação das amostras.



Fonte: [Autor].

Tabela 2: Relação entre o código de identificação e os parâmetros utilizados para a produção das cerâmicas estudadas.

Temperatura de calcinação	Temperatura de sinterização	Atmosfera de tratamento térmico	Pós			
			CCTO 1.0 ar	CCTO 1.0 O ₂	CCTO 1.1 ar	CCTO 1.1 O ₂
Amostras						
850 °C	1050 °C	-	EA11	EO11	NA11	NO11
		He	EA11He	EO11He	NA11He	NO11He
	1100 °C	-	EA12	EO12	NA12	NO12
		He	EA12He	EO12He	NA12He	NO12He
950 °C	1050 °C	-	EA21	EO21	NA21	NO21
		He	-	-	-	-
	1100 °C	-	EA22	EO22	NA22	NO22
		He	-	-	-	-
1000 °C	1050 °C	-	EA31	EO31	NA31	NO31
		He	-	-	-	-
	1100 °C	-	EA32	EO32	NA32	NO32
		He	-	-	-	-

Fonte: [Autor].

3.3. Métodos e técnicas de caracterização

3.3.1. Análise térmica diferencial e termogravimétrica

As análises térmicas diferenciais (ATD) e termogravimétricas (ATG) foram realizadas utilizando o equipamento Netzsch STA-409, visando a compreensão dos eventos térmicos que auxiliem na definição das temperaturas de calcinação e dos tratamentos térmicos realizados nas amostras pós-sinterização, nas distintas atmosferas. Assim, foram realizadas ATD/ATG para:

- Para os pós precursores de ambas estequiometrias, obtidos na reação de coprecipitação, variou-se a temperatura entre 25 °C e 1000 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min, utilizando as mesmas atmosferas (e mesmo fluxo de 50 ml/min, para atmosfera de oxigênio) que foram posteriormente, aplicadas na calcinação dos pós e da sinterização das amostras, ou seja, ao ar atmosférico ou em oxigênio puro.

- Em uma das amostras sinterizadas foi realizada medida de análise termogravimétrica exploratória visando investigar os eventos térmicos que ocorreriam com a utilização atmosfera fortemente redutora e altamente reativa, capaz de promover de maneira mais intensa a redução dos óxidos presentes na amostra e, conseqüentemente, evidenciar de forma mais pronunciada os efeitos da atmosfera sobre a perda de oxigênio e a formação de vacâncias. Foram realizados dois ciclos consecutivos, com atmosferas diferentes. O primeiro ciclo em atmosferas de H₂ (10% vol H₂/N₂), e posteriormente, após

o resfriamento foi realizado o segundo ciclo, em O₂ puro, ambos variando entre 25 °C e 1000 °C, sob taxa de aquecimento de 10 °C/min. Esta análise, na amostra já sinterizada, foi conduzida em uma fração correspondente à ¼ da amostra, pois é uma geometria de amostra que se adequa ao tamanho do cadinho de alumina do equipamento. A partir destas curvas de ATG, no estágio de aquecimento (em rampa), foi possível obter as temperaturas em que ocorre a maior taxa de variação de massa, a qual estaria associada à perda ou ganho de oxigênio das cerâmicas e, conseqüentemente, que poderia estar associado à formação de vacâncias de oxigênio. Estes resultados serão discutidos detalhadamente, mais adiante, nos capítulos de Resultados e Discussão.

3.3.2. Difratomia de raios X

A caracterização por difratometria de raios X (DRX) foi realizada para os pós cerâmicos calcinados e para as cerâmicas sinterizadas, em suas superfícies lixadas, utilizando o difratômetro *PANalytical*, modelo *X'Pert PRO*. As condições de caracterização empregadas consistiram na aplicação de 40 kV/40 mA, utilizando a radiação CuK α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), com intervalo de varredura 2θ entre 10 ° e 90 ° com passo de 0,02 °, em modo de varredura contínua com tempo de interação de 1 segundo por passo. A identificação das fases presentes nas amostras foi realizada de acordo com os cartões padrão PDF-2 Release 2003 (Powder Diffraction File).

As análises dos difratogramas foram feitas utilizando o aplicativo *X'Pert Highscore Plus*, a partir do qual foram realizados cálculos de semiquantificação das fases cristalinas presentes, em porcentagem de massa. Essa semiquantificação foi realizada, ajustando para todas as amostras utilizando o método de Rietveld [126–128], obtendo valores de goodness of fit (GOF) inferiores a 4, apresentados nas Tabelas A1 e A2 em apêndice, para todos os refinamentos, a partir dos seguintes cartões:

- **CCTO:** PDF 01-075-2188;
- **CuO - Tenorita:** PDF 01-080-0076;
- **TiO₂ - Rutilo:** PDF 01-073-1765;
- **CaTiO₃ - Titanato de cálcio:** PDF 01-076-2400.

3.3.3. Densidades ponderada, geométrica e aparente

A determinação da densidade ponderada (d_p), densidade geométrica (d_g) e aparente (d_a) permitiram avaliar a evolução da densificação das cerâmicas. De acordo

com os resultados das caracterizações estruturais obtidos por meio de DRX, as cerâmicas de CCTO apresentam distintas fases em sua microestrutura, que possuem densidades diferentes da fase estequiométrica de CCTO.

Portanto, utilizando as densidades teóricas, fornecidas pelos cartões-padrão das fases identificadas, tem-se que a fase CCTO possui densidade de 5,05 g/cm³, para a fase CuO tem-se 6,49 g/cm³, para a fase TiO₂ 4,26 g/cm³ e a para a fase CaTiO₃ tem-se a densidade de 4,03 g/cm³. Assim, foram usadas estas densidades teóricas para calcular as densidades ponderadas para cada amostra (pós calcinados e cerâmicas sinterizadas) de CCTO produzida, conferindo resultados de densidade mais precisos. A Equação 16 propõe o cálculo da d_p [g/cm³] utilizando uma média ponderada a partir da semiquantificação (SQ) das fases obtidas dos difratogramas.

$$d_p \text{ CazCuxTiyO12} = [(\%SQ \text{ fase CCTO})(d_t \text{ CCTO}) + (\%SQ \text{ fase CuO})(d_t \text{ CuO}) + (\%SQ \text{ fase TiO}_2)(d_t \text{ TiO}_2) + (\%SQ \text{ fase CaTiO}_3)(d_t \text{ CaTiO}_3)] \quad (16)$$

A densidade geométrica (d_g) à verde foi calculada para cada amostra a partir das dimensões das amostras cilíndricas e suas respectivas massas, seguindo a Equação 17.

$$d_g = \frac{m_s}{\pi \left(\frac{\phi}{2}\right)^2 h} \quad (17)$$

em que d_g é a densidade geométrica da amostra (g/cm³), m_s é a sua massa (g) medida em uma balança analítica ($\Delta m \pm 0,0001g$), ϕ e h é o diâmetro (cm) e a espessura (cm), respectivamente, que foram medidos utilizando um paquímetro ($\Delta c \pm 0,002cm$). Então, utilizando os valores das d_p calculados a partir dos difratogramas, determinou-se a densidade geométrica relativa (d_{gr}), por meio da Equação 18. Para o cálculo dos valores de d_p , d_g e d_{gr} para as amostras sinterizadas os mesmos procedimentos foram seguidos.

$$d_{gr} = \frac{d_g}{d_p} \times 100\% \quad (18)$$

Para as cerâmicas sinterizadas, além da densidade geométrica foi calculada também a densidade aparente, d_a , de acordo com a norma ASTM C 20-00 [129], utilizando a Equação 19. Sendo assim, realizou-se medidas da massa imersa após as amostras ficarem submersas em água de osmose reversa por 24 h, de modo que toda a porosidade aberta

das amostras ficasse preenchida com água. Então, mediu-se a massa úmida, após retirar a água superficial em excesso com um papel umedecido. Todas as medidas, de massa seca, imersa e úmida, foram realizadas em uma balança analítica Marte, modelo AY220 ($\Delta m \pm 0,0001 \text{g}$).

$$d_a = \frac{m_s}{m_u - m_i} \times d_l \quad (19)$$

em que d_a é a densidade aparente da amostra (g/cm^3), m_s a massa seca (g), m_u a massa úmida (g), m_i a massa imersa (g) e d_l a densidade do líquido (g/cm^3) de imersão, no caso a água de osmose reversa, à temperatura em que se efetua a medição. A densidade aparente relativa, d_{ar} foi determinada a partir da equação 20:

$$d_{ar} = \frac{d_a}{d_p} \times 100\% \quad (20)$$

3.3.4. Microscopia eletrônica de varredura

Utilizando a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), obteve-se micrografias dos pós calcinados e das cerâmicas. As micrografias dos pós foram obtidas a partir de amostras dispersas fisicamente sobre fita de carbono. As análises, permitiram realizar o estudo da morfologia e a determinação do tamanho e distribuição de tamanho das partículas.

As cerâmicas sinterizadas foram fraturadas, e os fragmentos foram colados em fita de carbono favorecendo a visualização das superfícies de fratura, o que permite a visualização do interior da amostra. Estas análises possibilitaram observar a morfologia e tamanho de grão, bem como a distribuição das fases. As análises micrográficas foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura da marca *Phenom* modelo *ProX*, utilizando o detector de elétrons retro-espalhados (BackScattered electrons Detector-BSD).

A determinação da distribuição do tamanho de partículas e de grãos foram realizadas com o auxílio do aplicativo *ImageJ* [130,131], medindo a área projetada das partículas ou dos grãos, calculando-se o diâmetro equivalente de um círculo desta mesma área. A partir destes dados, obtiveram-se histogramas de frequência simples de tamanho de partículas e de grãos, em porcentagem de número de partículas ou grãos, utilizando um método adaptado da norma ASTM E112-10 [132]. Também foram plotadas as curvas de frequência acumulada, em número de partículas ou grãos, para descreverem o

comportamento da distribuição de tamanho de partículas (DTP) e de grãos (DTG), e a partir destas curvas puderam ser obtidos os valores de D_{10} , D_{50} e D_{90} .

3.3.5. Caracterização dielétrica - Espectroscopia de Impedância

Para as caracterizações por espectroscopia de impedância, as cerâmicas tiveram suas superfícies lixadas, de forma a garantir o paralelismo entre as faces. Então, eletrodos foram depositados às cerâmicas, aplicando tinta prata sobre suas faces e realizando uma queima a 600 °C durante 5 min.

As caracterizações dielétricas foram realizadas utilizando um impedancímetro da marca *Keysight*, modelo *E4990A*, a partir do qual obteve-se os valores de impedância real e imaginária (Z' e Z''), em uma faixa de 20,0 Hz a 5,0 MHz, a temperatura ambiente, aplicando 500 mV de amplitude de sinal.

Medidas de impedância em função da temperatura, entre 20 e 200 °C, ao ar atmosférico, foram realizadas para as amostras de CCTO, para obter os valores da resistência (Z') e reatância (Z'') e assim produzir os gráficos de Cole-Cole [40] das funções de admitância. A partir dos gráficos de módulo elétrico, $M' \times M''$, obtidos pelas equações 21 e 22, foram determinados quantos microconstituintes compõem o circuito equivalente a serem estudados.

Por outro lado, por meio dos gráficos de resistividade complexa ($\rho' \times -\rho''$), calculados a partir dos valores de Z' e Z'' , foram realizados os ajustes das curvas, utilizando o aplicativo EIS Spectrum Analyser [39], e assim, calculados os valores de resistividade e permissividade para cada um dos microconstituintes presentes, o que também permitiu calcular os valores de energia de ativação por meio da equação 23.

$$M' = \omega C_0 Z'' \quad (21)$$

$$M'' = \omega C_0 Z' \quad (22)$$

$$\rho = \rho_0 e^{E_a/kT} \quad (23)$$

Em que, E_a é a energia de ativação, k é a constante de Boltzmann ($8,617 \times 10^{-5}$ eV/K) e T é a temperatura absoluta em Kelvin.

3.3.6. Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X

As análises de XPS foram realizadas em um espectrômetro PHI 548, utilizando radiação Al K α não monocromática, com potência de 250 W e corrente de 20 mA. Os espectros resolvidos foram adquiridos com energia de passagem de 50 eV, proporcionando resolução de energia de $\pm 0,5$ eV. A pressão base de operação foi inferior a 5×10^{-10} Torr. A calibração da escala de energia foi realizada utilizando a energia de ligação C–C igual a 284,8 eV. Os espectros de alta resolução foram ajustados utilizando funções de soma gaussiana-lorentziana e subtração de fundo do tipo Shirley.

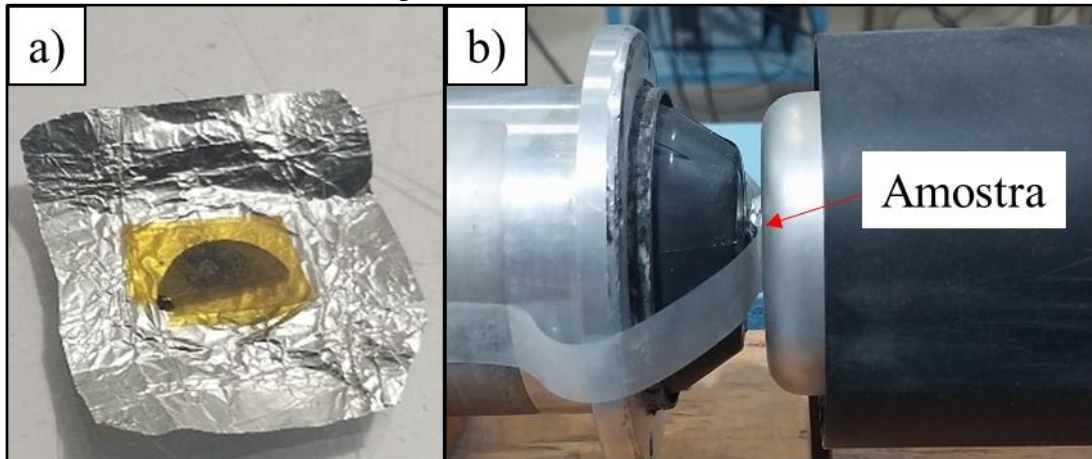
Gráficos de CPS em função da Energia (eV), para Cu2p e Ti2p foram obtidos e pois os estados de oxidação destes íons (Cu⁺ e Cu²⁺ ou Ti³⁺ e Ti⁴⁺) são indicativos indiretos da presença de vacâncias de oxigênio, visto que a redução parcial de Cu²⁺ para Cu⁺ (ou Ti³⁺ e Ti⁴⁺) está associada à deficiência de oxigênio na estrutura cristalina do CCTO [8,16,47,133].

3.3.7. Espectroscopia de Tempo de Vida de Aniquilação de Pósitrons

As medidas de PALS foram realizadas com o objetivo de investigar defeitos estruturais induzidos por variações na composição das amostras estudadas, com ênfase nas mudanças no tamanho e na concentração de defeitos. Para isso, foi utilizado um espectrômetro colinear fast-fast com resolução temporal de 250 ps. A fonte de pósitrons consistiu em 10 μ Ci de ²²NaCl, encapsulada entre duas folhas idênticas de Kapton com espessura de 7,5 μ m, representada pela película amarela na Figura 16 a), foi posicionada entre duas metades da mesma amostra.

A amostra foi dividida na metade, e então posicionada simetricamente, metade de cada lado da fonte de pósitrons, com ambas as superfícies da cerâmica em contato direto com as folhas de Kapton contendo a fonte radioativa e então fixada entre os detectores, como apresentado na Figura 16 b). Todos os espectros foram adquiridos à temperatura ambiente (≈ 25 °C) com duração de aquisição suficiente para acumular entre $1,5$ a $2,0 \times 10^6$ contagens por espectro, e analisados por meio do programa PALSfit [51]. O número de contagens acumuladas foi determinado como um equilíbrio entre a necessidade de reduzir incertezas estatísticas e o tempo de permanência da amostra sob radiação, minimizando possíveis efeitos de irradiação.

Figura 16: a) Metade de uma amostra com a folha de Kapton (amarelada), e b) amostra posicionada entre os detectores.



Fonte: [Autor].

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Condições de síntese e tratamentos térmicos

A Figura 17 apresenta as curvas de análise térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (ATG) dos pós coprecipitados obtidas para os compostos $\text{CaCu}_{3,0}\text{Ti}_{4,0}\text{O}_{12}$ (pós CCTO1.0) ou $\text{Ca}_{1,1}\text{Cu}_{3,0}\text{Ti}_{4,0}\text{O}_{12}$ (pós CCTO1.1), utilizando as distintas atmosferas, ar ou O_2 . A partir das curvas, pode-se visualizar e identificar os processos endotérmicos e exotérmicos que ocorreram durante o processo de calcinação dos compostos à base de CCTO.

Para todos os compostos analisados nota-se que apesar da diferença de intensidade dos eventos endo ou exotérmicos, eles ocorrem nas mesmas faixas de temperatura. Os primeiros eventos endotérmicos, próximos de $130\text{ }^\circ\text{C}$, estão associados à perda de umidade e à desidroxilação de alguns hidróxidos metálicos formados na reação de coprecipitação. Estes picos estão relacionados com as pequenas perdas mássicas observadas, em torno de 5 % [14,134,135].

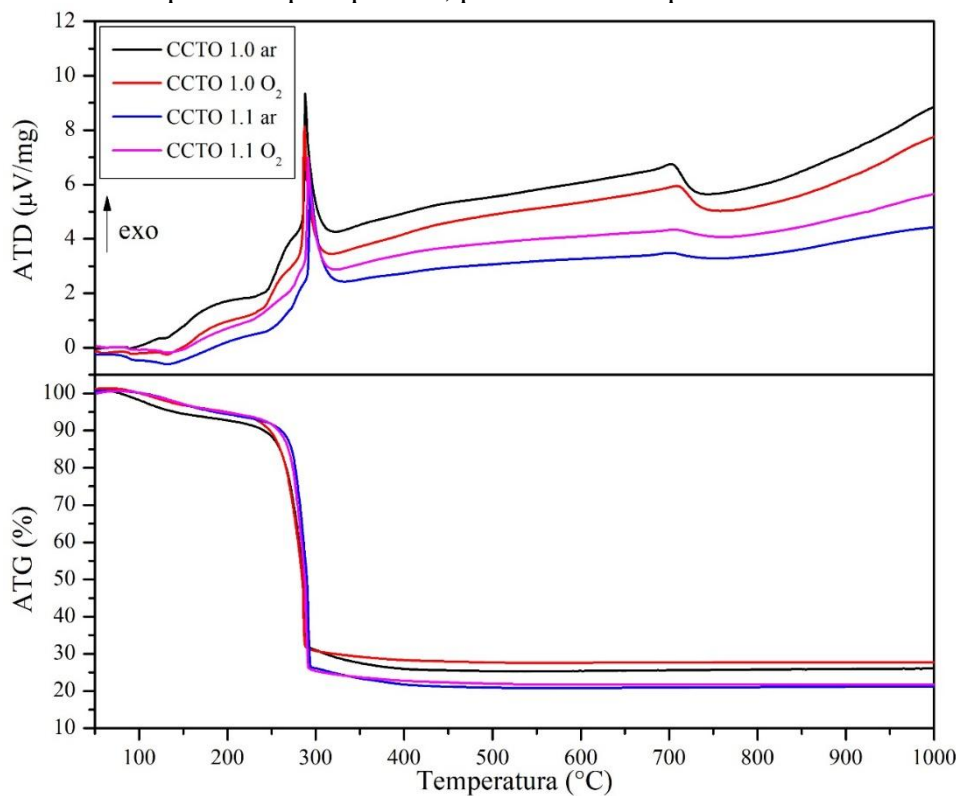
O segundo evento endotérmico, próximo a $240\text{ }^\circ\text{C}$, está associado à desidratação do $\text{TiO}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, formado na reação de coprecipitação. Na faixa de temperatura de $280\text{ }^\circ\text{C}$ até $320\text{ }^\circ\text{C}$ ocorreram as mais intensas reações exotérmicas, assim como as maiores perdas mássicas, de aproximadamente 65 %, que são atribuídas às decomposições dos compostos orgânicos e subprodutos das reações, como o NH_4NO_3 [14,134,135].

Na faixa de temperatura entre $350\text{ }^\circ\text{C}$ e $620\text{ }^\circ\text{C}$ não ocorreram variações de massa, assim, os picos exotérmicos observados nessa faixa de temperatura podem estar relacionados às reações de consolidação por oxi/redução dos óxidos metálicos e a transição de fase do TiO_2 , de anatase para rutilo. Os picos exotérmicos observados na faixa de temperatura próximas a $705\text{ }^\circ\text{C}$, são decorrentes da formação da fase CCTO [14].

Estudos de caracterização estrutural por difratometria de raios X, análises térmicas diferenciais e por espectroscopia de infravermelho [14,134,136] em amostras de soluções precursoras de CCTO, obtidas pelo método de sol-gel e por coprecipitação, calcinadas em diferentes temperaturas, revelam que na temperatura de $450\text{ }^\circ\text{C}$ pode ocorrer a formação de CuO . Já na faixa de temperatura entre 500 e $600\text{ }^\circ\text{C}$ os estudos relatam o aparecimento das fases anatase (TiO_2), CuO e CaTiO_3 . Acima de $700\text{ }^\circ\text{C}$ foram identificados eventos referentes à cristalização da fase de CCTO, rutilo (TiO_2), com redução da presença de CuO e extinção da fase de CaTiO_3 , devido a sua reação com CuO para a formação do CCTO. Portanto, foi definida para a realização da pré-calcinação, a

temperatura de 350 °C, visando promover a decomposição total dos orgânicos presentes. As calcinações foram definidas em 850, 950 ou 1000 °C para garantir que a temperatura fosse adequada para que ocorressem todas as reações que dessem início a cristalização da fase CCTO, sobretudo, são condições capazes de gerar pós com diferentes composições e distribuição de fase bem como distintos tamanhos de partículas.

Figura 17: Análise térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (ATG) dos compostos coprecipitados, precursores dos pós de CCTO.



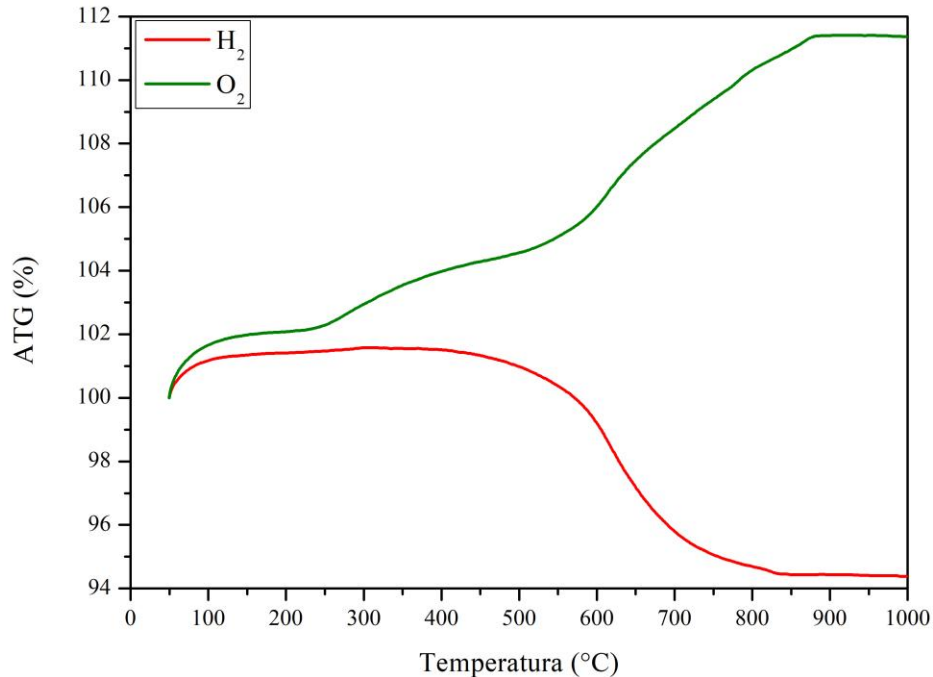
Fonte: [Autor].

A Figura 18 apresenta a análise termogravimétrica obtidas para dois ciclos, nas atmosferas de H₂ (10% vol H₂/N₂) e, posteriormente, em O₂ puro, realizado na amostra sinterizada EA11. As curvas exibem comportamentos inversos em relação à variação de massa. O primeiro comportamento de perda de massa, de aproximadamente 1 %, observado para o primeiro ciclo, em atmosfera redutora, tem início na temperatura próxima a 450 °C até próxima de 550 °C, possivelmente, relacionado à redução eletrônica das fases secundárias CuO, TiO₂ e CaTiO₃ para Cu₂O, TiO_{2-δ} e CaTiO_{3-δ} sendo “δ” devido à redução parcial de Ti⁴⁺ → Ti³⁺, e também a formação de vacâncias de oxigênio na fase CCTO [114,137–142]. A maior taxa de perda de massa observada (aproximadamente 4 %) entre as temperaturas de 600 e 700 °C, pode estar relacionada à redução eletrônica fase CCTO, devido a maior formação de vacâncias de oxigênio, sendo que esta fase é a

que apresenta a maior quantificação ($\approx 95\%$). Após o segundo ciclo de tratamento térmico, em atmosfera de oxigênio puro, pode-se observar um ganho de massa moderado, na faixa de temperatura entre 300 e 500 °C, e entre as temperaturas de 600 e 700 °C observa-se um ganho de massa mais expressivo, possivelmente devido a re-oxidação das fases [8,49,114].

A partir dessas observações, a temperatura de 650 °C foi selecionada para o tratamento térmico após a sinterização por estar dentro da faixa em que seriam formadas as maiores quantidades de vacâncias de oxigênio, além disso, está abaixo da temperatura de cristalização da fase CCTO usualmente reportada na literatura em temperaturas acima de 700 °C [60,82], desta forma, possivelmente, seriam evitadas decomposições da fase principal e mudanças microestruturais.

Figura 18: Análise termogravimétrica da amostra EA11 nas atmosferas de H₂ e O₂.



Fonte: [Autor].

4.2. Caracterização estrutural por difratometria de raios X

4.2.1. Pós cerâmicos

Os padrões de difratometria de raios X dos pós à base de CCTO, calcinados em diferentes temperaturas e atmosferas, são apresentados na Figura 19. As semiquantificações das fases, em percentual mássico, obtidas a partir das análises destes difratogramas estão apresentadas na Figura 20. Adicionalmente, tabelas foram disponibilizadas no Apêndice para detalhamento dos valores da semiquantificação das fases presentes, tanto para os pós (Tabela A1) quanto para as cerâmicas (Tabela A2).

É possível identificar a fase $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ como majoritária para todos os pós sintetizados, apresentando quantificações acima de 73,8 %, para o pó de CCTO1.1, calcinado ao ar, em 950 °C, chegando até 97,1 % para pó de CCTO1.1, calcinado em oxigênio, a 1000 °C. Além disso, é possível notar a presença das fases secundárias CuO , TiO_2 e CaTiO_3 , que comumente são obtidas nas diversas técnicas e rotas de síntese de pós a base de CCTO [8,13,14,111].

Pode-se perceber que os diferentes parâmetros, a variação estequiométrica, a utilização de diferentes atmosferas e a variação da temperatura durante a calcinação influenciaram na formação das fases presentes nos pós cerâmicos. Primeiramente, analisando a variação estequiométrica, os pós cerâmicos CCTO1.1, ou seja, aquele com excesso de cálcio, apresentaram maiores quantidades de fases secundárias, principalmente, da fase CaTiO_3 , com valores de até 9,9 %.

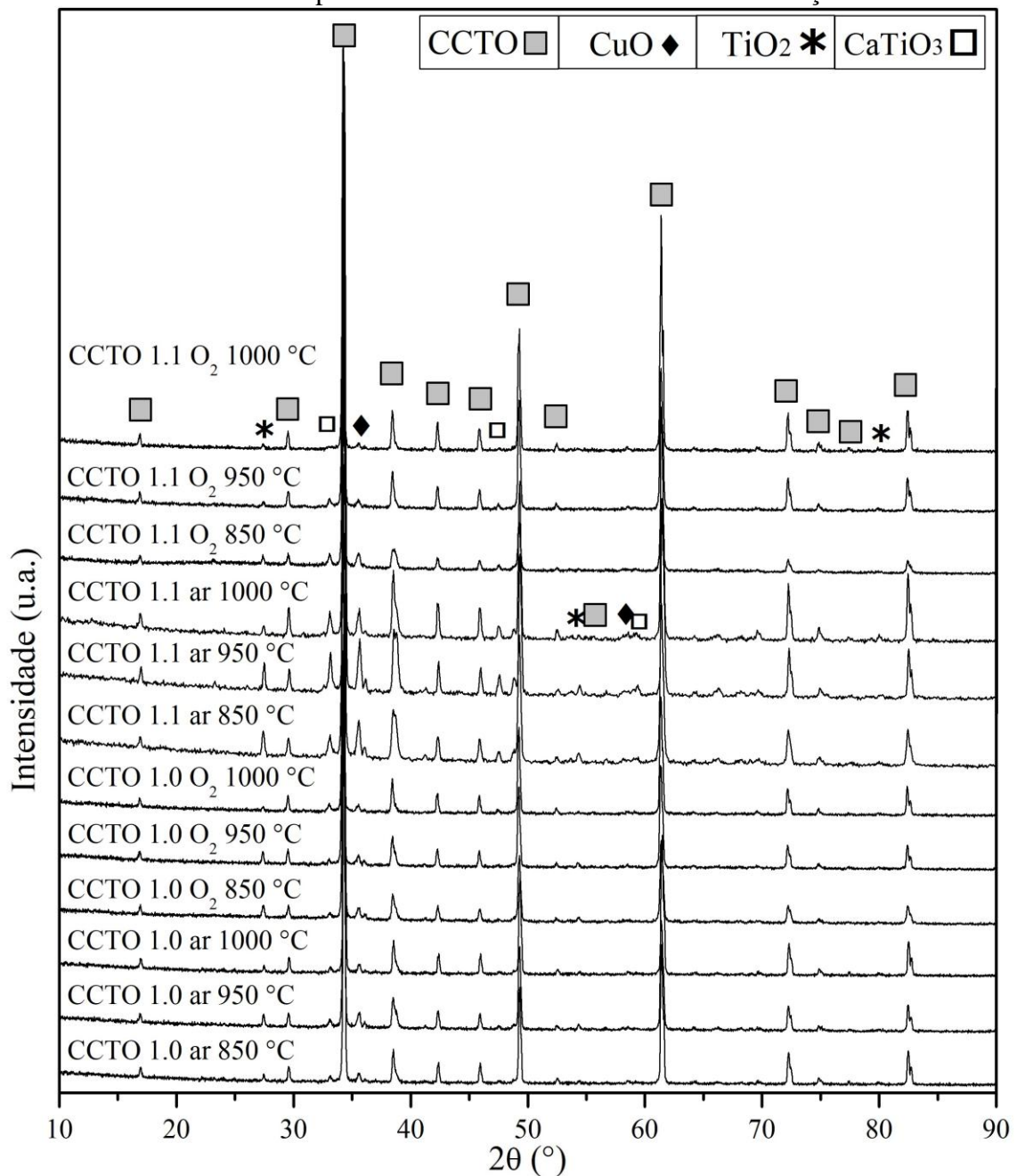
Tal comportamento já foi reportado na literatura [143–146], mostrando que com o aumento da quantidade de cálcio, o limite de solubilidade na estrutura do CCTO é excedido, resultando na precipitação da fase CaTiO_3 . Principalmente, deve-se notar que, para os pós CCTO1.1, calcinados ao ar atmosférico, foram observados resultados diferentes, ou seja, as análises de DRX destes pós revelaram valores de frações mássicas elevados para as fases secundárias, sendo superiores a 16 %. Notadamente, esses valores são superiores àqueles obtidos para os pós não estequiométricos calcinados em oxigênio puro.

Assim, em relação à utilização de diferentes atmosferas, a calcinação em atmosfera rica em oxigênio favoreceu a formação da fase de CCTO, reduzindo a presença das fases secundárias CuO , TiO_2 e CaTiO_3 , principalmente, para os pós não estequiométrico. Isso ocorreu porque o oxigênio ajudou a prevenir a redução do Cu^{2+} para Cu^+ durante a calcinação, mantendo assim, a estequiometria do composto $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ [147]. Além disso, a atmosfera oxidante favorece a diminuição da formação de vacâncias de oxigênio na estrutura do CCTO [8]. Portanto, de forma geral, a atmosfera oxidante pode favorecer uma maior formação da fase CCTO em temperaturas menores de calcinação.

Por último, a temperatura de calcinação foi o parâmetro que apresentou o maior impacto nos resultados obtidos para as caracterizações estruturais dos pós calcinados. A partir do aumento da temperatura de calcinação, houve um expressivo aumento da quantidade de CCTO formado. A literatura mostra que, tipicamente, calcinações realizadas a temperaturas menores que 900 °C, não são suficientes para consumir

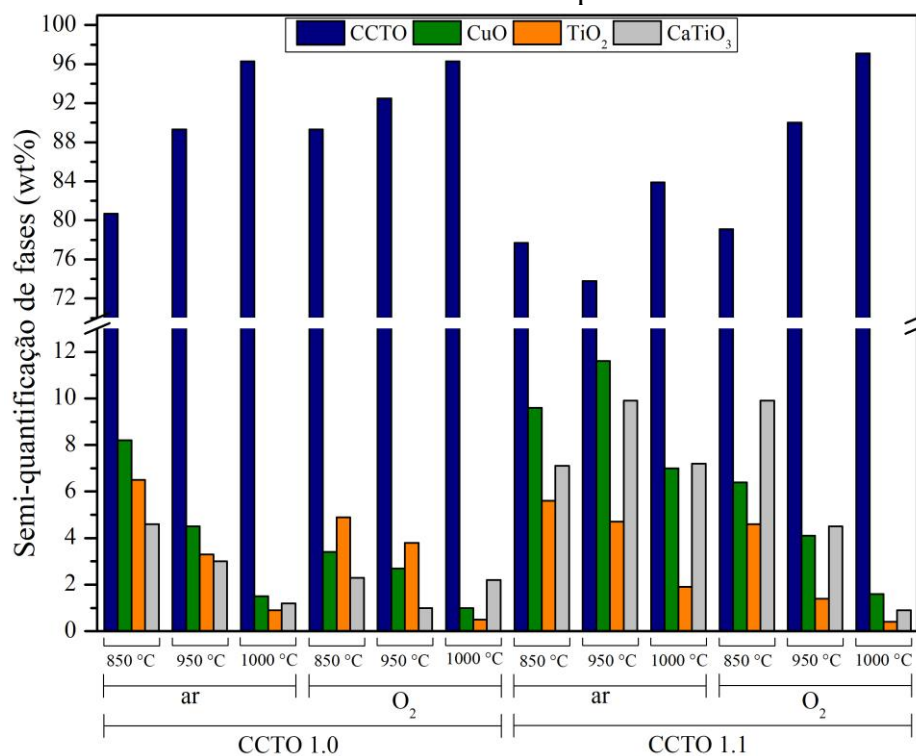
totalmente os componentes precursores e formar somente a fase CCTO [60,72,148]. Desta forma, ao final do processo de calcinação dos pós a base de CCTO ainda existem fases secundárias, que neste momento, ainda são materiais precursores para a formação da fase principal de CCTO, porém, com o aumento da temperatura, há um progressivo consumo dessas fases secundárias. Atingindo-se temperaturas pouco superiores de 1000 °C, pode-se obter pós com quantidades próximas a 100 % da fase CCTO [109–111].

Figura 19: Difratogramas dos pós cerâmicos de CCTO 1.0 e 1.1 calcinados em diferentes temperaturas e atmosferas utilizadas na calcinação.



Fonte: [Autor].

Figura 20: Semi-quantificação das fases presentes nos pós cerâmicos de CCTO 1.0 e CCTO 1.1 calcinados em diferentes temperaturas e atmosferas.



Fonte: [Autor].

4.2.2. Cerâmicas sinterizadas

Os difratogramas obtidos para as cerâmicas sinterizadas (vide Tabela 2 para acesso à nomenclatura) estão representados nas Figura 21 e Figura 22, acompanhados das respectivas semi-quantificações de fases, representadas nas Figura 23 e Figura 24. Para todas as composições, houve um grande aumento da quantidade da fase CCTO, em que todas as amostras apresentaram mais de 95 % da fase principal, com uma concomitante redução na quantidade das fases secundárias de CuO, TiO₂ e CaTiO₃ presentes no pó. Além disso, essa quantidade de fase CCTO obtida foi substancialmente superior às quantidades de CCTO relatadas em trabalhos anteriores [14,19], principalmente para condições utilizadas para a obtenção da amostra EA31, que apresentou 100 % da fase CCTO.

Para as diferentes condições de sinterização, o parâmetro que teve a maior influência foi a temperatura, pois em maiores temperaturas, mais energia é fornecida ao sistema, desta forma, são ativados mais mecanismos de difusão, favorecendo que as reações em estado sólido ocorram [23,148]. Assim, com os processos de difusão intensificados, tanto nos contornos quanto no interior dos grãos, pode favorecer a

melhoria da homogeneidade química e estrutural do material, ou seja, favorece a formação da fase estequiométrica do CCTO [23,148].

Resultados similares foram obtidos por Felix *et al.* [8], que utilizando variações de pressão parcial de oxigênio ($> 10\% pO_2$) durante a sinterização de amostras de CCTO (1100 °C/3 h), produziu cerâmicas sem a presença de fases secundárias. Diversos outros trabalhos apresentam resultados semelhantes [99,109–111], mostrando que, apesar de não fornecerem a quantificação de fases, o aumento da temperatura de sinterização, promove a redução da intensidade dos picos relativos às fases secundárias, que por muitas vezes, foram extintos, devido ao consumo destas fases durante a sinterização do CCTO.

Além disso, a variação estequiométrica também apresentou influências na evolução das fases. Para as cerâmicas não estequiométricas, CCTO1.1, pode-se observar a ausência da formação da fase TiO_2 e uma maior formação da fase $CaTiO_3$. Este comportamento pode ser explicitamente relacionado ao excesso estequiométrico de cálcio utilizado durante a síntese das cerâmicas, e também já evidenciado em outros estudos [143–146], pois durante os tratamentos térmicos de sinterização, o excesso de cálcio, tende a reagir com a fase TiO_2 , que ainda não reagiu para a formação do CCTO, favorecendo a formação da fase secundária $CaTiO_3$.

Figura 21: Difratogramas das cerâmicas de CCTO1.0.

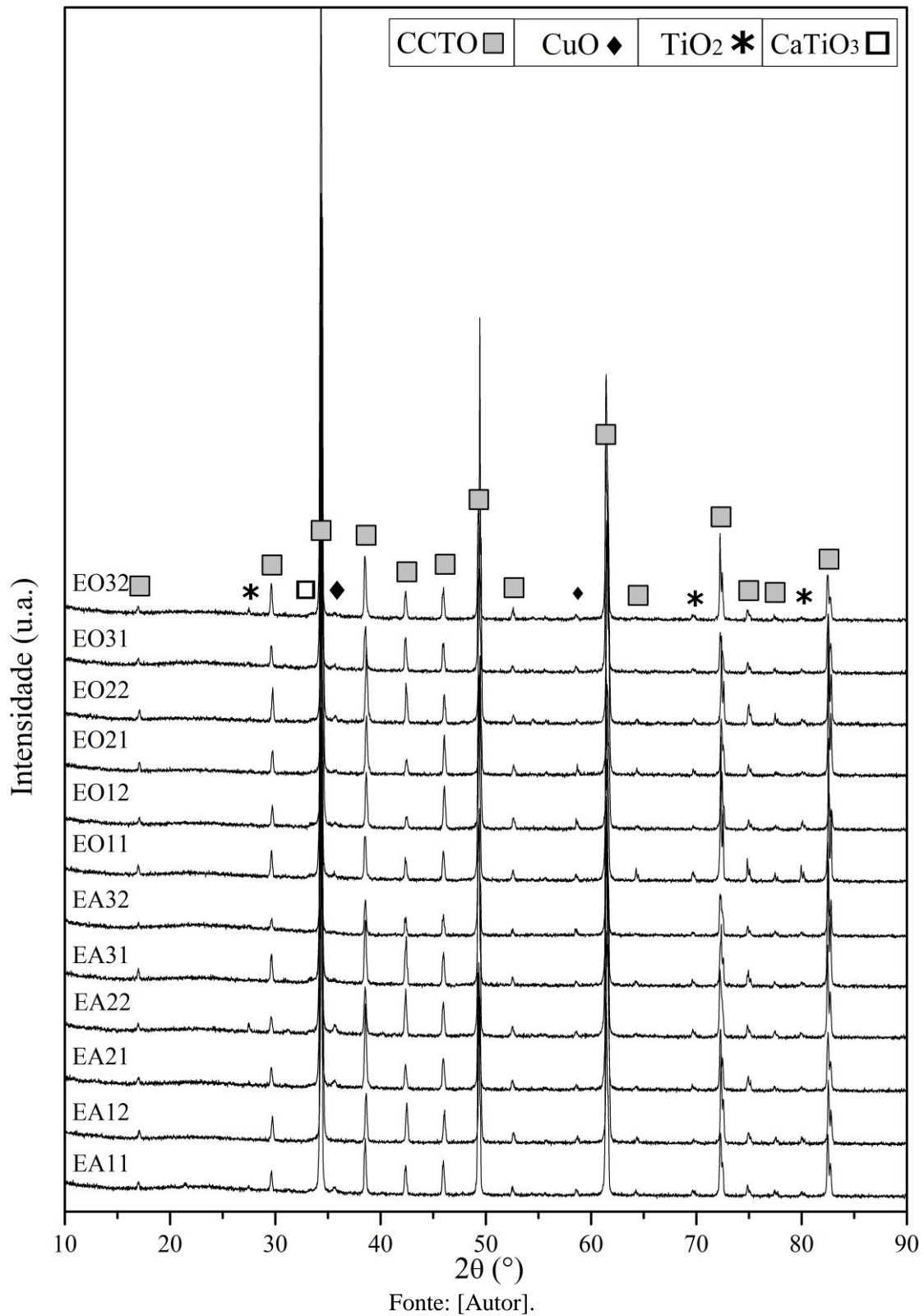
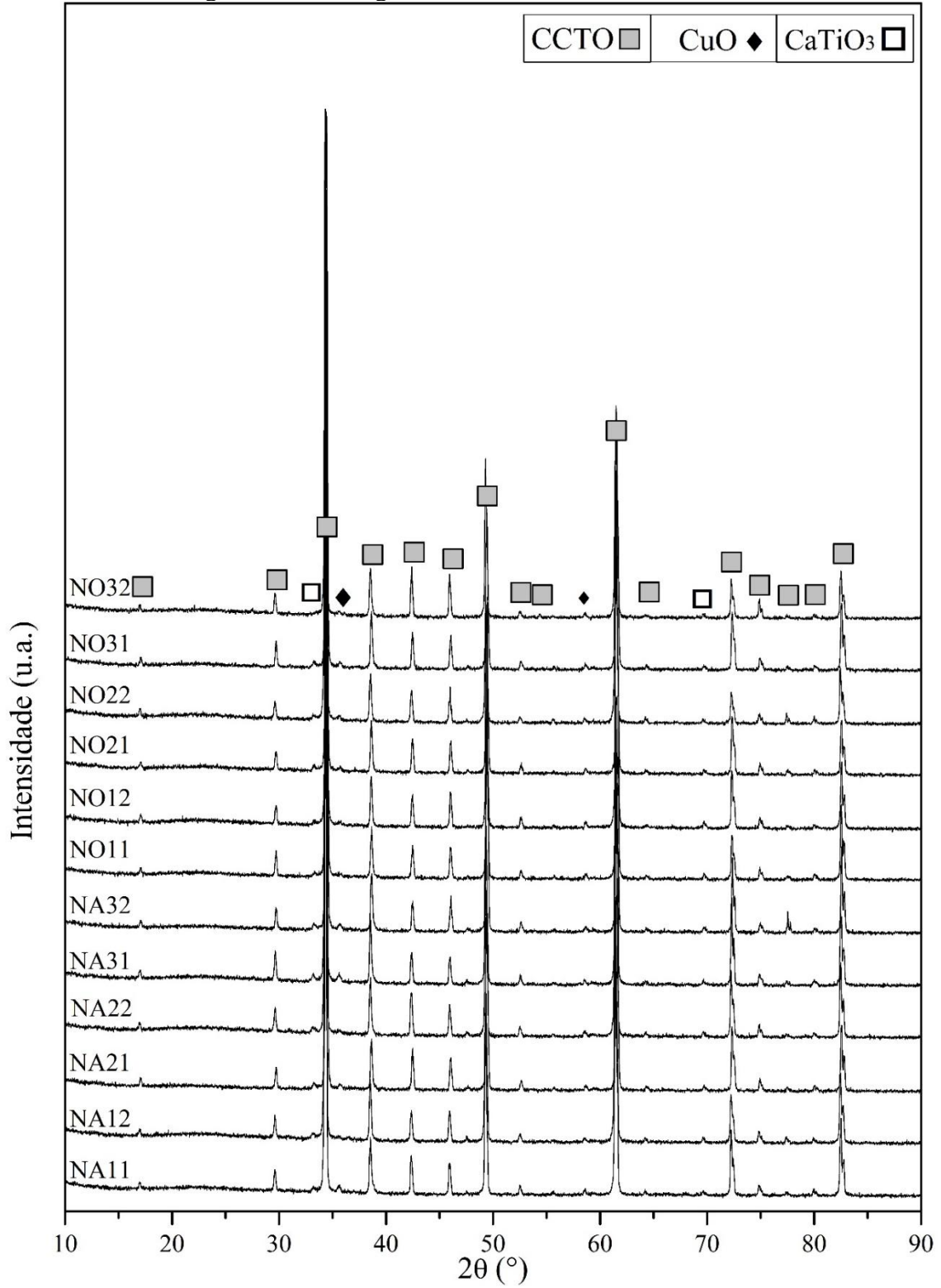


Figura 22: Difratogramas das cerâmicas de CCTO1.1.



Fonte: [Autor].

Figura 23: Semiquantificação das fases presentes nas cerâmicas de CCTO1.0.

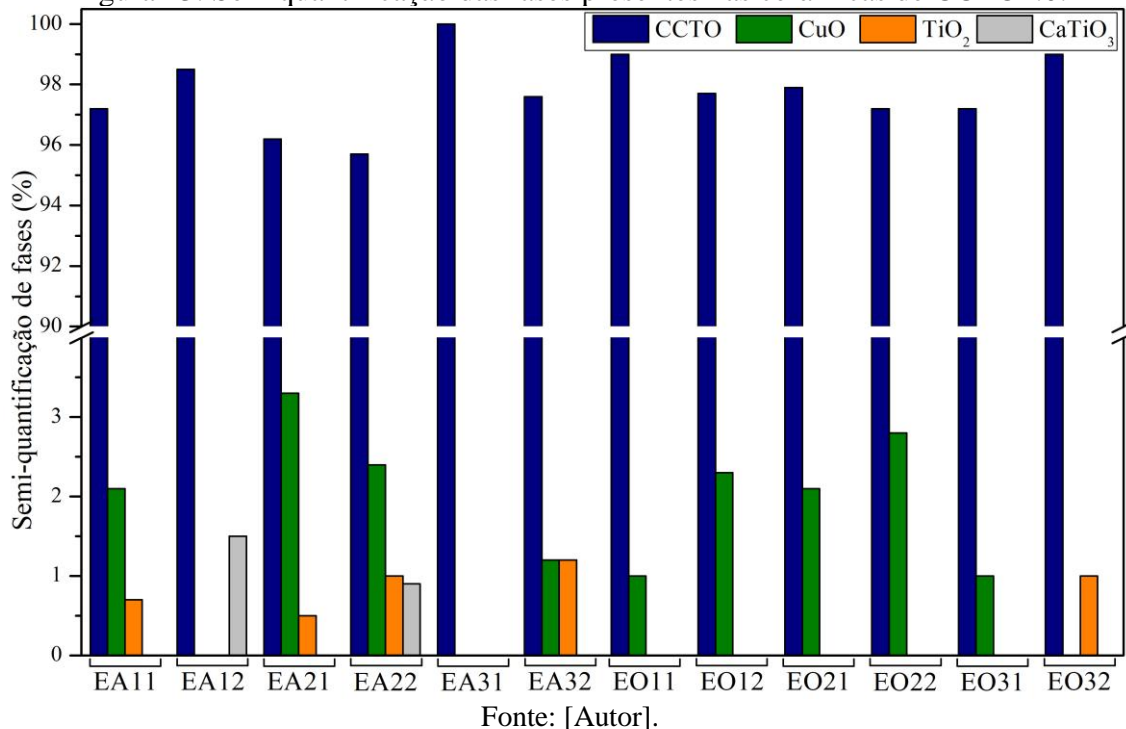
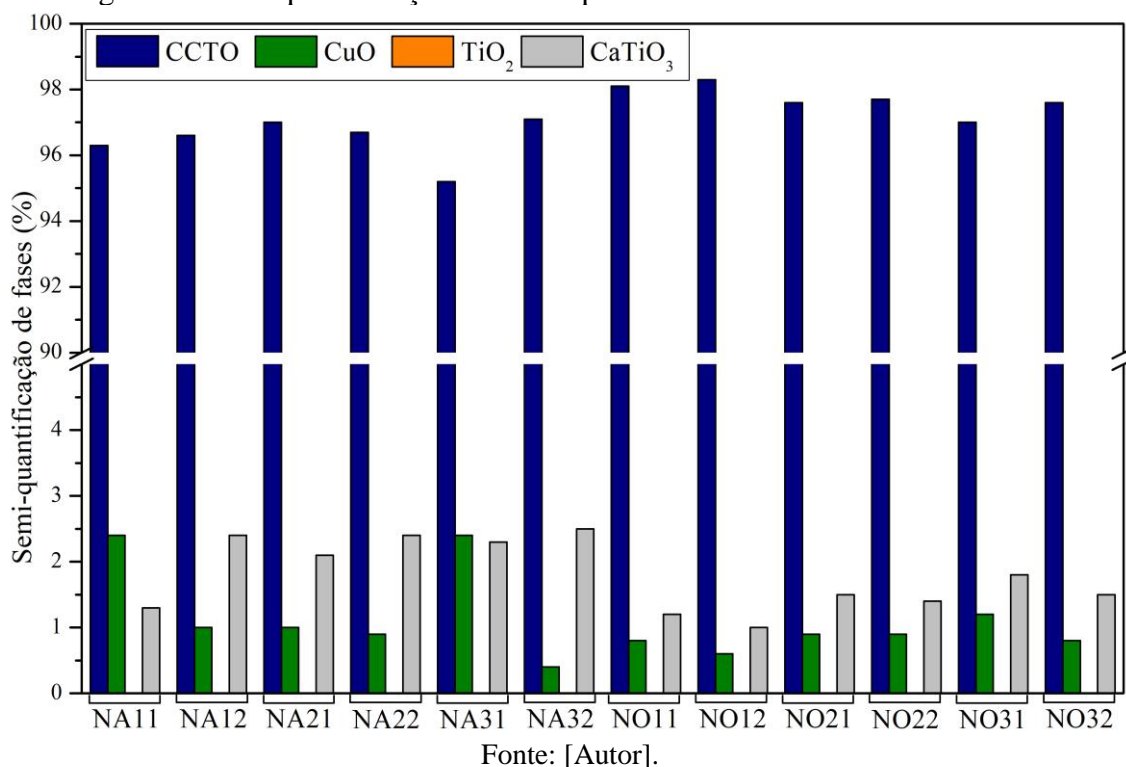


Figura 24: Semiquantificação das fases presentes nas cerâmicas de CCTO1.1.



4.3. Avaliação da densidade das cerâmicas

As densidades ponderadas (d_p) tanto dos pós cerâmicos utilizados para a confecção das pastilhas à verde como das cerâmicas sinterizadas foram calculadas, utilizando os resultados das quantificações de fases, conforme a equação 13, e estão

exibidas na Tabela 3. Como discutido anteriormente, as amostras produzidas a partir de ambas as composições, CCTO1.0 e CCTO1.1, apresentaram a fase majoritária de CCTO, com quantificações maiores que 75 % para os pós calcinados e 95 % para as cerâmicas sinterizadas. Portanto, as densidades ponderadas obtidas para as cerâmicas, mesmo apresentando diferentes fases secundárias, não diferem muito da densidade teórica do CCTO (5,05 g/cm³, PDF 01-75-2188), pois as frações mássicas das fases secundárias não são suficientes para alterar significativamente a densidade.

Tabela 3: Densidade ponderada, em g/cm³, calculadas para os pós calcinados e para as cerâmicas.

Amostra	Pó calcinado	Cerâmica sinterizada	Amostra	Pó Calcinado	Cerâmica sinterizada
EA11		5,07	NA11		5,07
EA12	5,07	5,03	NA12	5,07	5,04
EA21		5,09	NA21		5,05
EA22	5,06	5,07	NA22	5,08	5,04
EA31		5,05	NA31		5,06
EA32	5,05	5,06	NA32	5,06	5,03
EO11		5,06	NO11		5,09
EO12	5,03	5,08	NO12	5,00	5,04
EO21		5,08	NO21		5,05
EO22	5,05	5,09	NO22	5,05	5,05
EO31		5,06	NO31		5,05
EO32	5,04	5,04	NO32	5,06	5,05

Fonte: [Autor].

Os valores de densidade geométrica e relativa, para as amostras à verde, estão listados na Tabela 4, juntamente com as densidades geométrica, aparente e relativas das amostras sinterizadas.

Os valores de densidades geométricas relativas variaram entre 47 % a 64 % e estão próximos dos valores, usualmente, obtidos para amostras cerâmicas à verde produzidas pelo método de prensagem uniaxial. Reconhecidamente na literatura, este método gera amostras com grande percentual de porosidade aberta [23,25]. Notavelmente, percebe-se uma tendência de aumento da densidade à verde com o aumento da temperatura de calcinação, possivelmente relacionado ao fato da distribuição de tamanho de partículas ser mais larga para esses pós. Os pós que apresentaram distribuições de tamanho de partículas mais largas, foram favorecidos com relação ao

empacotamento das partículas, promovendo maiores densidades à verde[23,111]. Os resultados de análises granulométricas serão discutidos no item 4.4.1.

Tabela 4: Densidades das amostras a verde e sinterizadas

Amostra	Densidade da amostra à verde		Densidade da amostra sinterizada			
	geométrica (g/cm ³)	relativa (%)	geométrica (g/cm ³)	relativa (%)	aparente (g/cm ³)	relativa (%)
EA11	2,55	50	4,40	87	4,46	88
EA12	2,52	50	4,69	93	4,49	89
EA21	2,79	55	4,51	88	4,55	89
EA22	2,84	56	4,58	90	4,53	89
EA31	2,82	56	3,96	78	4,29	85
EA32	2,98	59	4,38	87	4,42	87
EO11	2,35	47	4,14	82	4,63	92
EO12	2,43	48	4,51	89	4,99	98
EO21	2,58	51	4,20	83	4,24	83
EO22	2,74	54	4,31	85	4,38	86
EO31	2,76	55	3,94	78	3,86	76
EO32	2,87	57	3,85	76	4,02	80
NA11	2,65	52	4,32	85	4,35	86
NA12	2,64	52	4,56	91	4,70	93
NA21	3,02	59	3,80	75	4,02	80
NA22	2,99	59	4,34	86	4,52	90
NA31	3,26	64	3,50	69	3,62	72
NA32	3,12	62	3,97	79	4,13	82
NO11	2,37	47	4,14	81	4,28	84
NO12	2,32	46	4,52	90	4,63	92
NO21	2,72	54	3,91	78	4,19	83
NO22	2,72	54	4,27	85	4,38	87
NO31	2,89	57	3,61	71	3,82	76
NO32	3,01	60	4,08	81	4,06	80

Fonte: [Autor].

Avaliando de forma geral, as densidades das amostras sinterizadas pode-se perceber dois comportamentos: o primeiro é o aumento da densidade com o aumento da temperatura de sinterização; e o segundo é a redução da densidade com o aumento da temperatura da calcinação. O primeiro comportamento é um resultado previsto, uma vez que, com o aumento da temperatura, há mais energia disponível no sistema, favorecendo os mecanismos de difusão, possibilitando uma maior densificação das amostras

[23,149,150]. No segundo caso, quando comparados os valores de densidade para as cerâmicas sinterizadas nas mesmas temperaturas, mas para pós produzidos em diferentes temperaturas de calcinações, pode-se perceber que há a redução da densidade, mesmo para aquelas amostras que apresentaram maiores valores de densidade à verde. Esse comportamento já foi relatado em outros estudos, como os casos apresentados por Wang *et al.* [111] e Kozlinskei *et al.* [151], os quais justificaram que, nos pós calcinados a altas temperaturas, além de apresentarem uma larga distribuição de tamanho de partículas, há a presença de aglomerados ou agregados, que exibem sinais de princípio de sinterização, ou seja, há a formação inicial dos pescoços entre as partículas, em consequência das elevadas temperaturas de calcinação, e tal característica pode prejudicar o processo de sinterização e densificação das cerâmicas.

As caracterizações micrográficas, apresentadas a seguir, no tópico 4.4, apresentam informações sobre a morfologia dos pós cerâmicos calcinados e da fratura das amostras sinterizadas, assim como a distribuição do tamanho de partículas ou grãos, respectivamente, que fornecerão mais dados que complementam os estudos das densidades.

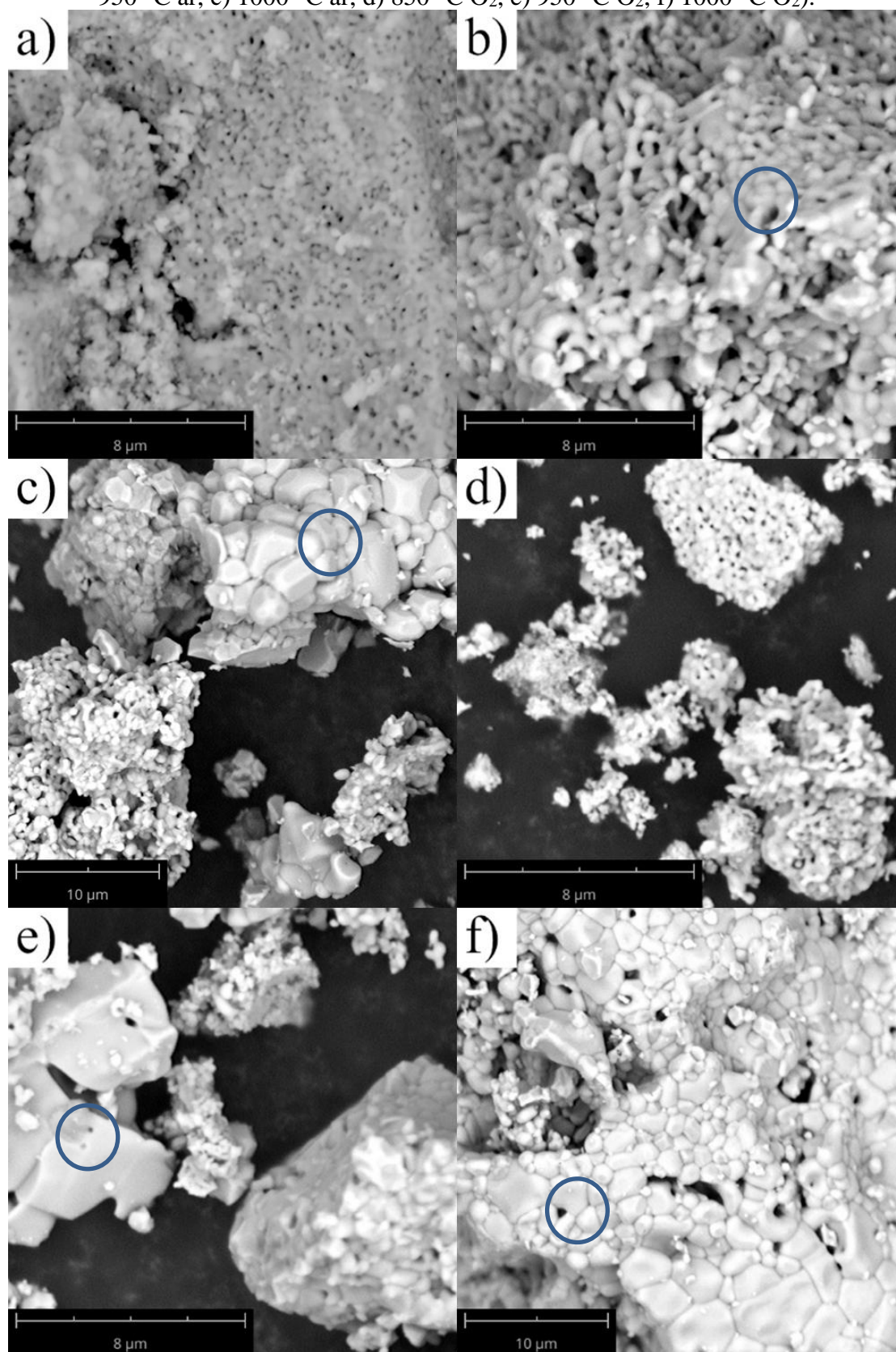
4.4. Caracterização micrográfica

4.4.1. Pós calcinados

As micrografias dos pós cerâmicos CCTO1.0 e CCTO1.1 estão apresentadas nas Figura 25 e Figura 26, respectivamente. A partir destas micrografias foram produzidas as curvas de distribuição acumulada de tamanho de partículas, em porcentagem de número de partículas, representadas na Figura 27 e Figura 28.

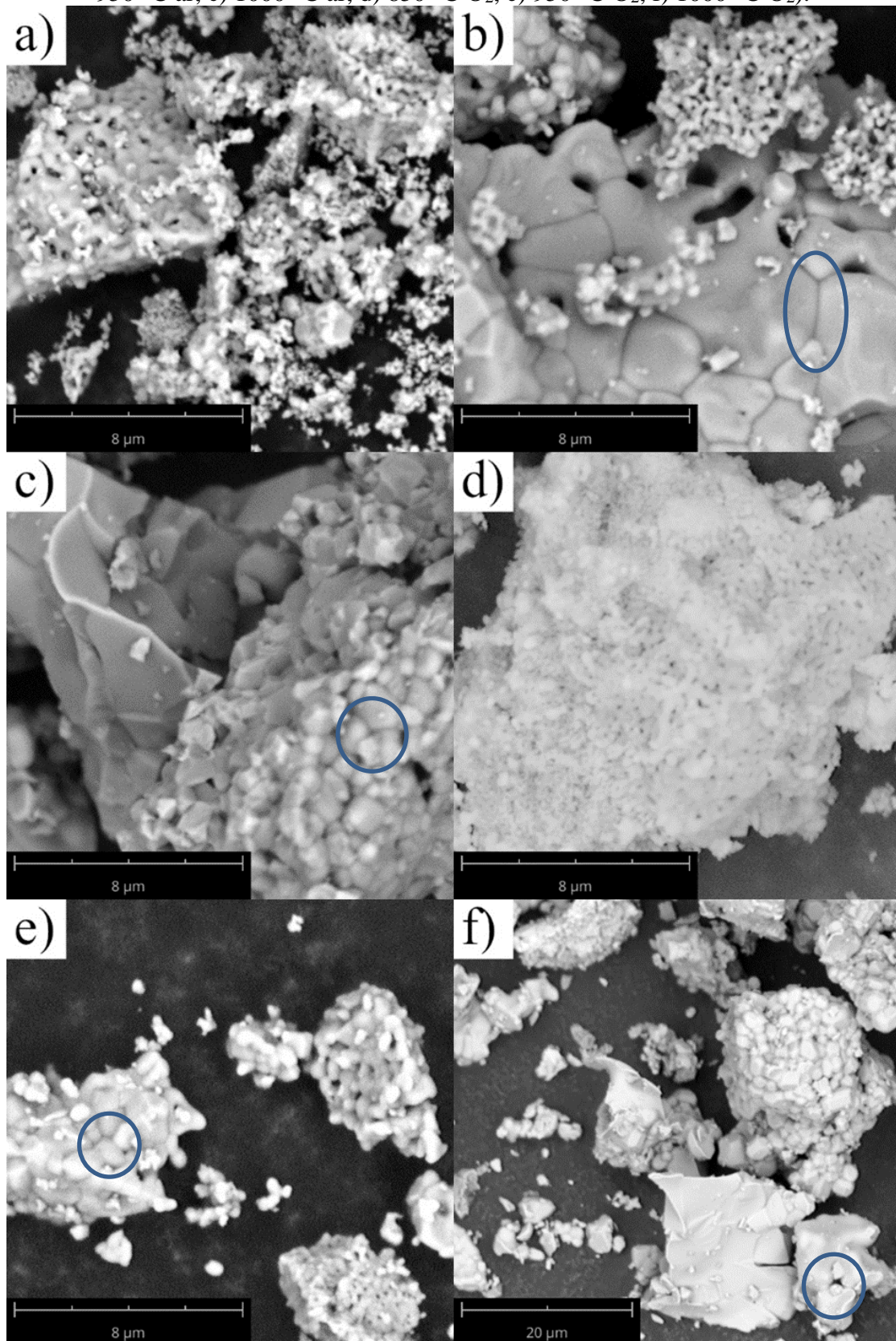
A morfologia das partículas das amostras calcinadas em 850 °C, representadas pelas micrografias (a) e (d) das respectivas figuras, apresentam morfologia poligonal, com grande tendência de aglomeração, e em alguns pontos o início do empescoamento, formando agregados.

Figura 25: Micrografias dos pós cerâmicos de CCTO1.0 calcinados (a) 850 °C ar, b) 950 °C ar, c) 1000 °C ar, d) 850 °C O₂, e) 950 °C O₂, f) 1000 °C O₂).



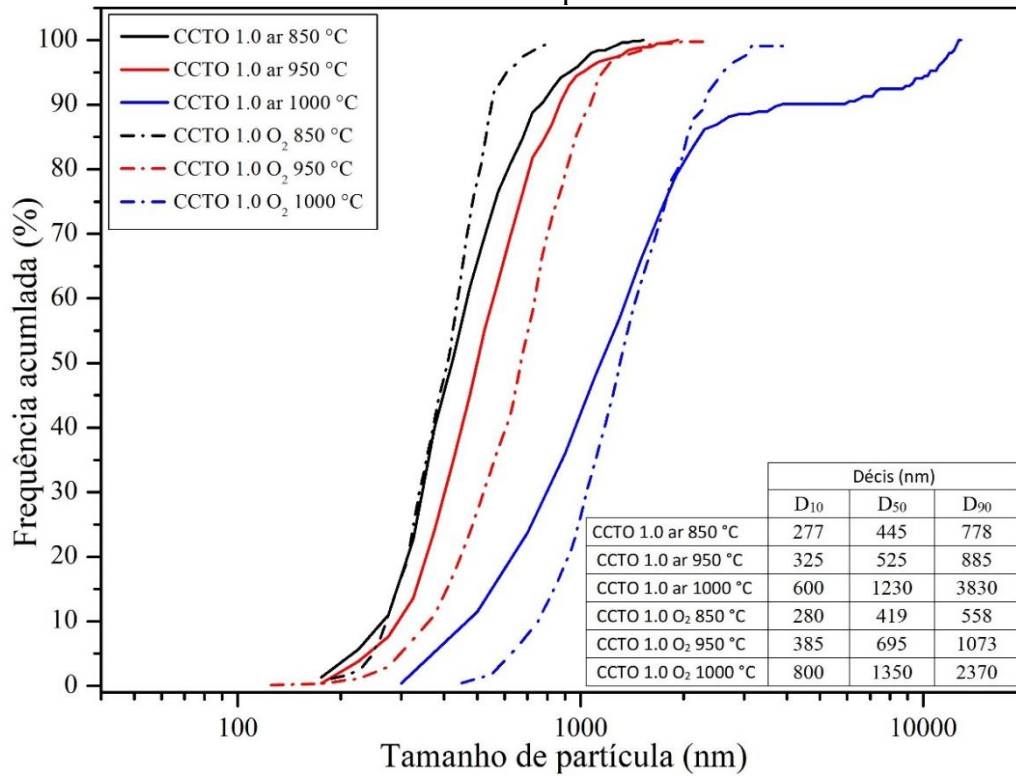
Fonte: [Autor].

Figura 26: Micrografias dos pós cerâmicos de CCTO1.1 calcinados (a) 850 °C ar, b) 950 °C ar, c) 1000 °C ar, d) 850 °C O₂, e) 950 °C O₂, f) 1000 °C O₂).



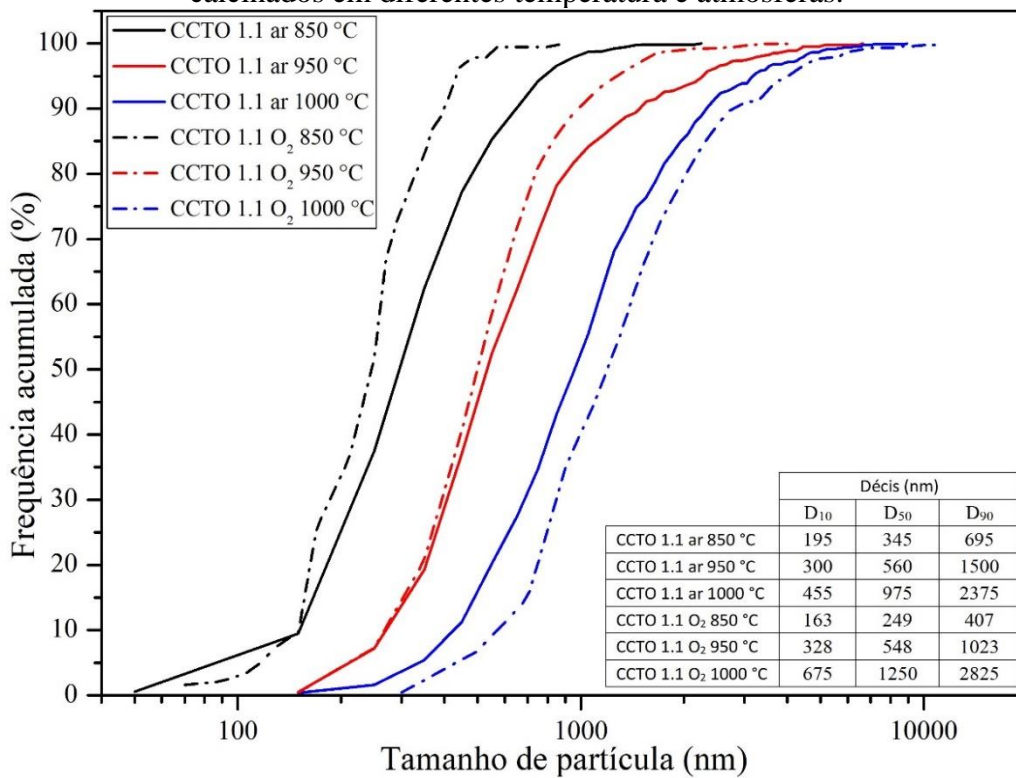
Fonte: [Autor].

Figura 27: Distribuição do tamanho de partículas para os pós cerâmicos de CCTO1.0 calcinados em diferentes temperatura e atmosferas.



Fonte: [Autor].

Figura 28: Distribuição do tamanho de partículas para os pós cerâmicos de CCTO1.1 calcinados em diferentes temperatura e atmosferas.



Fonte: [Autor].

Já para as amostras calcinadas a 950 °C (micrografias (b) e (e)), e a 1000 °C, (micrografias (c) e (f)), pode-se identificar a presença de partículas ainda muito pequenas, porém, também exibem partículas maiores, que já apresentam sinais de início de sinterização, ou seja, há regiões da amostra que exibem as interfaces características de contorno de grão, ressaltadas pelos círculos azuis nas imagens. Tal comportamento, já reportado na literatura [111,151], pode ser justificado pela presença das fases secundárias, que em temperaturas de tratamentos térmicos mais elevadas, acima de 900 °C, podem se tornar líquida, favorecendo os mecanismos de difusão, dando início ao processo de sinterização durante a calcinação. Como exemplo, pode-se citar o trabalho de Ramadan *et al.* [152], o qual, utilizando método hidrotérmico assistido por ultrassom para produzir nanopartículas de CCTO, apresentou variações de tamanho médio de partículas entre 44 nm e 80 nm variando a temperatura de calcinação entre 600 e 1000 °C, respectivamente. Kozlinskei *et al.* [151], utilizando reação em estado sólido, obteve resultados com a mesma tendência, ou seja, para temperaturas de calcinação entre 700 e 1000 °C, obteve-se o tamanho médio de partículas que variaram de 28 a 79 μm , respectivamente.

Correlacionando com os valores de densidade à verde das amostras compactadas, o aumento do tamanho e da distribuição de tamanho de partículas ajuda a justificar o aumento dos valores de densidade em relação a temperatura de calcinação, pois, pós com distribuição de tamanho de partículas mais largas permitem um melhor empacotamento das partículas durante a prensagem [153].

4.4.2. Cerâmicas sinterizadas

As micrografias das superfícies fraturadas das amostras obtidas a partir dos pós CCTO1.0 e CCTO1.1, sinterizadas ao ar atmosférico e em oxigênio estão apresentadas nas Figura 29, Figura 30, Figura 32 e Figura 33. Como mencionado, a partir das micrografias foram determinadas as curvas de distribuição acumulada de tamanho de grãos, em porcentagem de número de grãos, representadas na Figura 31 e Figura 34.

De forma geral, analisando a micrografias das amostras sinterizadas, pode-se observar que todas as amostras apresentam uma larga distribuição de tamanho de grãos, evidenciada pela presença de grãos extremamente grandes ($> 15 \mu\text{m}$), quando comparados aos menores ($< 1 \mu\text{m}$), essa diferença é menos exacerbada para as amostras que foram calcinadas a 850 °C, porém ainda existente.

De acordo com a literatura, trabalhos que reportam esse mesmo comportamento [149,151,154,155], mostraram que, devido à existência das fases secundárias de CuO, TiO₂ e CaTiO₃, pode ocorrer a formação de uma fase eutética CuO-TiO₂, que pode se tornar líquida em temperaturas superiores a 900 °C, durante a sinterização [156,157], o que favorece o crescimento anormal dos grãos. Desta forma, as cerâmicas produzidas a partir de pós com distribuição de tamanho de partículas mais largas, e com a presença de agregados maiores, tendem a ter a distribuição de tamanho de grão mais larga. Isto tende a ocorrer, pois além da presença da fase líquida na região dos agregados, as partículas estão mais próximas, acarretando em condições que favorecem o crescimento dos grãos nestas regiões, em que os grãos maiores crescem às custas dos menores, mecanismo conhecido como *Oswald Ripening* [149,158], acentuando ainda mais as diferenças de distribuição.

Comparando as amostras produzidas em diferentes temperaturas de calcinação, independente da atmosfera utilizada, as amostras produzidas com o pó calcinado em 850 °C foram as que apresentaram a morfologia dos grãos mais uniforme, com uma distribuição de tamanho de grãos mais estreita. Além disso, foram as amostras que foram produzidas a partir dos pós com as maiores quantidades das fases secundárias, o que favoreceu a formação da fase líquida durante a sinterização, e que, possivelmente, por estar bem distribuída em toda extensão da amostra, promoveu uma maior densificação final do material [149].

Porém, quando analisadas as amostras procedentes dos pós calcinados em temperaturas superiores, 950 e 1000 °C, que exibiram alto grau de agregação decorrente de um início de sinterização, percebe-se que há maior tendência a apresentarem poros tanto inter- como intragranulares maiores, e uma distribuição de tamanho de grão larga, onde há regiões que existem grão pequenos e regiões com grão muito grandes.

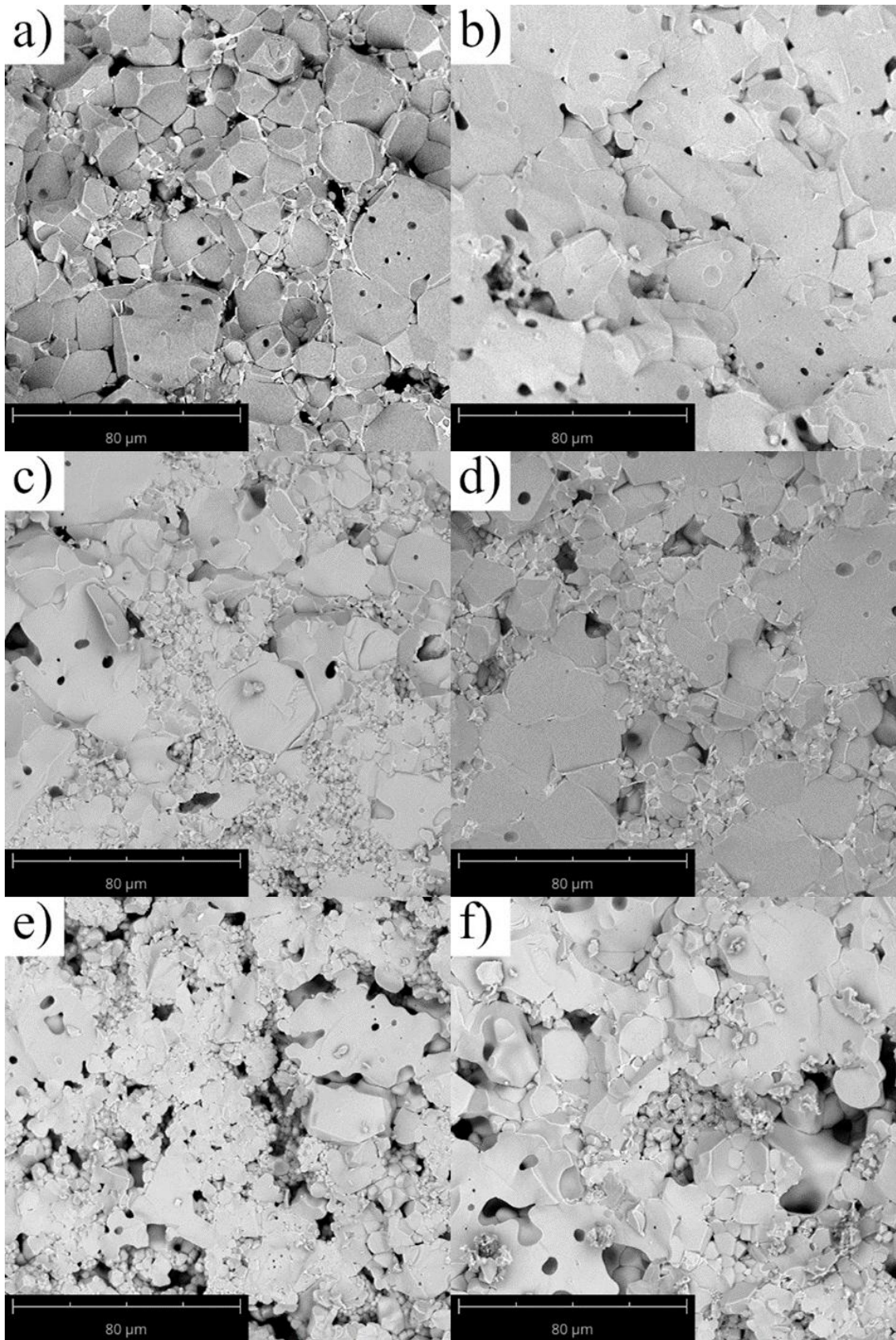
Deste modo, associando com resultados apresentados na literatura [23,149,151,154,155], apesar do aumento da densidade à verde com o aumento da temperatura de calcinação, as amostras calcinadas em 950 °C ou 1000 °C tenderam a apresentaram menores densidades após a sinterização. Isto pode ser justificado, pois as partículas menores que preencheram os espaços vazios entre as partículas ou agregados maiores durante a conformação das amostras à verde, tendem a serem consumidas mais rapidamente durante a sinterização, o que dificulta a eliminação da porosidade intergranular, reduzindo o contato entre os grãos em crescimento e as regiões de empescoamento, o que por consequência, dificulta o crescimento dos grãos. Essa alta

porosidade e heterogeneidade microestrutural explicam as menores densidades finais encontradas (Tabela 4).

Além disso, pode-se perceber que as amostras produzidas a partir dos pós estequiométricos, CCTO1.0, apresentaram grãos maiores e uma distribuição de tamanho de grãos mais larga que as amostras produzidas a partir do pó não estequiométricas (CCTO1.1). Este comportamento já foi relatado na literatura por Ramírez *et al.* [144] e Li *et al.* [145], que em estudos da influência das diferentes quantidades de fase CaTiO_3 , utilizando variações estequiométricas de cálcio, mostraram que a presença desta fase inibe a formação da fase CCTO. Esse efeito inibitório é atribuído ao ancoramento dos contornos de grão (*grain boundary pinning*) pela fase CaTiO_3 , que, possivelmente, se distribui preferencialmente nas interfaces dos grãos, criando barreiras físicas que impedem a migração dos contornos e limitam o crescimento por coalescência durante a sinterização [145,159].

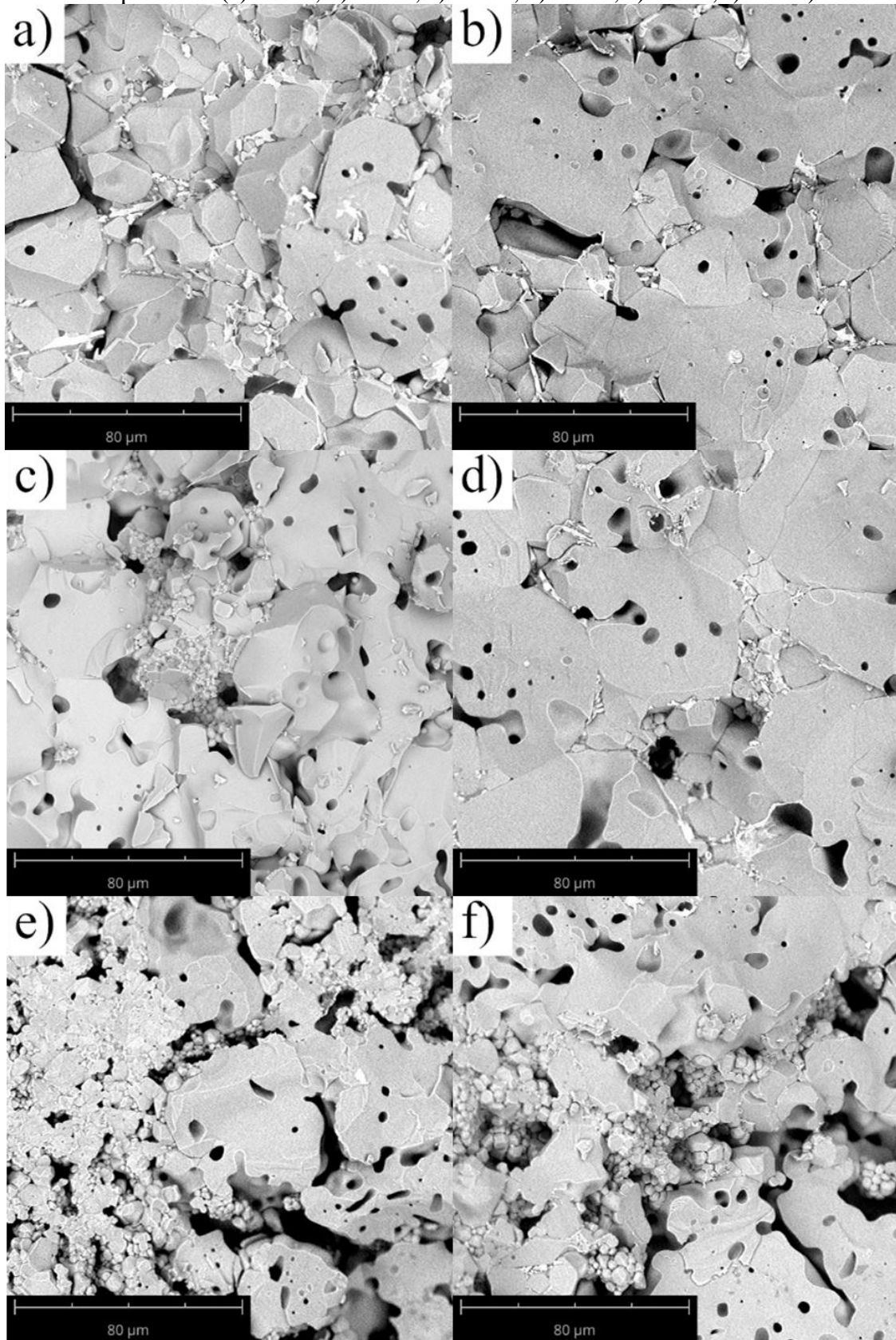
Por último, as maiores distribuições de tamanho de grãos foram observadas para as amostras estequiométricas sinterizadas na atmosfera de oxigênio. Além de não apresentarem a formação da fase CaTiO_3 , que poderia inibir o crescimento de grãos, o expressivo aumento do tamanho de grão para essas amostras é justificado pela utilização da atmosfera oxidante. Felix *et al.* [8], em seu estudo variando a pressão parcial de oxigênio da atmosfera de sinterização, mostrou que o aumento da pressão parcial de oxigênio, durante a sinterização, facilita a difusão de oxigênio no interior da rede cristalina do CCTO. Isso promove uma maior estabilidade da estrutura e permite uma difusão mais controlada de íons de cobre, resultando em um mecanismo de transporte de massa mais eficiente, que é crucial para o crescimento de grãos. Além disso, em atmosferas ricas em oxigênio, o crescimento de grãos tem a difusão de contorno de grão como o principal mecanismo, permitindo um rápido crescimento de grão.

Figura 29: Micrografias das cerâmicas CCTO1.0 sinterizadas ao ar em diferentes temperaturas (a) EA11, b) EA12, c) EA21, d) EA22, e) EA21, f) EA32).



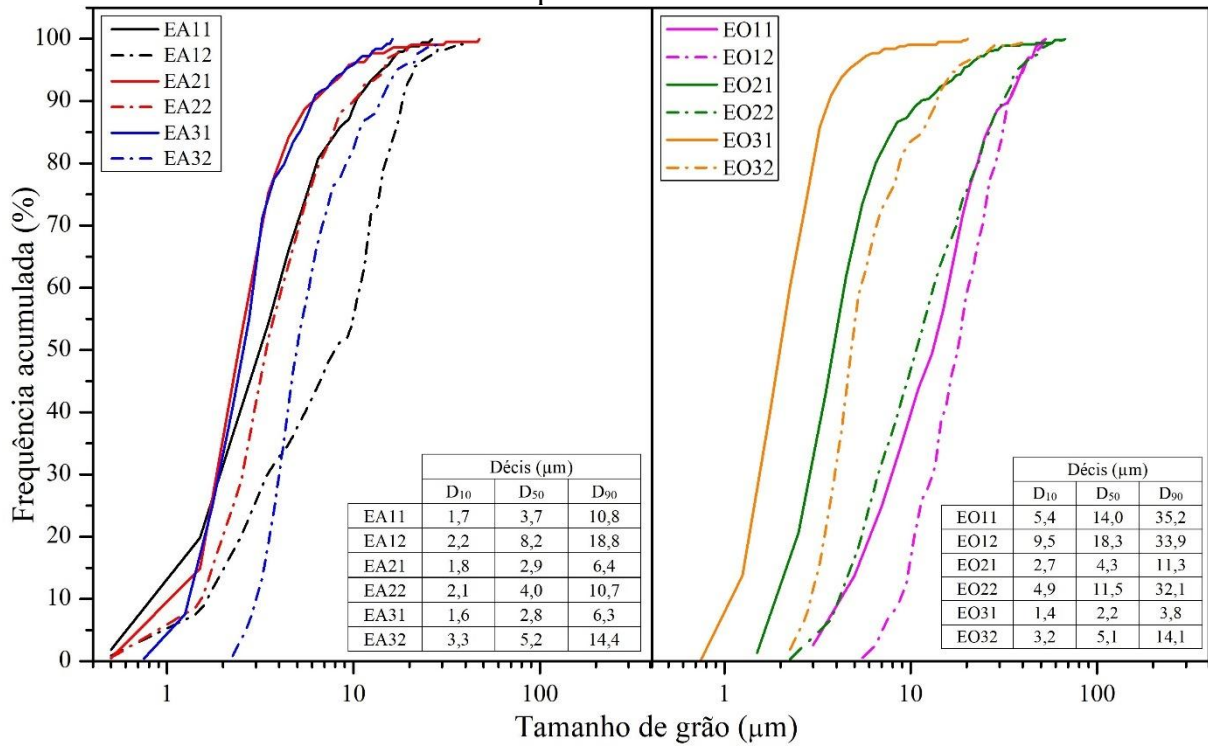
Fonte: [Autor].

Figura 30: Micrografias das cerâmicas CCTO1.0 sinterizadas em O₂ em diferentes temperaturas (a) EO11, b) EO12, c) EO21, d) EO22, e) EO21, f) EO32).



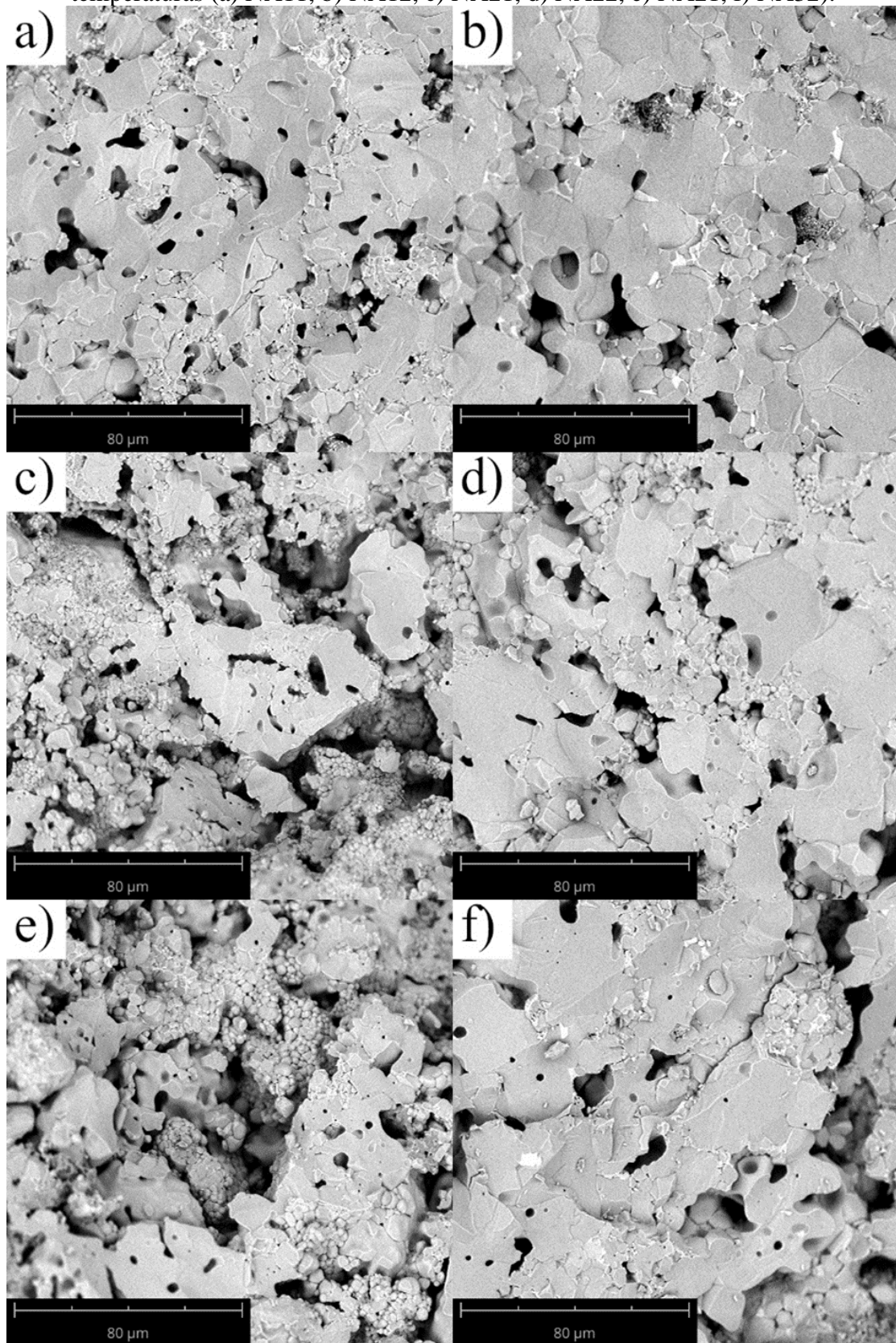
Fonte: [Autor].

Figura 31: Distribuição do tamanho de grão para cerâmicas de CCTO1.0 sinterizadas em diferentes temperaturas e atmosferas.



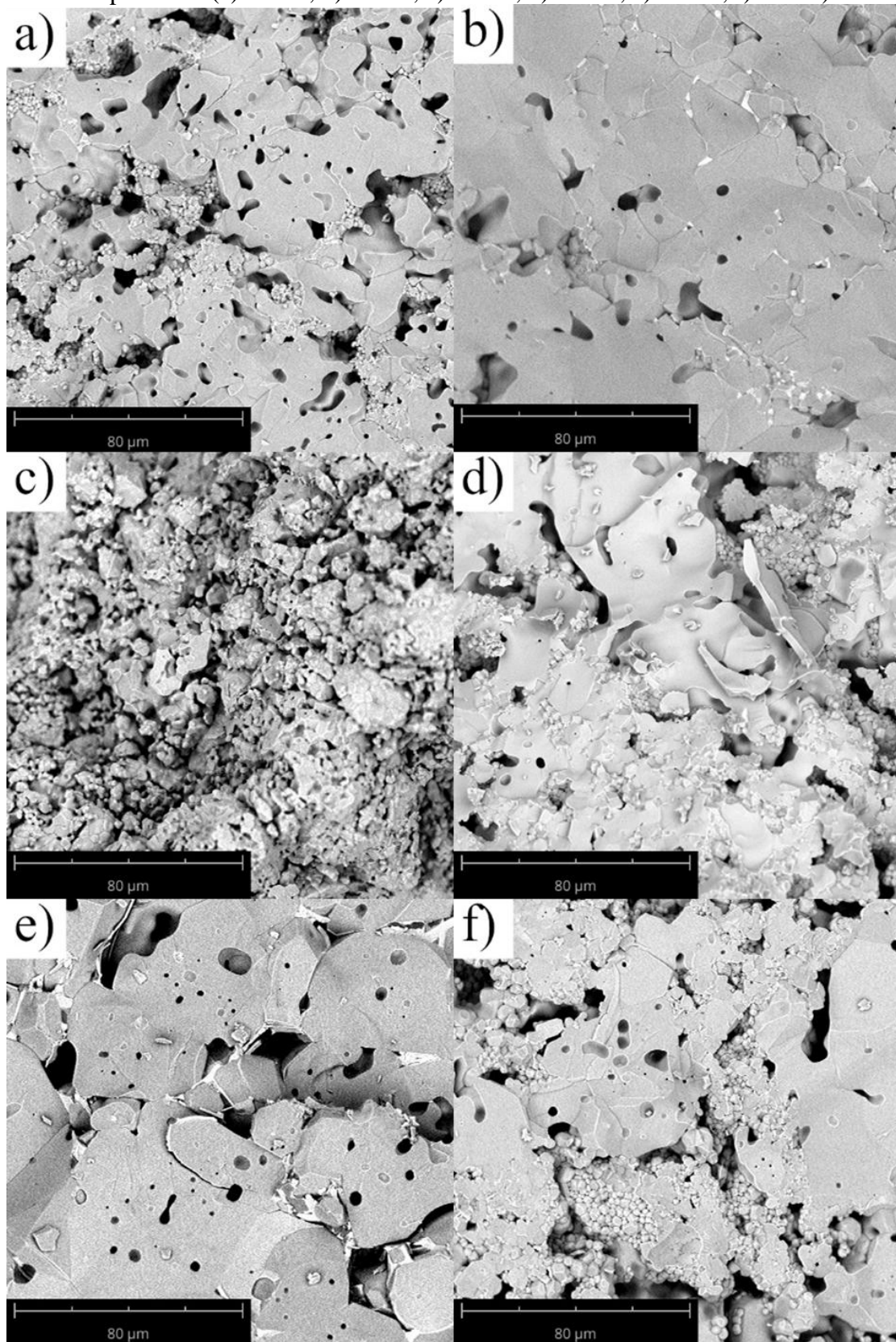
Fonte: [Autor].

Figura 32: Micrografias das cerâmicas CCTO1.1 sinterizadas ao ar em diferentes temperaturas (a) NA11, b) NA12, c) NA21, d) NA22, e) NA21, f) NA32).



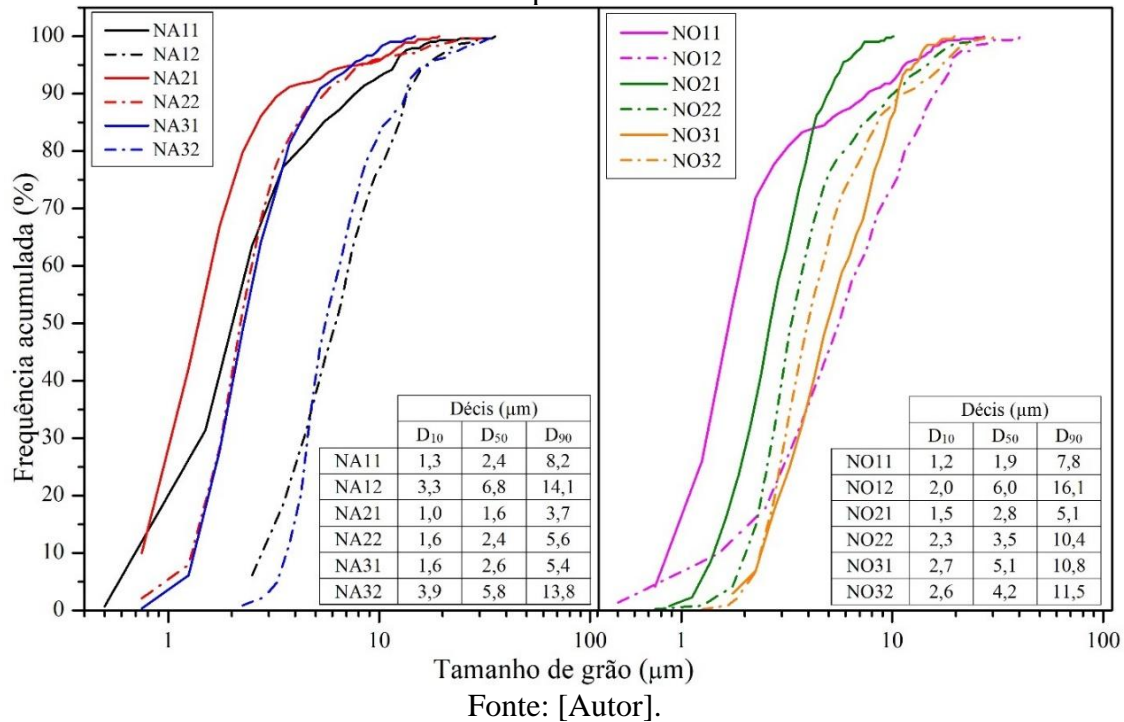
Fonte: [Autor].

Figura 33: Micrografias das cerâmicas CCTO1.1 sinterizadas em O₂ em diferentes temperaturas (a) NO11, b) NO12, c) NO21, d) NO22, e) NO21, f) NO32).



Fonte: [Autor].

Figura 34: Distribuição do tamanho de grão para cerâmicas de CCTO1.1 sinterizadas em diferentes temperaturas e atmosferas.

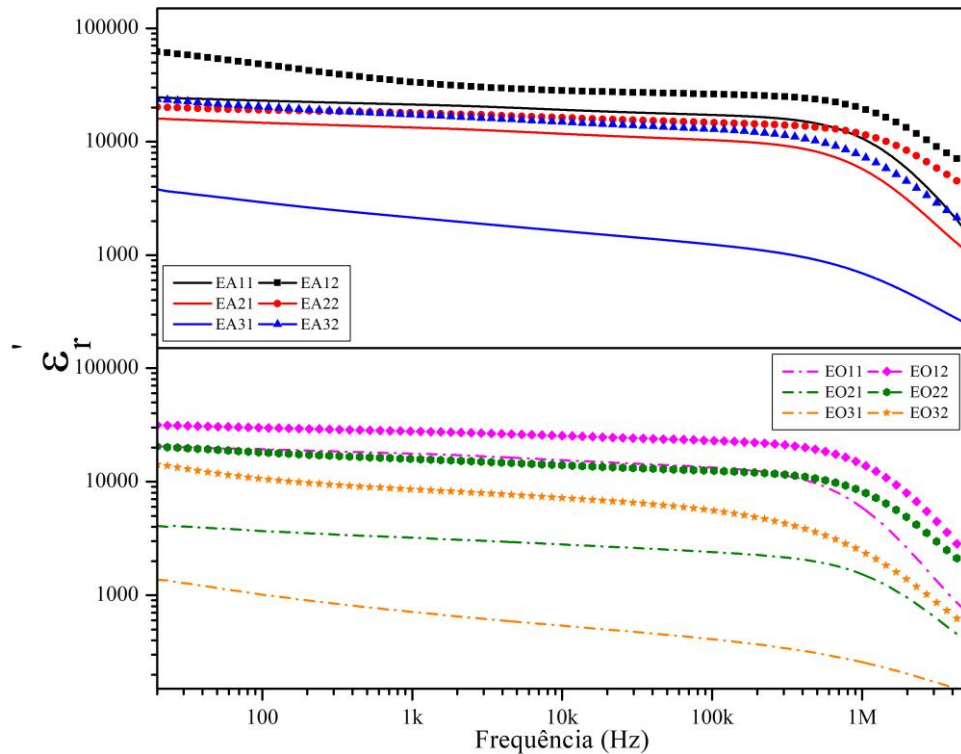


4.5. Constante dielétrica e $\tan\delta$ em função da frequência das amostras sem tratamento pós sinterização

As curvas apresentadas na Figura 35 e Figura 36 representam os valores de constante dielétrica (ϵ_r'), em função da frequência, medidas a temperatura ambiente, para as amostras produzidas a partir dos pós estequiométricos e não estequiométricos (CCTO1.0 e CCTO1.1), ou seja, amostras EA12, EO12, NA12 e NO12. Inicialmente, é possível distinguir dois comportamentos: o primeiro é a tendência relacionada ao aumento dos valores de ϵ_r' com o aumento da temperatura de sinterização, de 1050 para 1100 °C e, o segundo é a redução dos valores de ϵ_r' com o aumento da temperatura de calcinação das amostras.

Segundo a literatura, este resultado pode ser relacionado à uniformidade da microestrutura e à distribuição do tamanho de grão, em que as cerâmicas que apresentam as microestruturas mais uniformes, com distribuição de tamanho de grão mais estreita, tendem a apresentar maiores valores de ϵ_r' [111,151,155,160]. Esse comportamento pode ser identificado nas amostras que foram calcinadas a 850 °C e sinterizadas em 1100 °C, sendo essas amostras que apresentaram as maiores densificações, as microestruturas com morfologia e distribuição de tamanho de grãos mais uniformes e, conseqüentemente, maiores valores de ϵ_r' (EA12 = 33409, EO12 = 27725, NA12 = 25262 e NO12 = 39497), quando medidas a 1 kHz.

Figura 35: Constante dielétrica em função da frequência para amostras de CCTO1.0.

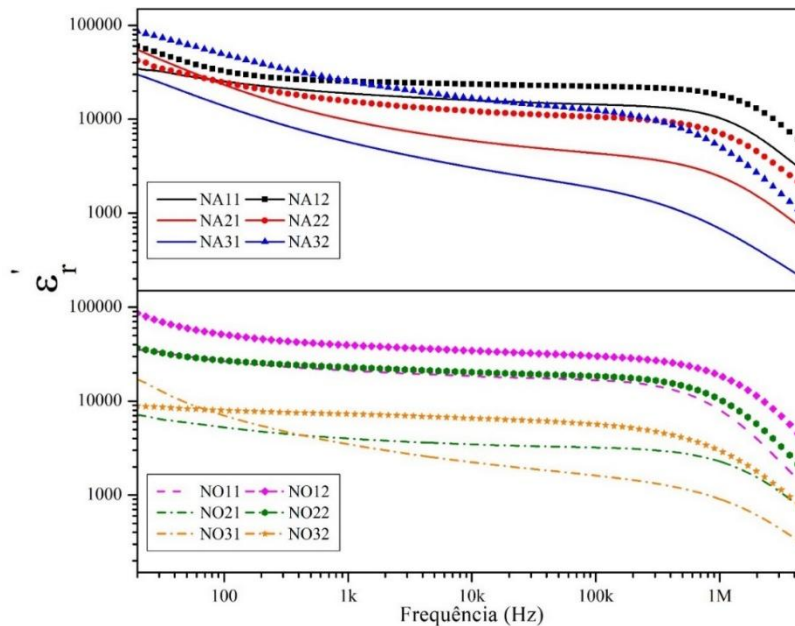


Fonte: [Autor].

Pode-se perceber que, para todas as amostras, mais evidentemente nas amostras sinterizadas em 1100 °C, existem 3 mecanismos de relaxação, que provocam a redução dos valores de constante dielétrica [72,161]. O primeiro mecanismo acontece em baixas frequências, ocorrendo de 20 Hz até aproximadamente 1 kHz, o segundo ocorre na faixa de frequências intermediárias, até próximas a 1 MHz, e por fim, o mecanismo mais intenso, para altas frequências, maiores que 1 MHz.

Estes mecanismos podem estar relacionados à resposta dielétrica de 3 regiões microestruturais diferentes, sendo decorrentes da: interface entre os grãos, ou seja, o contorno de grão, dos contornos de subgrão (ou nanodomínios) e do interior do grão [73,75,162], sendo os dois primeiros, relacionados a interfaces, sejam elas de contorno de grão, contorno de subgrão ou de nanodomínios, e ocorrem nas faixas de frequência baixa e intermediárias, entre 20 e 1 MHz, apresentados na literatura como relaxação de Maxwell-Wagner [72,161]. As respostas dielétricas do interior do grão ocorrem para as frequências mais altas, acima de 1 MHz. Cada uma dessas regiões pode envolver múltiplos mecanismos físicos de transporte e relaxação dielétrica, tais como migração de vacâncias de oxigênio, polarização interfacial e aprisionamento de portadores em estados de armadilha profunda [78,163,164].

Figura 36: Constante dielétrica, a temperatura ambiente, em função da frequência para amostras CCTO1.1.



Fonte: [Autor].

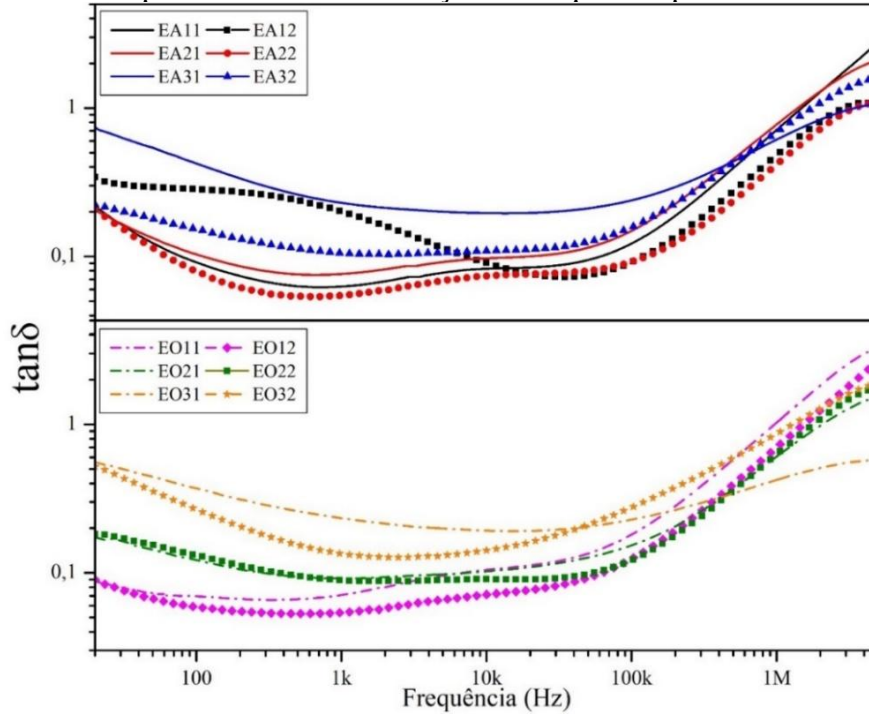
As curvas apresentadas nas Figura 37 e Figura 38 representam o fator de perda dielétrica ($\tan\delta$) das amostras de CCTO1.0 e CCTO1.1, respectivamente, em função da frequência. Observa-se de modo geral para todas as curvas que a perda dielétrica exibe uma dependência não monotônica da frequência (formato em “U”), diminuindo em frequências intermediárias e aumentando novamente em frequências mais altas. Esse comportamento é comumente associado à competição entre a polarização interfacial (dominante em baixas frequências) e os mecanismos intrínsecos de relaxação ou condução por hopping em frequências mais altas, como relatado para sistemas heterogêneos, como cerâmicas à base de CCTO [165,166].

Corroborando com os resultados observados para ε'_r , pode-se perceber 3 mecanismos de dissipação, de forma ainda mais evidenciada, nas mesmas faixas de frequências citadas anteriormente. As amostras de CCTO1.1 apresentaram, para frequências mais baixas (< 600 Hz) maiores valores de ε'_r , tendendo a se aproximarem dos valores das amostras de CCTO1.0 para as frequências mais altas (acima de 1 kHz). Entretanto os valores de $\tan\delta$ mostram um grande aumento para as amostras de CCTO1.1.

Este resultado pode ser justificado, segundo a literatura [133,167], considerando que a fase CaTiO_3 pode ser incorporada nas camadas de barreira dos contornos de grão e/ou subgrãos. Desta forma, além da fase de CuO/TiO_2 que pode se formar nas regiões de contorno, a fase CaTiO_3 pode formar outra barreira que influenciaria os mecanismos de relaxação presentes nas amostras de CCTO.

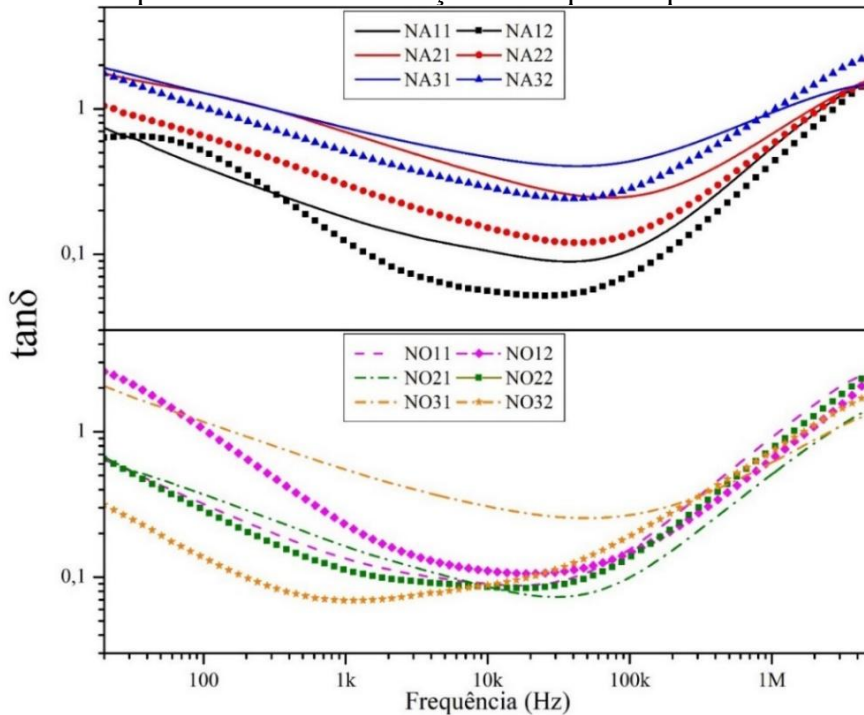
Ao contrário do que é apresentado na literatura [8,115], as amostras EO11, EO12, NO11, NO12, NO22, sinterizadas na atmosfera de oxigênio, apresentaram maiores valores de ϵ_r' que suas correspondentes, sinterizadas ao ar atmosférico (EA11, EA12, NA11, NA12, NA22).

Figura 37: Fator de perda dielétrica em função da frequência para amostras CCTO1.0.



Fonte: [Autor].

Figura 38: Fator de perda dielétrica em função da frequência para amostras CCTO1.1.



Fonte: [Autor].

A Figura 39 e Figura 40 apresentam um resumo das caracterizações discutidas até o momento, relacionando a quantificação de fases, distribuição de tamanho de grãos, densidade aparente relativa (d_{ar}), ϵ_r' e $\tan\delta$ à frequência de 1kHz, reorganizadas para relacionar as mesmas condições de processamento, variando a atmosfera utilizada na síntese.

Estes gráficos facilitam as visualizações de algumas tendências relatadas anteriormente, como o aumento do tamanho de grão para as amostras de CCTO 1.0, sinterizadas na atmosfera de oxigênio e a inibição de crescimento de tamanho de grão para as amostras de CCTO1.1, que apresentaram a fase CaTiO_3 . Entre os pares relacionados, por exemplo, comparando as amostras EA11-EO11 com as amostras EA12-EO12, nota-se o aumento da densidade com o aumento da temperatura de sinterização, e também é possível visualizar que há um aumento dos valores de constante dielétrica, fato que se repete para os demais pares, quando variada a temperatura de sinterização.

Desta forma, pode-se perceber que a constante dielétrica e o fator de perda podem ser influenciados por diversos fatores, como a composição e quantificação de fases presente no material, tamanho e distribuição do tamanho de grãos, densificação, além de fatores como quantidade de defeitos estruturais, como vacâncias de oxigênio, variação de valências dos íons, que podem ser entendidos como fatores que apresentam diferentes mecanismos de polarização, os quais também podem favorecer a dissipação da energia armazenada [13,121,163].

Com a aprovação no Programa de doutorado Sanduiche (PDSE), foram selecionadas as amostras EA12, EO12, NA12 e NO12, para as caracterizações de XPS e PALS, pois foram as amostras que apresentam as maiores constantes dielétricas e ainda poderiam fornecer informações da influência tanto da variação da estequiometria quanto da variação da atmosfera. Entretanto, para a caracterização por XPS, devido problemas técnicos, não foi possível realizar a caracterização de todas as amostras, apenas das amostras EA12 e EO12. Para as demais caracterizações dielétricas, além dessas amostras, foram selecionadas as amostras EA11, EO11, NA11 e NO11, que poderiam fornecer informações das diferentes temperaturas de sinterização.

Figura 39: Resumo das caracterizações realizadas para as amostras de CCTO1.0.

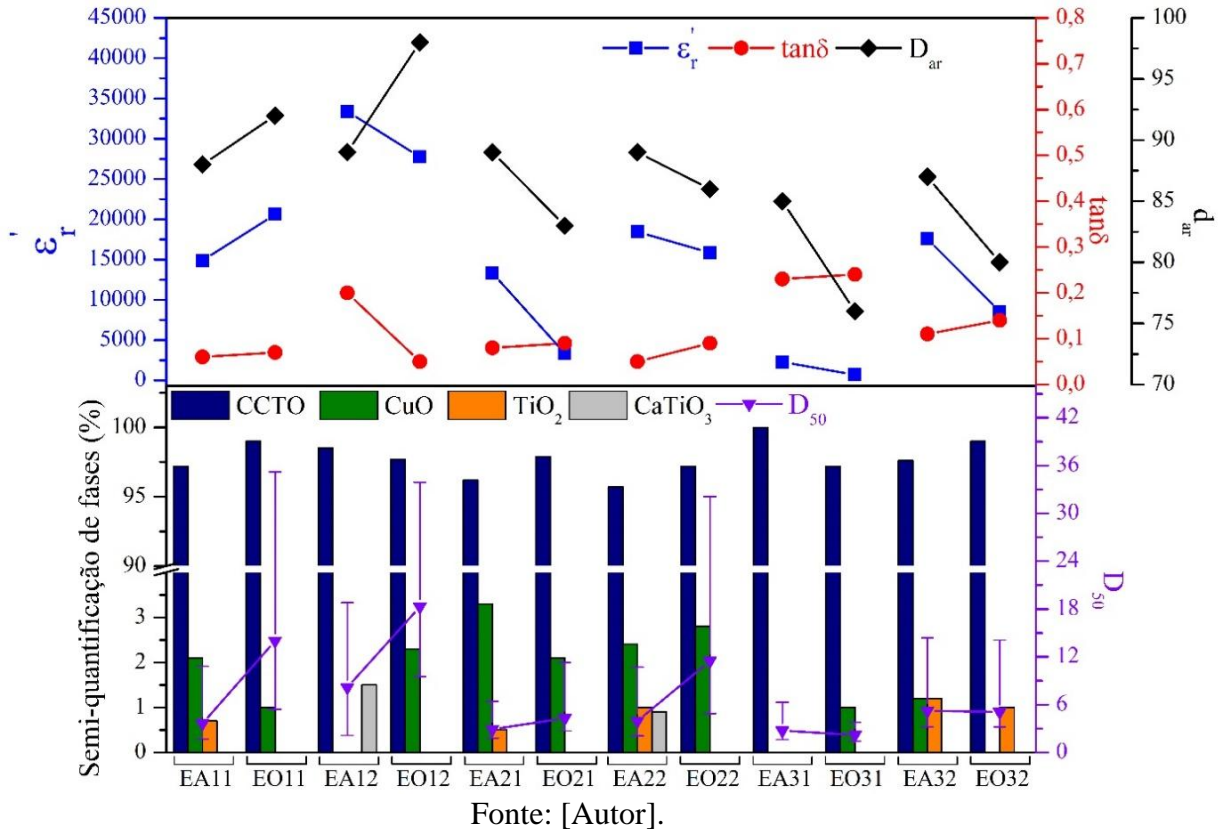
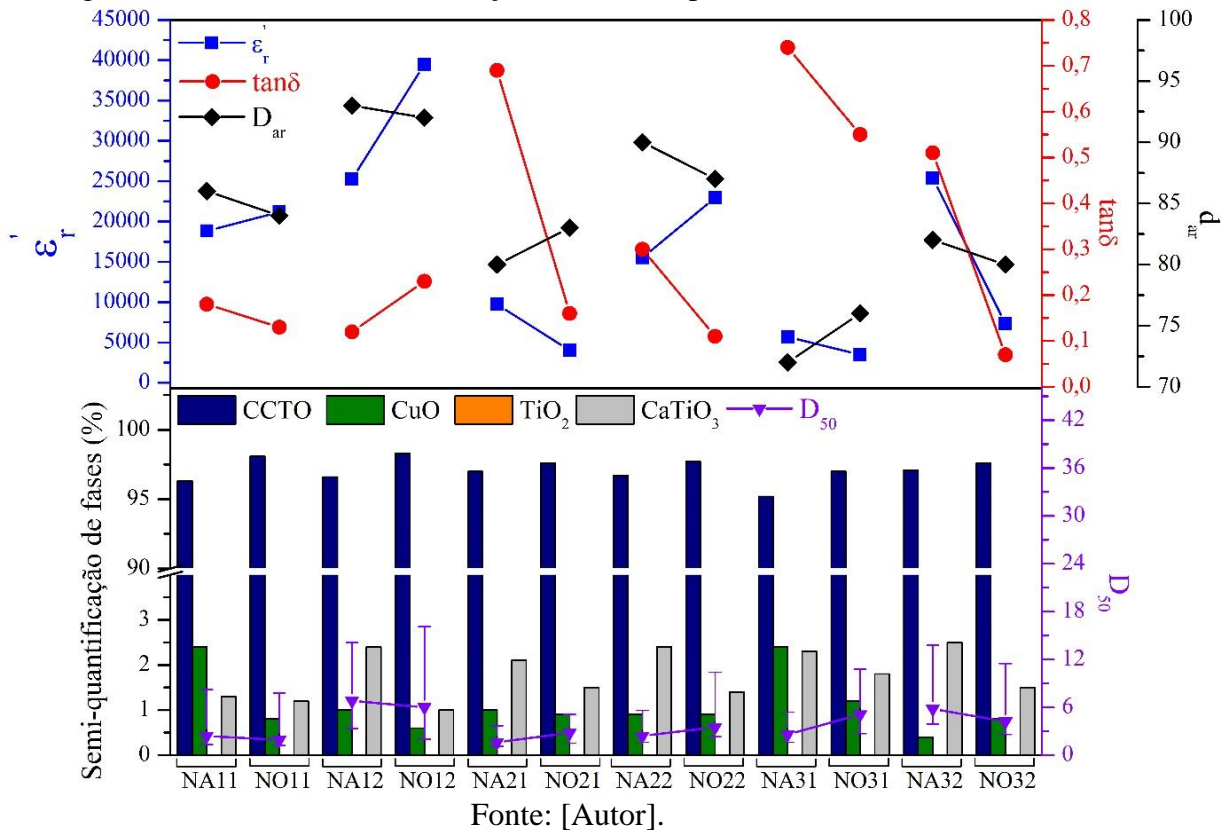


Figura 40 Resumo das caracterizações realizadas para as amostras de CCTO1.1.

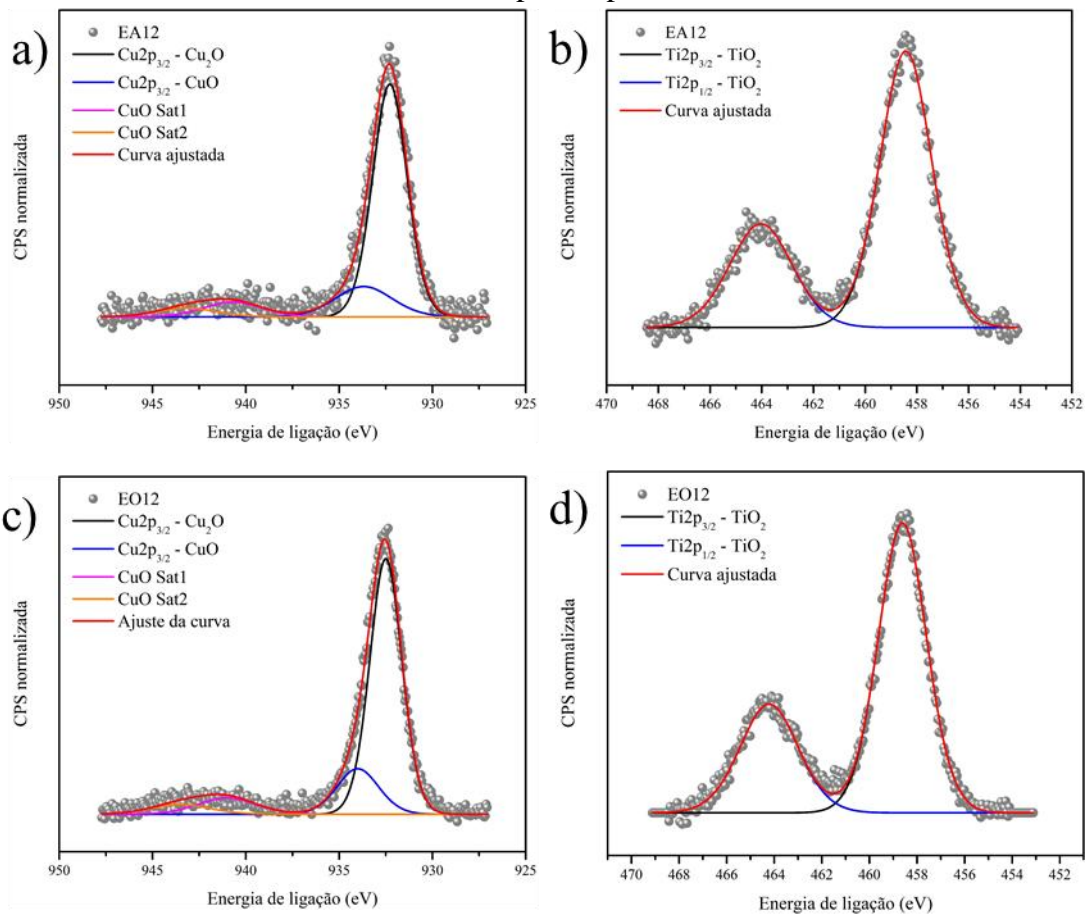


4.6. Caracterização por espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X (XPS)

A Figura 41 exibe as curvas de Cu2p e Ti2p obtidas por XPS a partir da superfície das amostras de EA12 e EO12 após *sputtering* com íons de argônio. Na curva mostrada na Figura 41 a) e c), os picos de Cu2p_{3/2} para Cu₂O e CuO puderam ser identificados na faixa de energia entre 927,5 e 947,5 eV; e na Figura 41 b) e d), os picos de Ti2p_{3/2} e Ti2p_{1/2} para TiO₂ são observados na faixa de energia entre 455 e 468 eV.

A análise dos espectros de Cu2p sugere a coexistência das fases Cu₂O e CuO na superfície das amostras analisadas, embora essas fases secundárias não tenham sido detectadas por difração de raios X, possivelmente devido à sua baixa concentração ou distribuição heterogênea na microestrutura. A presença de múltiplos estados de oxidação do cobre (Cu⁺ e Cu²⁺) é um indicativo indireto da formação de vacâncias de oxigênio após o processamento cerâmico, uma vez que a redução parcial de Cu²⁺ para Cu⁺ está associada à deficiência de oxigênio na estrutura cristalina [8,16,47,133].

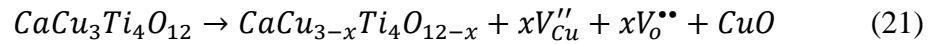
Figura 41: Espectros de XPS das amostras a) e b) EA12, c) e d) EO12, respectivamente, de Cu2p e Ti2p.



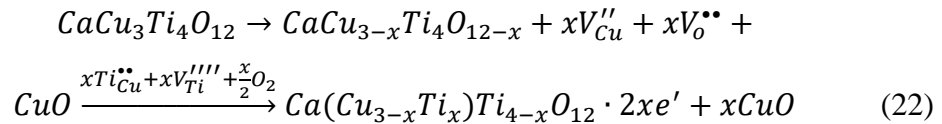
Fonte: [Autor].

De forma similar, a análise dos picos de Ti2p confirma a predominância do estado de oxidação Ti^{4+} (TiO_2), característico da fase CCTO. No entanto, pequenas variações na intensidade relativa e posição energética dos picos característicos centrados em $\sim 458,5$ eV ($Ti2p_{3/2}$) e $\sim 464,2$ eV ($Ti2p_{1/2}$), correspondentes ao TiO_2 , podem indicar a presença de Ti^{3+} , também relacionada à formação de vacâncias de oxigênio e à semicondutividade dos grãos [46,47,105].

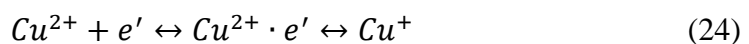
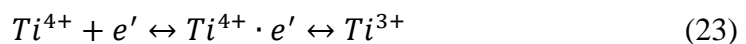
Assim, é possível propor, com o auxílio de interpretações baseadas em análises XPS de outros estudos, como os publicados por Zhao *et al.* [46,123], discutem que durante a sinterização de cerâmicas à base de CCTO sinterizadas em atmosferas ricas em O_2 , há a dificuldade de serem criadas vacâncias de oxigênio, pois o oxigênio presente na atmosfera pode repor o oxigênio da estrutura do CCTO, que foi perdido durante a decomposição. Além disso, em decorrência desse processo de decomposição em temperaturas de sinterização elevadas, como mostrado na Equação 21, parte do CuO pode deixar a rede e segregar nos contornos de grão, formando defeitos de Schottky:



Em que V''_{Cu} e V''_{O} são vacâncias de íons de Cu^{2+} e oxigênio, respectivamente. Entretanto, com o desvio estequiométrico causado pela saída do cátion Cu^{2+} , o equilíbrio entre os íons de cobre e titânio é alterado. Como os raios dos íons Cu^{2+} e Ti^{4+} são próximos, e muito menores que dos cátions de Ca^{2+} , assume-se que os cátions Ti^{4+} podem ocupar preferencialmente as posições do Cu^{2+} na rede do CCTO, resultando em defeitos doadores $Ti_{Cu}^{\bullet\bullet}$, possivelmente descrito pela Equação 22 [46,123].



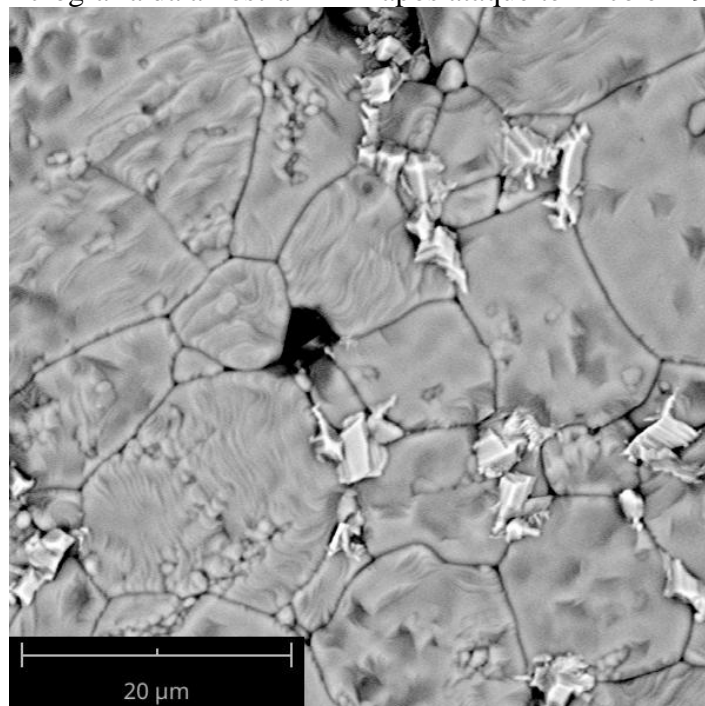
A presença dos defeitos doadores de $Ti_{Cu}^{\bullet\bullet}$ resulta em um desbalanceamento de cargas na estrutura do CCTO, assim as cargas excedentes podem se ligar reversivelmente aos íons Ti^{4+} e Cu^{2+} , formando Ti^{3+} e Cu^+ , respectivamente, seguindo as Equações 23 e 24, que representam a variação parcial de valência dos cátions Ti^{4+} e Cu^{2+} [46,123].



Assim, os saltos dos elétrons fracamente ligados entre os sítios do Ti e do Cu aumentam a concentração e mobilidade das cargas nos grãos de CCTO, resultando em grãos semicondutores tipo-n. Portanto, com a presença da camada resistiva presente nos contornos de grão, e sob a influência de um campo elétrico, há o acúmulo de cargas nos dois lados do contorno de grão, resultando em uma estrutura similar de ligações em série-paralelo de “micro capacitores” [46,123].

Relativos aos contornos de subgrão que podem estar presentes, Ivanov *et al.*[162], mostrou por meio de diversas caracterizações, incluindo microscopia de força atômica após o ataque térmico, a existência de subgrãos (também podem ser identificados como nanodomínios), com uma microestrutura semelhante à amostras deste trabalho, como apresentado na Figura 42. Estes elementos podem ser considerados da mesma forma, utilizando o modelo *nanoscale barrier layer capacitance* (NBLC), por estarem dentro do volume do grão, e apresentarem a característica de regiões alternadas de barreiras condutoras e gaps isolantes. Além disso, esse modelo é baseado na existência de clusters de TiO_5 carregados negativamente, devido às falhas de empilhamento atômico, formando defeitos polarônicos com íons Cu^{2+} nas vizinhanças, que justificam a relativa estabilidade dos valores de constante dielétrica até frequências próximas a 1 MHz [67,162,168].

Figura 42: Micrografia da amostra EA12 após ataque térmico em 950 °C/5 min.



Fonte: [Autor].

4.7. Caracterização por Espectroscopia de Aniquilação de Póstrons

A Espectroscopia de Tempo de Vida de Aniquilação de Póstrons (PALS) foi empregada para investigar mudanças em nanoescala na estrutura do defeito em função de variações composicionais na cerâmica. Para este objetivo, amostras CCTO estequiométricas e não estequiométricas, sinterizadas a 1100 °C, em ar atmosférico e em oxigênio puro, foram caracterizadas (amostras EA12, EO12, NA12 e NO12).

Assim, após o ensaio e obtenção dos dados experimentais, foi feita a subtração da contribuição da fonte e do fundo, os espectros PALS foram ajustados com sucesso com quatro componentes discretos de tempo de vida. Todos os espectros medidos (que estão apresentados na Figura A1, em apêndice) exibiram um tempo de vida longo de aproximadamente 2000 ps com uma intensidade associada muito baixa (< 0,5 %). Este componente, que é atribuído à aniquilação de ortopositronio (τ_0) nas superfícies das amostras sinterizadas, não foi considerado devido à sua intensidade desprezível [55]. Os três componentes restantes da vida útil do póstron (τ_1 , τ_2 , and τ_3) e suas intensidades normalizadas correspondentes (I_1 , I_2 e I_3) para cada amostra medida estão resumidos na Tabela 5.

Tabela 5: Tempos de vida característicos de póstrons e suas intensidades associadas obtidos a partir da decomposição de espectros PALS medidos nas amostras EA12, EO12, NA12 e NO12.

Sample	τ_1 (ps)	I_1 (%)	τ_2 (ps)	I_2 (%)	τ_3 (ps)	I_3 (%)
EA12	83 ± 5	13 ± 1	230 ± 2	86 ± 1	440 ± 20	1.5 ± 0.5
EO12	45 ± 10	19 ± 1	227 ± 2	88 ± 1	450 ± 20	2.0 ± 0.5
NA12	108 ± 4	24 ± 1	234 ± 4	70 ± 1	340 ± 10	5.0 ± 1.0
NO12	92 ± 4	18 ± 1	227 ± 4	78 ± 1	445 ± 10	4.0 ± 1.0

Fonte: [Autor].

Considerando os comprimentos de difusão térmica de póstrons significativamente menores em sólidos (50–100 nm) em comparação com os tamanhos dos grãos (alguns micrômetros), presume-se que os póstrons se aniquilaram dentro dos grãos de todas as amostras. Na interpretação usual, o menor tempo de vida τ_1 é atribuído à aniquilação livre com elétrons, com sua magnitude reduzida devido ao tempo de residência dos póstrons aprisionados no estado de Bloch, nos quais os póstrons se movem deslocalizados pela rede cristalina ideal, sem interação com defeitos estruturais [55]. Por outro lado, o tempo de vida intermediário τ_2 pode ser atribuído à aniquilação de

pósitrons em defeitos estruturais como vacâncias de cátions ou complexos de vacâncias [55].

No entanto, a intensidade associada I_2 é maior para a amostra estequiométrica em comparação com a amostra não estequiométrica. É importante enfatizar que as intensidades estão associadas à concentração do defeito detectado. Esses defeitos podem envolver aniquilação de pósitrons em vacâncias ou complexos de Cu^{2+} dentro dos grãos de CCTO, decorrentes da saída de íons Cu^{2+} da rede $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ durante a sinterização para segregação nos contornos de grão [118,169]. O valor obtido de τ_2 está em excelente concordância com o relatado por Meshiya *et al.*[57] ($\tau_2 = 232$ ps) para uma amostra CCTO sinterizada pura, embora seja menor do que aqueles relatados por Barad *et al.* ($\tau_2 \sim 248$ ps)[50] e Li *et al.* ($\tau_2 \sim 294$ ps) [170] também medido em amostras CCTO sinterizadas puras.

Em relação ao componente de maior vida útil, o alto valor de τ_3 observado está alinhado com os valores relatados em estudos de materiais nanoestruturados, incluindo pós nanocristalinos compactados e amostras metálicas nanoestruturadas [34,122,171]. Nesses sistemas, esses valores de tempo de vida foram atribuídos a aniquilações de pósitrons em defeitos pontuais com volumes abertos comparáveis a aglomerados de vacância em limites de grãos.

Considerando que as amostras caracterizadas apresentam tamanhos de grãos superiores a $1 \mu\text{m}$, e considerando que a literatura [52] indica aniquilação insignificante de pósitrons em contornos de grãos para amostras policristalinas de tamanho de grão semelhantes ou maiores que $1 \mu\text{m}$, pode-se inferir que os elevados valores de τ_3 neste estudo resulta da aniquilação de pósitrons em defeitos tipo-vacância com grandes volumes abertos associados, que poderiam estar situados nos contornos de subgrão ou de nanodomínios, mostrados na Figura 42.

Desta forma, os resultados de PALS indicam que nas amostras estequiométricas, esses aglomerados de vacâncias são grandes e apresentam uma concentração muito baixa. Por outro lado, nas amostras não-estequiométricas, esses aglomerados parecem ser muito menores, mas apresentam uma concentração maior. Assim, esses resultados poderiam ser diretamente correlacionados com as diferenças microestruturais entre as amostras. As amostras estequiométricas (CCTO1.0), com grãos maiores, apresentam aglomerados de vacâncias de maior tamanho (τ_3 elevado) porém em menor concentração (I_3 baixo), indicando a existência de menos subgrãos, mas maiores, devido ao crescimento dos grãos.

Por outro lado, nas amostras não-estequiométricas (CCTO1.1), como a presença de CaTiO_3 inibe o crescimento de grão, resultando tamanho de grãos menores, mas maiores quantidades de subgrãos menores, o que poderia estar relacionado aos aglomerados de vacâncias de menor volume (τ_3 menor) porém em maior concentração (I_3 maior). Essa tendência apresenta a evidência da existência de subgrãos, como ditado pelo modelo DBLC, sendo um fator chave para a resposta dielétrica das amostras de CCTO.

A partir dos resultados obtidos por PALS e XPS, é possível estabelecer uma relação com a teoria da percolação, segundo a qual a condução elétrica em materiais heterogêneos ocorre quando há uma conectividade crítica entre regiões condutoras, intercaladas por zonas resistivas ou isolantes. No caso das cerâmicas de CCTO, os defeitos identificados, como vacâncias de oxigênio, vacâncias de Cu^{2+} e aglomerados de vacâncias nos contornos de subgrão, poderiam atuar como centros que alteram localmente o potencial elétrico, influenciando a formação de caminhos condutores entre os grãos e subgrãos. Assim, quando a densidade de defeitos e interfaces atinge um limiar de percolação, forma-se uma rede contínua de regiões semicondutoras (dentro dos grãos), separadas por barreiras resistivas (contornos de grão e subgrão), o que poderia ajudar a explicar o comportamento dielétrico colossal característico do CCTO [124,172].

De maneira complementar, os resultados de XPS confirmam a coexistência de estados $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ e $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$, evidenciando a contribuição eletrônica desses defeitos para a percolação de carga. Essa combinação de cargas móveis e barreiras de potencial formadas pelos defeitos estruturais fornecem uma via percolativa eletrônica e interfacial, fundamental para a resposta dielétrica e a transição entre regiões isolantes e condutoras observadas nas amostras [124,172].

4.8. Espectroscopia de impedância complexa

4.8.1. Amostras sem tratamento térmico após sinterização

Os gráficos apresentados na Figura 43, apresentam a resistividade complexa ($\rho' \times -\rho''$) para as amostras, derivadas de dados complexos de impedância (Z' e $-Z''$), em função da frequência na faixa de 20 a 5 MHz e da temperatura de 20 a 200 °C. Figura 43 e), é proposto um circuito elétrico equivalente para as amostras, onde “R” representa a resistência e “CPE” é um elemento de fase constante, o que auxilia na modelagem de casos em que um elemento não segue o comportamento ideal de um capacitor puro [45], correspondendo a cada microconstituente: ao grão (g), contorno de subgrão (sg), contorno de grão (cg) e armadilhas (traps).

O circuito elétrico equivalente proposto foi baseado na análise dos gráficos de módulo elétrico, apresentados na Figura 44, e nos modelos Capacitor de Camadas de Dupla Barreira (DBLC) e Capacitor de Camada de Barreira em Nanoescala (NBLC) [73–75,87,162], derivados do modelo IBLC. Este modelo considera a existência de barreiras associadas aos contornos de grãos e subgrãos, em que a resistência dos grãos é significativamente menor do que as resistências dos contornos de grãos e subgrãos ($R_{sgb} \approx R_{gb} \gg R_g$).

Além disso, há outro componente embutido paralelamente ao contorno de grão: uma associação série de resistências e capacitâncias, relacionadas a estados de armadilha profundos (traps), que se apresentam como processos de relaxamento em frequências intermediárias nos espectros de impedância. Esses estados de armadilha podem ser originados de defeitos relacionados a vacâncias de oxigênio e defeitos complexos, localizados nas regiões de contorno de grão, que se formam durante o processo de sinterização [78,79,116].

De acordo com a literatura [78,79,116], esse conjunto de defeitos na estrutura do CCTO podem gerar um momento dipolar elétrico local dentro da rede cristalina. O movimento de cargas nesses locais, especialmente nas regiões de contorno de grão, que contêm altas concentrações de defeitos, gera o relaxamento característico do estado de armadilha profunda. Essas cargas podem se mover entre diferentes sítios de aprisionamento sob o campo elétrico, resultando tanto na condução por salto (*hopping*) quanto na formação de dipolos.

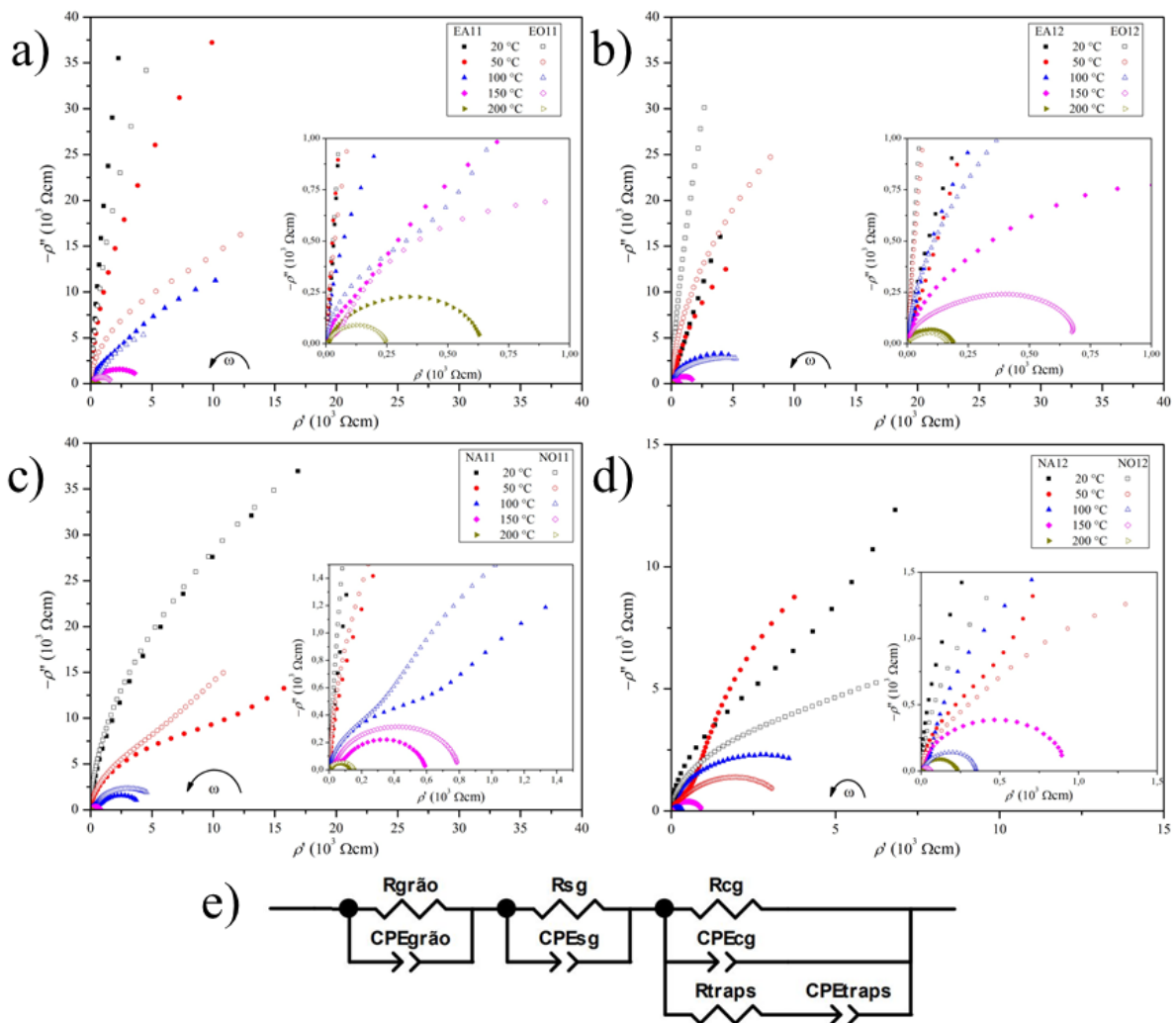
Ao comparar os valores apresentados na Tabela 6, observa-se que a atmosfera de oxigênio favorece o aumento da resistividade das amostras. Esse comportamento ocorre, possivelmente, porque a atmosfera rica em oxigênio tende a promover maior estabilidade da fase CCTO, reduzindo a precipitação de fases secundárias nos contornos de grão. Além disso, devido à menor formação de vacâncias de oxigênio ($V_o^{\bullet\bullet}$) e, conseqüentemente, dos outros defeitos propostos anteriormente, o número de portadores de carga é reduzido, o que resultaria em maior resistividade [8,105,173].

Outro fator relevante é que o aumento da temperatura de sinterização promove alterações microestruturais que impactam diretamente as propriedades elétricas, resultando em uma redução das resistividades. Isso ocorre porque há um aumento no tamanho do grão e na homogeneização microestrutural, com conseqüentemente redução na área do contorno de grão. Assim, há mais regiões semicondutoras, onde há mais

portadores de carga (interiores de grãos) e menos regiões isolantes (contornos de grãos) [174–176].

Por outro lado, para as amostras NA12 e NO12, a atmosfera de oxigênio teve maior influência do que a variação estequiométrica em relação às amostras NA11 e NO11, favorecendo maior crescimento dos grãos. Conseqüentemente, houve redução das resistividades para as amostras NO12, pois como proposto anteriormente, neste caso há uma menor área de contorno de grão [47,115,117].

Figura 43: Resistividade complexa ($\rho' \times -\rho''$) para as amostras a) EA11 e EO11, b) EA12 e EO12, c) NA11 e NO11, d) NA12 e NO12, e) circuito elétrico equivalente.



Fonte: [Autor].

Tabela 6: Valores de resistividade para o grão ($\rho_{\text{grão}}$), contorno de subgrão (ρ_{sg}), contorno de grão (ρ_{cg}) e armadilhas (ρ_{traps}), capacitâncias associadas (CPE) e o fator de depressão (n) dos elementos de fase constante usados no circuito equivalente.

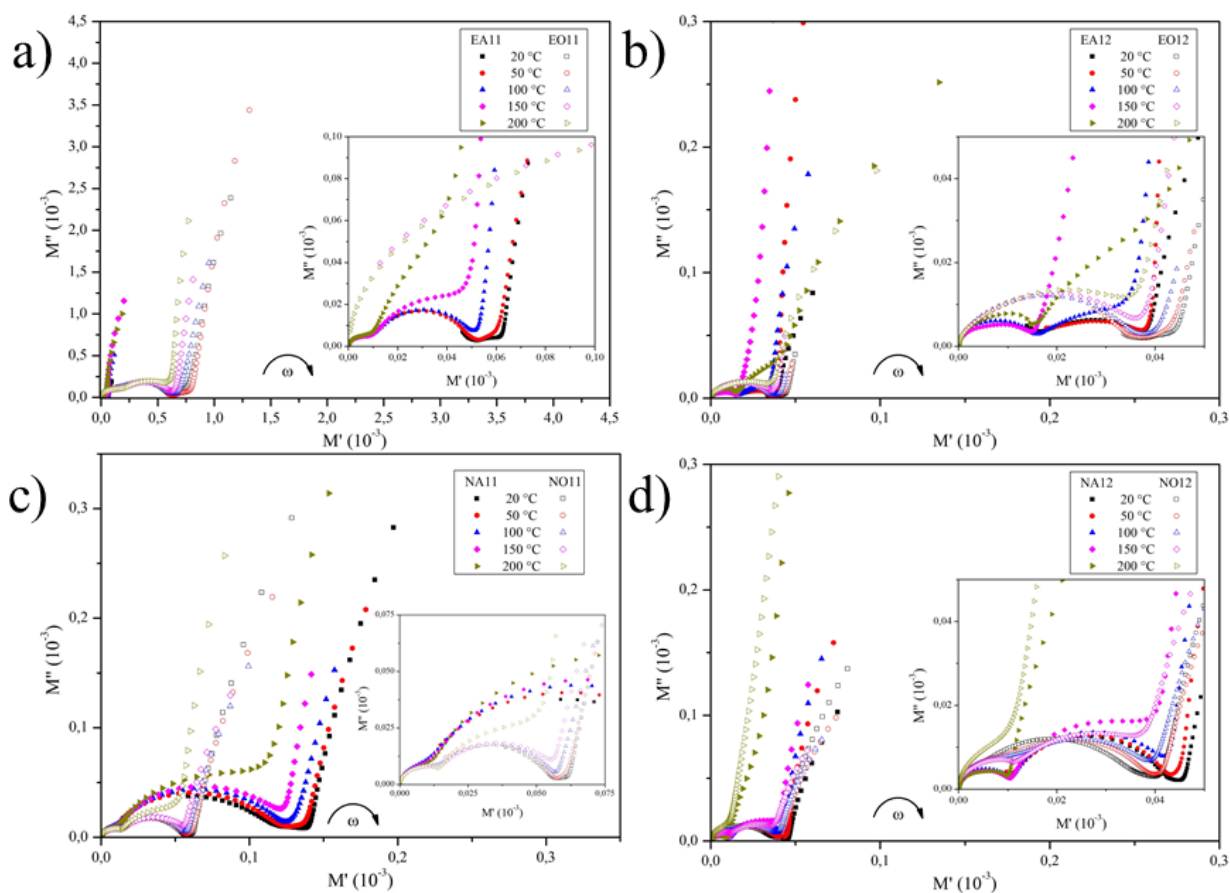
Amostra	Temp. (°C)	$\rho_{\text{grão}}$ (Ω/cm^2)	$CPE_{\text{grão}}$	$n_{\text{grão}}$	ρ_{sg} (Ω/cm^2)	CPE_{sg}	n_{sg}	ρ_{cg} (Ω/cm^2)	CPE_{cg}	n_{cg}	ρ_{traps} (Ω/cm^2)	CPE_{traps}	n_{traps}
EA11	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	50	77,04	$1,00 \times 10^{-12}$	0,95	$6,63 \times 10^5$	$2,20 \times 10^{-8}$	0,95	$1,55 \times 10^7$	$2,65 \times 10^{-8}$	0,95	$6,75 \times 10^6$	$1,93 \times 10^{-8}$	0,91
	100	323,14	$1,00 \times 10^{-12}$	0,95	$4,26 \times 10^4$	$1,65 \times 10^{-7}$	0,95	$2,17 \times 10^6$	$2,24 \times 10^{-8}$	0,95	$1,45 \times 10^5$	$5,92 \times 10^{-8}$	0,91
	150	709,74	$1,00 \times 10^{-12}$	0,95	$2,56 \times 10^4$	$2,58 \times 10^{-8}$	0,95	$2,30 \times 10^5$	$2,58 \times 10^{-8}$	0,95	$1,27 \times 10^4$	$1,10 \times 10^{-7}$	0,91
	200	620,62	$1,00 \times 10^{-12}$	0,95	$6,68 \times 10^3$	$1,62 \times 10^{-7}$	0,95	$2,85 \times 10^4$	$2,98 \times 10^{-8}$	0,95	$1,50 \times 10^3$	$1,80 \times 10^{-3}$	0,91
EO11	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	50	77,27	$1,00 \times 10^{-12}$	0,95	$2,14 \times 10^6$	$7,71 \times 10^{-8}$	0,95	$9,09 \times 10^7$	$3,03 \times 10^{-8}$	0,95	$1,84 \times 10^7$	$4,00 \times 10^{-8}$	0,85
	100	53,47	$1,00 \times 10^{-12}$	0,95	$8,00 \times 10^4$	$8,67 \times 10^{-8}$	0,95	$2,45 \times 10^6$	$3,33 \times 10^{-8}$	0,95	$4,91 \times 10^5$	$4,78 \times 10^{-8}$	0,85
	150	45,02	$1,00 \times 10^{-12}$	0,95	$4,74 \times 10^4$	$1,38 \times 10^{-7}$	0,95	$2,92 \times 10^5$	$3,40 \times 10^{-8}$	0,95	$3,36 \times 10^4$	$1,59 \times 10^{-7}$	0,85
	200	68,12	$1,00 \times 10^{-12}$	0,95	$7,56 \times 10^3$	$1,15 \times 10^{-7}$	0,95	$4,32 \times 10^4$	$3,80 \times 10^{-8}$	0,95	$3,56 \times 10^3$	$2,35 \times 10^{-7}$	0,85
EA12	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	50	21,62	$1,00 \times 10^{-12}$	0,95	$3,64 \times 10^5$	$2,46 \times 10^{-7}$	0,95	$8,03 \times 10^6$	$4,94 \times 10^{-8}$	0,95	$5,08 \times 10^4$	$5,12 \times 10^{-8}$	0,91
	100	47,64	$1,00 \times 10^{-12}$	0,95	$2,88 \times 10^5$	$1,48 \times 10^{-7}$	0,93	$3,69 \times 10^5$	$9,25 \times 10^{-8}$	0,95	$1,48 \times 10^3$	$2,10 \times 10^{-7}$	0,91
	150	80,39	$1,00 \times 10^{-12}$	0,95	$2,36 \times 10^4$	$1,68 \times 10^{-7}$	0,96	$7,13 \times 10^4$	$4,42 \times 10^{-8}$	0,95	$1,99 \times 10^3$	$1,64 \times 10^{-7}$	0,91
	200	69,57	$1,00 \times 10^{-12}$	0,95	$6,49 \times 10^3$	$1,27 \times 10^{-7}$	0,96	$8,63 \times 10^3$	$5,91 \times 10^{-8}$	0,95	$2,65 \times 10^2$	$3,62 \times 10^{-7}$	0,91
EO12	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	50	39,38	$1,00 \times 10^{-12}$	0,95	$3,23 \times 10^6$	$9,97 \times 10^{-8}$	0,95	$1,31 \times 10^7$	$4,04 \times 10^{-8}$	0,95	$2,05 \times 10^7$	$4,49 \times 10^{-6}$	0,85
	100	29,72	$1,00 \times 10^{-12}$	0,95	$2,08 \times 10^5$	$1,38 \times 10^{-7}$	0,95	$6,10 \times 10^5$	$4,12 \times 10^{-8}$	0,95	$3,87 \times 10^5$	$1,44 \times 10^{-7}$	0,85
	150	27,35	$1,00 \times 10^{-12}$	0,95	$1,35 \times 10^4$	$1,96 \times 10^{-7}$	0,95	$7,59 \times 10^4$	$4,16 \times 10^{-8}$	0,95	$2,95 \times 10^4$	$1,92 \times 10^{-7}$	0,85
	200	26,42	$1,00 \times 10^{-12}$	0,95	$4,11 \times 10^2$	$3,79 \times 10^{-7}$	0,95	$8,08 \times 10^3$	$3,67 \times 10^{-8}$	0,95	$3,86 \times 10^3$	$1,57 \times 10^{-7}$	0,85

PPGCEM – UNIFEI/UNIFAL-MG

Amostra	Temp. (°C)	$\rho_{\text{grão}} (\Omega/\text{cm}^2)$	$\text{CPE}_{\text{grão}}$	$n_{\text{grão}}$	$\rho_{\text{sg}} (\Omega/\text{cm}^2)$	CPE_{sg}	n_{sg}	$\rho_{\text{cg}} (\Omega/\text{cm}^2)$	CPE_{cg}	N_{cg}	$\rho_{\text{traps}} (\Omega/\text{cm}^2)$	$\text{CPE}_{\text{traps}}$	n_{traps}
NA11	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	50	47,19	$1,00 \times 10^{-12}$	0,95	$5,93 \times 10^5$	$8,62 \times 10^{-8}$	0,93	$8,90 \times 10^6$	$1,94 \times 10^{-8}$	0,96	$5,70 \times 10^5$	$1,69 \times 10^{-7}$	0,89
	100	35,72	$1,00 \times 10^{-12}$	0,95	$2,01 \times 10^4$	$1,08 \times 10^{-7}$	0,93	$2,40 \times 10^5$	$2,02 \times 10^{-8}$	0,96	$3,92 \times 10^4$	$1,33 \times 10^{-7}$	0,89
	150	34,46	$1,00 \times 10^{-12}$	0,95	$1,91 \times 10^3$	$1,57 \times 10^{-7}$	0,93	$3,38 \times 10^4$	$2,02 \times 10^{-8}$	0,96	$4,96 \times 10^3$	$1,68 \times 10^{-7}$	0,89
	200	80,83	$1,00 \times 10^{-12}$	0,95	$2,20 \times 10^2$	$3,41 \times 10^{-7}$	0,93	$7,41 \times 10^3$	$1,99 \times 10^{-8}$	0,96	$9,49 \times 10^2$	$2,08 \times 10^{-7}$	0,89
NO11	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	50	92,46	$1,00 \times 10^{-12}$	0,95	$4,08 \times 10^5$	$3,51 \times 10^{-8}$	0,95	$6,45 \times 10^6$	$3,11 \times 10^{-8}$	0,95	$1,55 \times 10^6$	$2,52 \times 10^{-8}$	0,85
	100	64,71	$1,00 \times 10^{-12}$	0,95	$1,09 \times 10^4$	$6,07 \times 10^{-8}$	0,95	$6,21 \times 10^5$	$2,82 \times 10^{-8}$	0,95	$8,46 \times 10^4$	$6,42 \times 10^{-8}$	0,85
	150	51,86	$1,00 \times 10^{-12}$	0,95	$1,65 \times 10^4$	$1,64 \times 10^{-7}$	0,95	$7,09 \times 10^4$	$2,63 \times 10^{-8}$	0,95	$8,09 \times 10^3$	$1,63 \times 10^{-7}$	0,85
	200	92,29	$1,00 \times 10^{-12}$	0,95	$5,31 \times 10^3$	$8,91 \times 10^{-8}$	0,95	$1,11 \times 10^4$	$3,06 \times 10^{-8}$	0,95	$1,01 \times 10^3$	$3,60 \times 10^{-7}$	0,85
NA12	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	50	51,20	$1,00 \times 10^{-12}$	0,95	$2,73 \times 10^5$	$1,06 \times 10^{-6}$	0,95	$4,23 \times 10^6$	$2,24 \times 10^{-8}$	0,95	$1,33 \times 10^5$	$7,23 \times 10^{-8}$	0,93
	100	42,89	$1,00 \times 10^{-12}$	0,95	$7,42 \times 10^4$	$5,76 \times 10^{-7}$	0,95	$4,51 \times 10^5$	$3,15 \times 10^{-8}$	0,95	$9,52 \times 10^3$	$9,76 \times 10^{-8}$	0,93
	150	44,55	$1,00 \times 10^{-12}$	0,95	$1,64 \times 10^4$	$3,41 \times 10^{-7}$	0,95	$7,57 \times 10^4$	$3,60 \times 10^{-8}$	0,95	$9,55 \times 10^2$	$1,55 \times 10^{-7}$	0,93
	200	188,12	$1,00 \times 10^{-12}$	0,95	$8,35 \times 10^3$	$1,75 \times 10^{-7}$	0,95	$1,43 \times 10^4$	$3,95 \times 10^{-8}$	0,95	$1,29 \times 10^2$	$3,95 \times 10^{-7}$	0,93
NO12	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	50	30,11	$1,00 \times 10^{-12}$	0,95	$4,16 \times 10^3$	$1,91 \times 10^{-7}$	0,95	$3,27 \times 10^5$	$3,66 \times 10^{-8}$	0,95	$1,56 \times 10^5$	$4,23 \times 10^{-8}$	0,91
	100	21,36	$1,00 \times 10^{-12}$	0,95	$1,91 \times 10^3$	$2,18 \times 10^{-7}$	0,95	$3,18 \times 10^4$	$3,72 \times 10^{-8}$	0,95	$6,96 \times 10^3$	$6,98 \times 10^{-8}$	0,91
	150	19,88	$1,00 \times 10^{-12}$	0,95	$1,87 \times 10^2$	$1,51 \times 10^{-7}$	0,95	$5,77 \times 10^3$	$4,81 \times 10^{-8}$	0,95	$7,06 \times 10^2$	$6,32 \times 10^{-8}$	0,91
	200	14,56	$1,00 \times 10^{-12}$	0,95	$1,49 \times 10^2$	$9,27 \times 10^{-7}$	0,95	$4,81 \times 10^2$	$9,91 \times 10^{-8}$	0,95	$1,49 \times 10^2$	$9,27 \times 10^{-8}$	0,91

Fonte: [Autor].

Figura 44: Curvas de módulo elétrico em um plano $M' \times M''$ para amostras a) EA11 e EO11, b) EA12 e EO12, c) NA11 e NO11, d) NA12 e NO12.



Fonte: [Autor].

A Figura 45 apresenta os diagramas de Arrhenius para as resistividades das amostras sinterizadas em função da temperatura, o que permitiu o cálculo dos valores de energia de ativação para cada um dos microcomponentes presentes no circuito equivalente proposto para as amostras. Esses resultados estão resumidos na Tabela 7, juntamente com os valores correspondentes do coeficiente de determinação (r^2).

Inicialmente, nota-se que as tendências das curvas de energia de ativação calculadas para os grãos apresentam comportamento semelhante ao comportamento metálico, pois há uma variação muito pequena das resistividades, que por vezes pode aumentar com o aumento da temperatura [177–179]. Isso sugere que a região do interior do grão apresenta altas condutividades, que podem ser governadas por saltos entre sítios Ti^{3+}/Ti^{4+} e Cu^+/Cu^{2+} , vacâncias de oxigênio ou mesmo defeitos complexos de $Ti_{Cu}^{\bullet\bullet}$. O salto de polarons entre esses locais não requer alta energia de ativação devido à pequena diferença de energia entre os estados eletrônicos disponíveis [162,180,181].

Desta forma, o comportamento semelhante ao metálico observado nos grãos do CCTO pode ser compreendido também por meio da teoria da percolação, que descreve a formação de caminhos condutores contínuos em sistemas desordenados quando a concentração de portadores ou defeitos atinge um valor crítico [124,172]. Dentro dos grãos, os estados mistos dos íons Ti^{3+}/Ti^{4+} e Cu^{+}/Cu^{2+} , associados à presença de vacâncias de oxigênio, criariam uma rede conectada de sítios eletricamente ativos. À medida que esses centros condutores se interligam por sobreposição de orbitais e salto de polarons, estabelece-se um caminho de percolação eletrônica, permitindo o transporte de carga de forma semelhante à de um metal [124,172]. Assim, mesmo que a estrutura global da cerâmica seja dielétrica devido aos contornos isolantes, o interior dos grãos se comporta como um meio semiconductor altamente conectado, com baixa energia de ativação para o movimento dos portadores, em concordância com as tendências observadas nas curvas de Arrhenius.

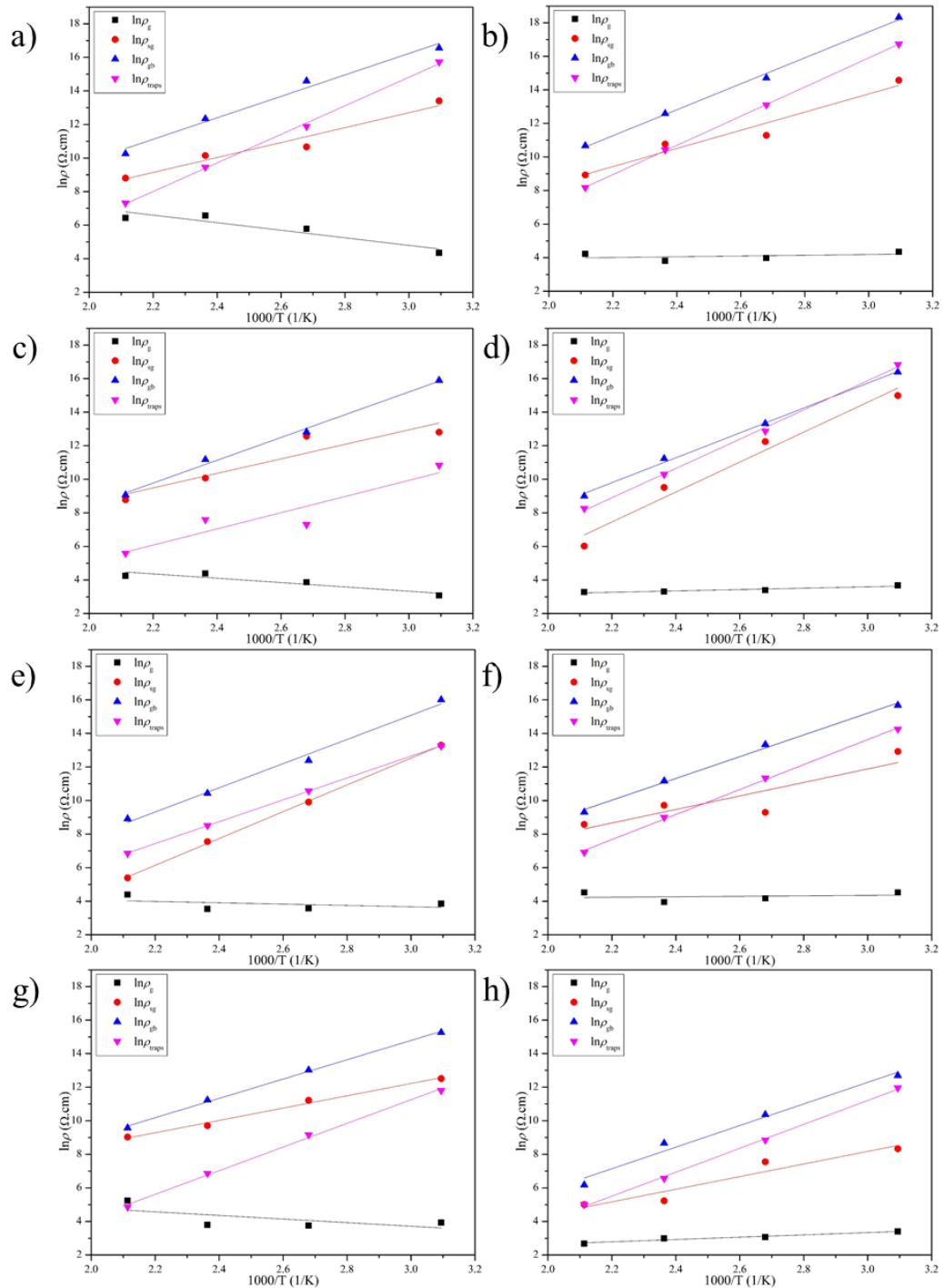
Em relação aos contornos dos subgrãos, a energia de ativação apresenta variação considerável, variando de 0,316 a 0,769 eV, indicando diferentes concentrações de defeitos no interior dos grãos das amostras. Os estudos de Ivanov *et al.* [162,182], utilizando microscopia de força atômica (AFM), operando no modo de microscopia de varredura por sonda (SPM), demonstrou-se que os contornos de subgrão correspondem a domínios nanoscópicos, que podem contribuir para a capacitância colossal do CCTO.

Esses contornos de subgrãos estão associados a defeitos cristalográficos, como maclas e falhas de empilhamento, formando interfaces internas dentro dos grãos com regiões de descontinuidade estrutural e variações locais de energia. Assim, regiões condutoras e isolantes alternadas estabelecem uma rede de microcapacitores dentro dos grãos, de acordo com o modelo de capacitância da camada de barreira em nanoescala (NBLC). [73,106,183,184]. Desta forma, a concentração desses defeitos e o tamanho desses nanodomínios, determinados pelas condições de sinterização, podem influenciar as energias de ativação desse mecanismo de relaxamento. Conforme apresentado na literatura, há uma dispersão significativa nos valores de energia de ativação para esse mecanismo: EA = 0,09 eV [183], 0,53 eV [184], 0,34 eV [106], and 0,190-0,549 eV [73].

Em relação ao terceiro componente, dois microconstituintes relacionados foram identificados: contornos de grão e estados de armadilha profunda (*traps*). Esses mecanismos exibiram energias de ativação semelhantes, com contornos de grão variando de 0,496 a 0,666 eV e estados de armadilha profunda de 0,415 a 0,752 eV. O mecanismo relacionado aos estados de armadilha profunda, de acordo com a literatura [78], origina-se de defeitos complexos presentes nas regiões de contorno de grão, que criam níveis de energia localizados

dentro da banda *gap* do material, onde os portadores de carga podem ser temporariamente capturados antes de serem liberados de volta para as bandas de valência ou condução. Esse aprisionamento de portadores de carga pode contribuir significativamente, aumentando a constante dielétrica do CCTO. [76,78].

Figura 45: Gráficos de Arrhenius para resistividade do grão, contorno do subgrão, contorno do grão e armadilhas de a) EA11, b) EO11, c) EA12, d) EO12, e) NA11, f) NO11, g) NA12, h) NO12.



Fonte: [Autor].

Para os contornos de grãos, isso representa o mecanismo mais complexo, pois vários processos podem ocorrer dentro das regiões de contorno, incluindo: movimento de portadores de carga, migração de vacância de oxigênio, barreiras Schottky e segregação de fase secundária. [10,73,76,78,183], que também podem apresentar variações significativas nos valores de energia de ativação devido a essa complexidade. Os valores obtidos são consistentes com os relatados na literatura, que apresenta valores típicos entre 0,420 - 0,79 eV [73,87,184], e também é possível observar que os valores para os mecanismos de armadilha e contorno de grão são semelhantes e maiores que os calculados para subgrãos, demonstrando que este microconstituente $R_{gb}/C_{gb}/R_{traps}C_{traps}$ atua como barreira resistiva entre os grãos CCTO semicondutores.

Tabela 7: Energia de ativação para resistividade do grão, contorno do subgrão (sg) e contorno do grão (cg) e armadilhas de estado profundo para as amostras sinterizadas.

Amostra	$E_{a(sg)}$ (eV)	r^2	$E_{a(cg)}$ (eV)	r^2	$E_{a(traps)}$ (eV)	r^2
EA11	0,383	0,927	0,551	0,975	0,734	0,999
EO11	0,466	0,924	0,666	0,995	0,749	0,999
EA12	0,373	0,812	0,585	0,991	0,415	0,800
EO12	0,769	0,957	0,639	0,996	0,752	0,997
NA11	0,688	0,999	0,621	0,986	0,562	0,999
NO11	0,347	0,682	0,558	0,994	0,641	0,997
NA12	0,316	0,986	0,496	0,997	0,607	0,996
NO12	0,324	0,873	0,555	0,970	0,614	0,998

Fonte: [Autor].

4.8.2. Amostras com tratamento térmico após sinterização

A Figura 46 apresenta as curvas de constante dielétrica (ϵ_r') e fator de dissipação dielétrica ($\tan\delta$) para as amostras tratadas termicamente após a sinterização (650 °C/15 min) e a Tabela 8, os valores quando medidos a 1 kHz, e avaliar os efeitos do tratamento térmico em atmosfera de hélio sobre as propriedades dielétricas das amostras de CCTO. De modo geral, observa-se uma redução significativa dos valores de (ϵ_r') e alterações no fator de perda dielétrica ($\tan\delta$) para todas as composições analisadas após o tratamento a 650 °C por 15 minutos.

Nas amostras não tratadas, os valores de (ϵ_r') variam entre aproximadamente 17.000 e 39.000, enquanto após o tratamento térmico em hélio esses valores diminuem para faixas entre 9.500 e 27.700. Essa redução sugere uma alteração na efetividade da polarização interfacial típica do modelo genérico do IBLC, sendo um indicativo da menor eficiência das barreiras

resistivas nos contornos de grão. Isso provavelmente ocorre, pois, apesar da atmosfera de hélio ser quimicamente inerte, ela tem um efeito redutor durante o tratamento térmico, o que impede a reposição de oxigênio e, portanto, favorece a criação de vacâncias de oxigênio adicionais (V_o^{**}), principalmente nas regiões de contorno de grão, efeito também observado por Adams *et al.* [185].

Além disso, este tratamento térmico pode permitir o rearranjo cristalográfico, e promover a aniquilação parcial dos defeitos cristalinos dentro dos grãos, ou seja, reduzir as regiões de contorno de subgrão, e conseqüentemente a quantidade de barreiras resistivas internas aos grãos, características do modelo DBLC ou NBLC [163]. Além disso, como o trabalho de Zhao *et al.* [186], argumenta que amostras tratadas termicamente, após a sinterização, apresentaram variações em seus parâmetros de rede. Assim, a formação de vacâncias aumenta a condutividade dos contornos de grão, o que por sua vez, diminui a diferença de resistividade entre o interior dos grãos semicondutores e dos contornos de grão isolantes, reduzindo, assim, a capacidade global de acumular cargas nas interfaces e, conseqüentemente, ocorre a redução da constante dielétrica efetiva [23,185–187].

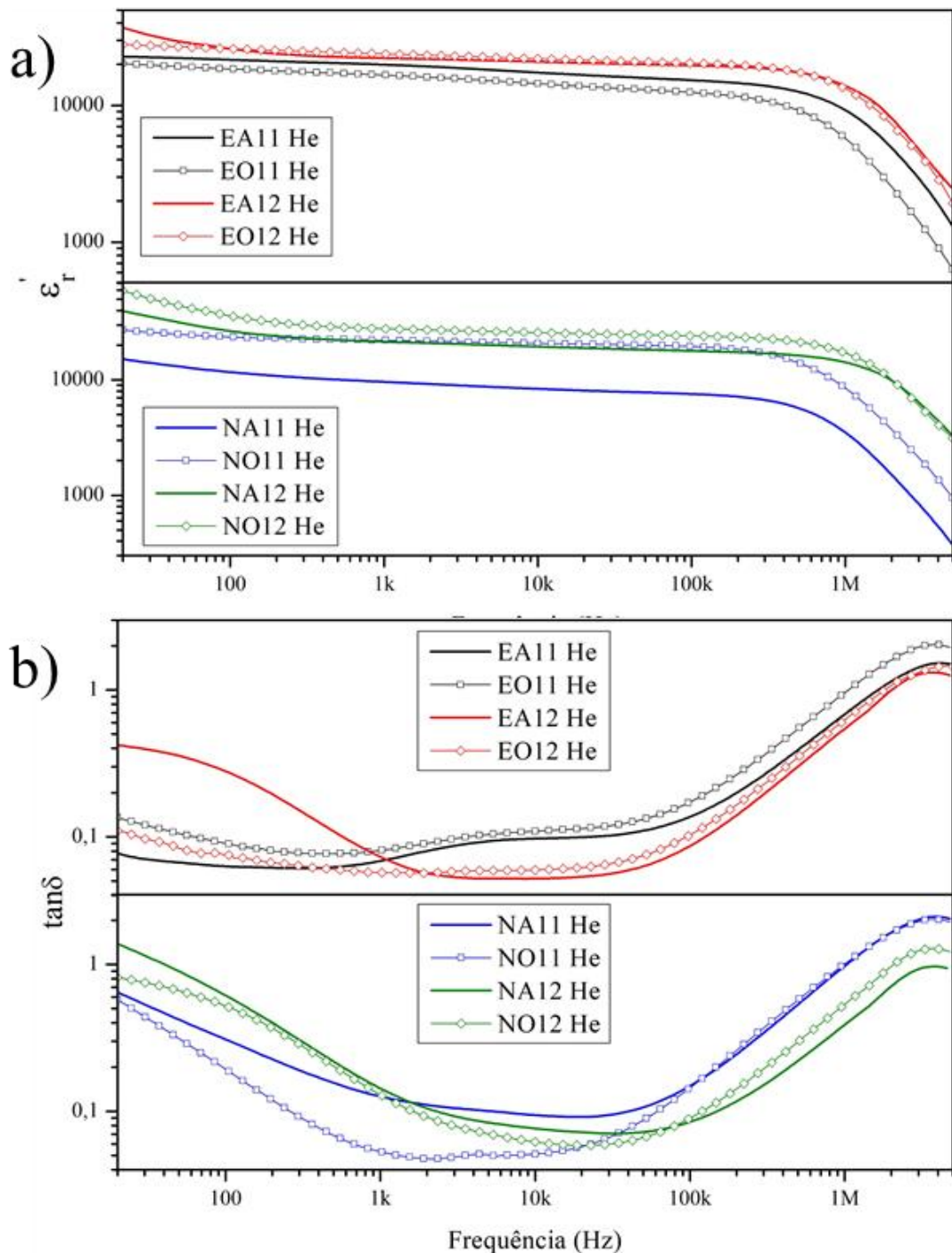
A redução da ϵ_r' observada nas amostras EA12 e NO12, por exemplo, é coerente com esse fenômeno, pois ambas apresentaram as maiores constantes dielétricas antes do tratamento e as reduções mais expressivas após o tratamento térmico em hélio, de 33.400 para 22.173 e de 39.497 para 27.755, respectivamente.

Uma análise comparativa entre amostras EO e NO, sinterizadas em oxigênio, o tratamento térmico afetou de forma menos pronunciada que para as amostras sinterizadas ao ar atmosférico, mantendo perdas dielétricas mais baixas e menor variação em ϵ_r' após o processamento. Isso indica que a maior estabilidade estrutural conferida pela sinterização em atmosfera oxidante reduziu os efeitos da atmosfera redutora de hélio (pós-sinterização), limitando a formação de novos defeitos e preservando em parte as barreiras interfaciais. Já as amostras sinterizadas ao ar (EA e NA) exibiram variações mais pronunciadas, sugerindo maior suscetibilidade à modificação de seus contornos e volumes de grão, mediante o tratamento [185–187].

Portanto, a avaliação conjunta da Figura 41 e da Tabela 9 demonstra que o tratamento térmico pós-sinterização em atmosfera de hélio tem impacto direto na microeletrônica interna do CCTO. O processo promove redistribuição e aniquilação parcial de defeitos dentro dos grãos, redução parcial de cátions metálicos e aumento na formação de vacâncias de oxigênio, principalmente nas regiões de contorno de grão, levando à redução dos valores de constante dielétrica e, em alguns casos, à modificação do fator de perda dielétrica. Esses resultados

evidenciam que o hélio, por não fornecer oxigênio, atua de forma semelhante a uma atmosfera fracamente redutora, redefinindo o balanço de defeitos elétricos e estruturais na cerâmica e comprometendo parcialmente o mecanismo Maxwell–Wagner responsável pelas elevadas permissividades do CCTO [29,161,186].

Figura 46: a) Constante dielétrica e b) Fator de perda dielétrica em função da frequência para amostras CCTO tratadas termicamente após a sinterização em atmosfera de hélio.



Fonte: [Autor].

Tabela 8: Valores comparativos de constante dielétrica (ϵ_r') e $\tan\delta$, medidas a 1 kHz, para as amostras não tratadas, e tratadas termicamente em atmosfera de hélio.

Amostra	ϵ_r'	$\tan\delta$	Amostra	ϵ_r'	$\tan\delta$
EA11	21.247	0,0627	EA11 He	19.859	0,068
EO11	17.665	0,071	EO11 He	16.664	0,081
EA12	33.409	0,201	EA12 He	22.173	0,072
EO12	27.725	0,054	EO12 He	23.816	0,057
NA11	18.829	0,179	NA11 He	9.590	0,126
NO11	21.177	0,134	NO11 He	20.018	0,053
NA12	25.262	0,123	NA12 He	21.392	0,142
NO12	39.497	0,230	NO12 He	27.755	0,128

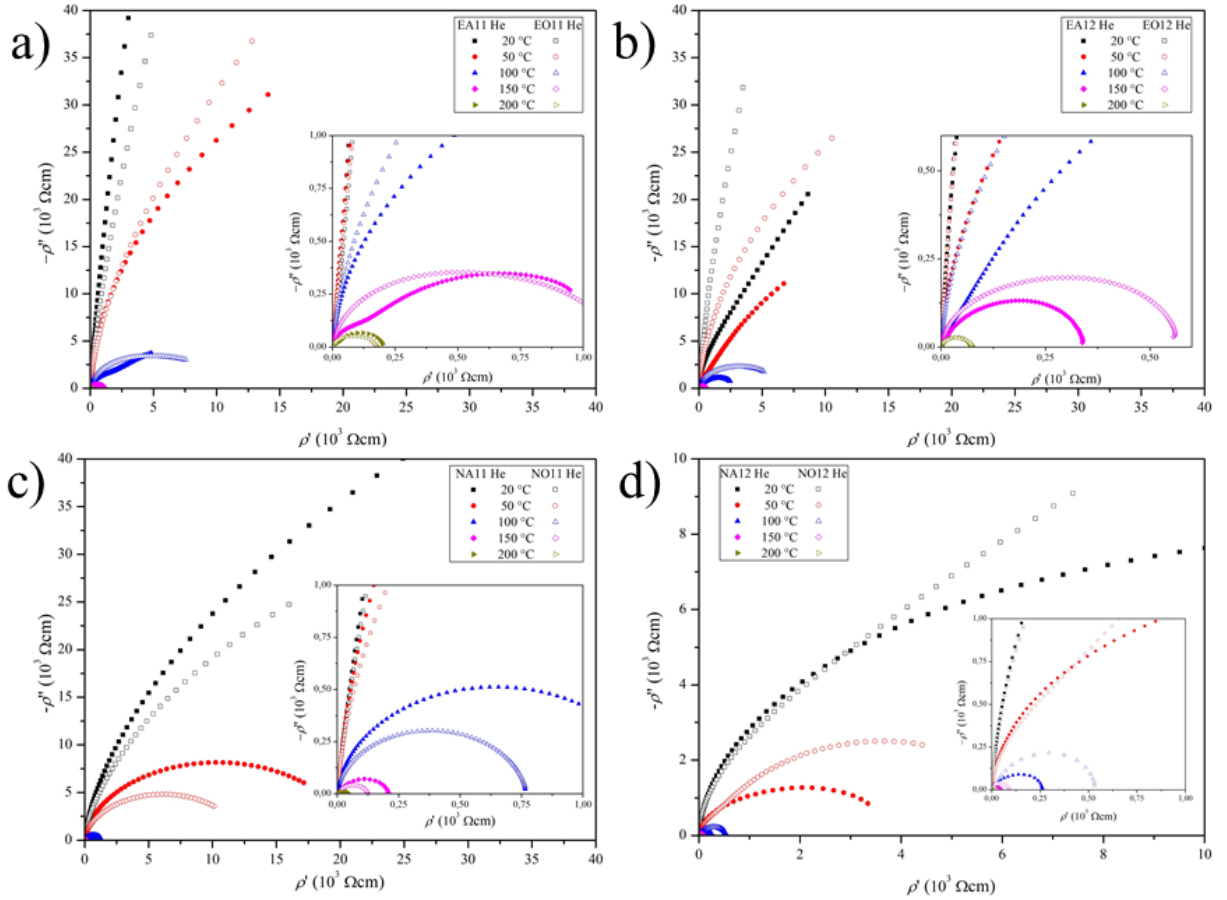
Fonte: [Autor].

As Figura 47 e Figura 48 apresentam, respectivamente, as curvas de resistividade complexa ($\rho' \times -\rho''$) e de módulo elétrico ($M' \times M''$) para as amostras tratadas termicamente em atmosfera de hélio a 650 °C por 15 minutos após a sinterização. A partir dos ajustes obtidos, foram determinados os valores de resistividade e capacitância de cada componente do circuito equivalente, apresentados na Tabela 9, permitindo uma análise detalhada da contribuição de cada microconstituente, grão (R_g), contorno de subgrão (R_{sg}), contorno de grão (R_{cg}) e estados de armadilha profunda (R_{traps}).

Nas curvas de resistividade complexa, Figura 47, observa-se que o tratamento térmico resulta em uma redução dos diâmetros dos semicírculos e maior sobreposição entre suas contribuições, indicando uma redução expressiva das resistências associadas a todos os elementos do circuito. Tal comportamento é consistente com o aumento da condutividade eletrônica provocada pela criação adicional de vacâncias de oxigênio (V_o^{**}), durante o tratamento em atmosfera de hélio. Além disso, é possível que a difusão atômica promovida pelo tratamento térmico tenha favorecido processos de reorganização e parcial aniquilação de defeitos estruturais, como aglomerados de vacâncias e discordâncias, reduzindo as regiões de subgrão, contribuindo para a homogeneização local da rede cristalina e a redução das barreiras de potencial internas [23,185].

Essas modificações contribuem para o aumento da densidade de portadores de carga nos grãos, reduzindo R_g , mas também diminui a eficiência das barreiras resistivas nos contornos (R_{cg} e R_{sg}), enfraquecendo o contraste condutivo essencial ao mecanismo de polarização interfacial do modelo IBLC [188,189].

Figura 47: Resistividade complexa ($\rho' \times -\rho''$) para as amostras a) EA11 He e EO11 He, b) EA12 He e EO12 He, c) NA11 He e NO11 He, d) NA12 He e NO12 He.



Fonte: [Autor].

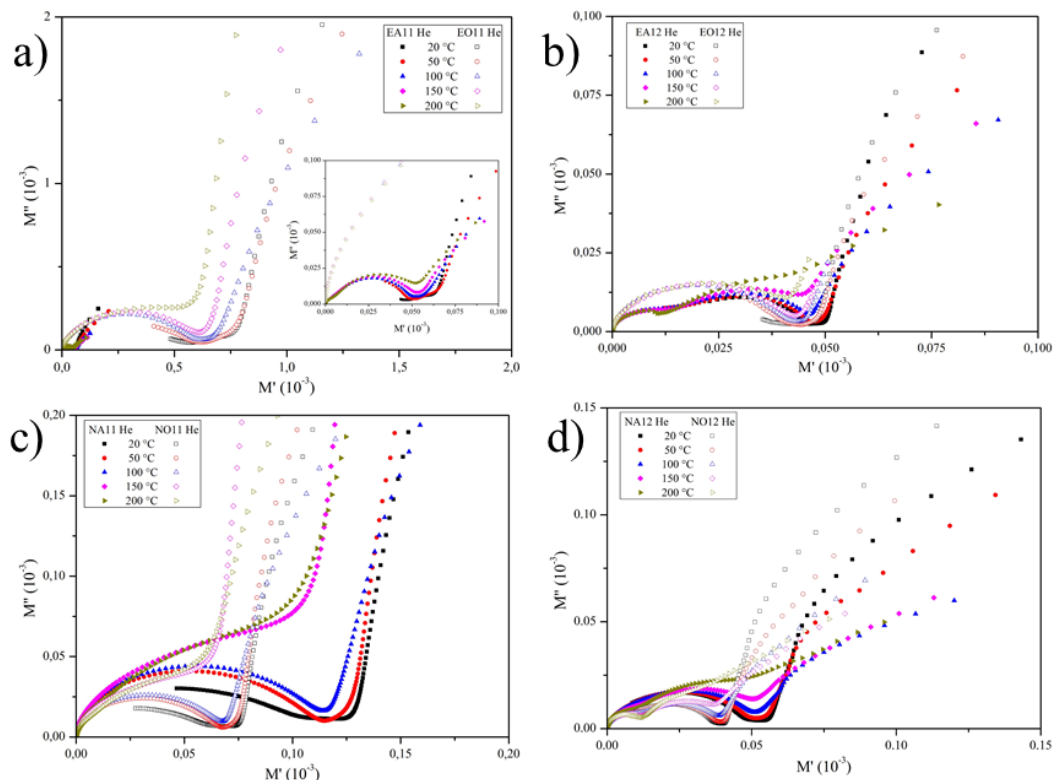
A Figura 48 complementa essa análise ao evidenciar a presença de múltiplos picos no módulo elétrico, atribuídos a processos de relaxação distintos, associados aos diferentes microcomponentes do material. Após o tratamento térmico, nota-se que os picos se tornam mais amplos e deslocados para maiores frequências, o que sugere aumento da mobilidade de cargas e redução das constantes de tempo associadas à relaxação elétrica dos grãos e contornos. Essa modificação confirma que o sistema apresenta resposta mais homogênea, resultado da redistribuição de defeitos no volume dos grãos, reduzindo especialmente as barreiras internas de subgrão [73–75,87,162].

A Tabela 10, que reúne os valores ajustados para as resistividades e capacitâncias, reforça essas observações quantitativamente. Para as amostras tratadas em hélio, nota-se uma redução sistemática de resistividade em todas as regiões: contorno de grão ($R_{cg} \approx 10^3 - 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$), subgrão ($R_{sg} \approx 10^3 - 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$) e interior de grão ($R_g < 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$), quando comparadas às amostras sem tratamento (Tabela 7).

Em suma, a análise combinada das Figuras 42, 43 e da Tabela 10 demonstra que o tratamento térmico pós-sinterização em hélio induziu três efeitos principais sobre as cerâmicas de CCTO:

- Redistribuição e aniquilação parcial de defeitos, como redução dos contornos de subgrãos, reduzindo a dispersão dielétrica e homogeneizando o comportamento elétrico;
- Criação de vacâncias de oxigênio adicionais e redução catiônica ($\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$; $\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{3+}$), que aumentaram a condutividade eletrônica e reduziram as resistividades medidas;
- Diminuição da eficiência das barreiras resistivas nas regiões de contorno de grão, resultando em menor capacitância efetiva e em deslocamento das relaxações para maiores frequências.

Figura 48: Curvas do módulo elétrico plotados em um plano $M' \times M''$ para amostras a) S1050A He e S1050O He, b) S1100A He e S1100O He, c) N1050A He e N1050O He, d) N1100A He e N1100O He.



Fonte: [Autor].

Tabela 9: Valores de resistividade para o grão ($\rho_{\text{grão}}$), contorno de subgrão (ρ_{sg}), contorno de grão (ρ_{cg}) e armadilhas (ρ_{traps}), capacitâncias associadas (CPE) e o fator de depressão (n) dos elementos de fase constante usados no circuito equivalente, das amostras tratadas termicamente em atmosfera de hélio após a sinterização.

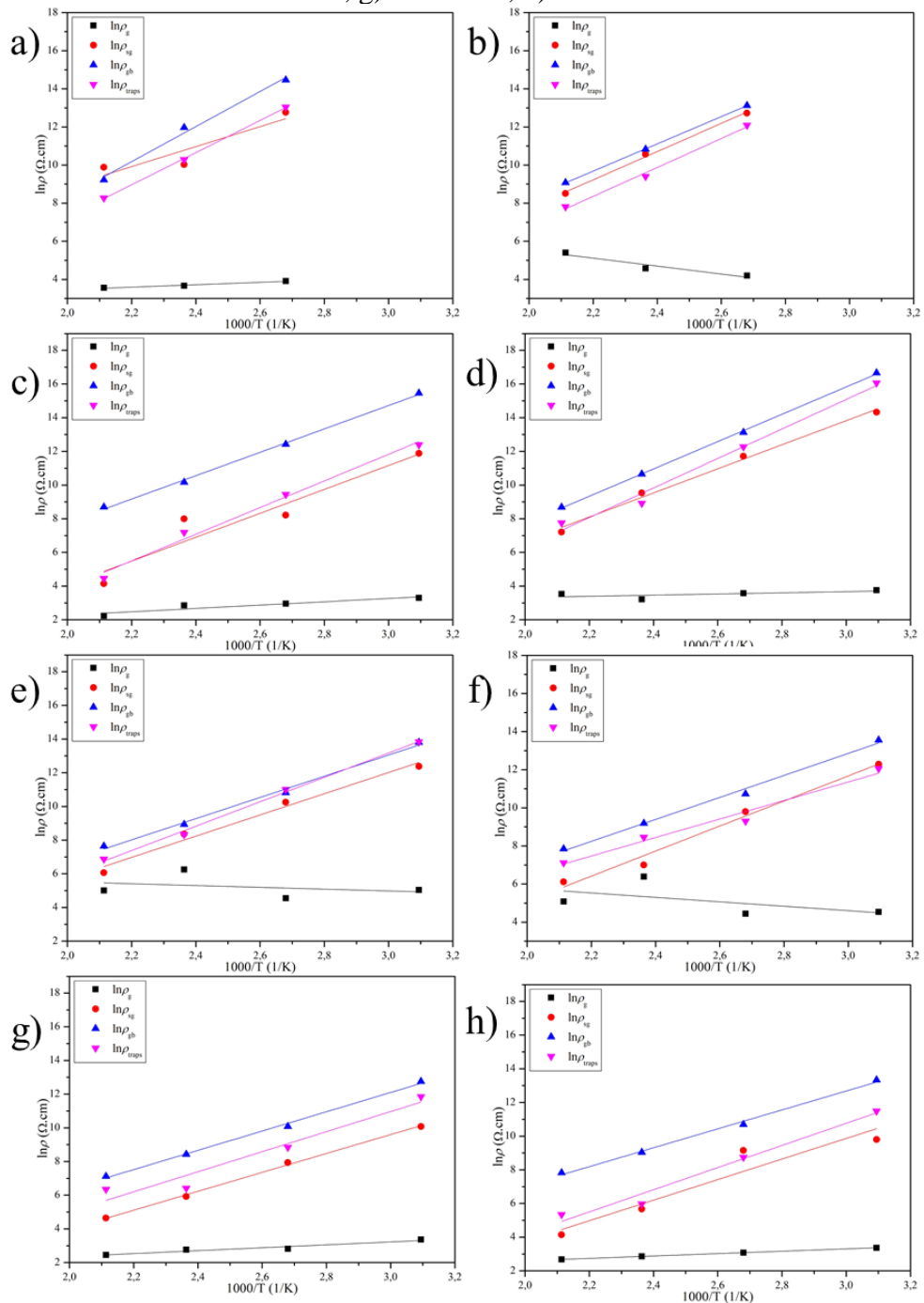
Amostra	Temp. (°C)	$\rho_{\text{grão}}$ (Ω/cm^2)	$CPE_{\text{grão}}$	$n_{\text{grão}}$	ρ_{sg} (Ω/cm^2)	CPE_{sg}	n_{sg}	ρ_{cg} (Ω/cm^2)	CPE_{cg}	n_{cg}	ρ_{traps} (Ω/cm^2)	CPE_{traps}	n_{traps}
EA11 He	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	100	49,97	$1,00 \times 10^{-12}$	0,95	$3,51 \times 10^5$	$5,23 \times 10^{-7}$	0,87	$1,92 \times 10^6$	$1,85 \times 10^{-8}$	0,95	$4,64 \times 10^5$	$2,81 \times 10^{-7}$	0,72
	150	39,14	$1,00 \times 10^{-12}$	0,95	$2,27 \times 10^4$	$6,38 \times 10^{-7}$	0,87	$1,58 \times 10^5$	$2,00 \times 10^{-8}$	0,95	$2,92 \times 10^4$	$7,01 \times 10^{-7}$	0,72
	200	34,98	$1,00 \times 10^{-12}$	0,95	$1,97 \times 10^4$	$5,28 \times 10^{-7}$	0,87	$1,02 \times 10^4$	$2,11 \times 10^{-8}$	0,95	$3,91 \times 10^3$	$9,20 \times 10^{-7}$	0,72
EO11 He	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	100	66,61	$1,00 \times 10^{-12}$	0,95	$3,37 \times 10^5$	$5,78 \times 10^{-8}$	0,93	$5,02 \times 10^5$	$5,03 \times 10^{-8}$	0,98	$1,78 \times 10^5$	$2,17 \times 10^{-7}$	0,8
	150	97,70	$1,00 \times 10^{-12}$	0,95	$3,89 \times 10^4$	$5,34 \times 10^{-8}$	0,93	$5,06 \times 10^4$	$7,11 \times 10^{-8}$	0,98	$1,21 \times 10^4$	$3,79 \times 10^{-7}$	0,8
	200	222,05	$1,00 \times 10^{-12}$	0,95	$4,97 \times 10^3$	$8,67 \times 10^{-8}$	0,93	$8,77 \times 10^3$	$3,94 \times 10^{-8}$	0,98	$2,47 \times 10^3$	$5,82 \times 10^{-7}$	0,8
EA12 He	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	50	27,05	$1,00 \times 10^{-12}$	0,95	$1,44 \times 10^5$	$4,32 \times 10^{-7}$	0,97	$5,16 \times 10^6$	$3,03 \times 10^{-8}$	0,96	$2,40 \times 10^5$	$1,24 \times 10^{-7}$	0,76
	100	19,32	$1,00 \times 10^{-12}$	0,95	$3,69 \times 10^3$	$1,24 \times 10^{-6}$	0,97	$2,49 \times 10^5$	$3,15 \times 10^{-8}$	0,96	$1,27 \times 10^4$	$2,42 \times 10^{-7}$	0,76
	150	17,39	$1,00 \times 10^{-12}$	0,95	$2,96 \times 10^3$	$1,45 \times 10^{-6}$	0,97	$2,60 \times 10^4$	$3,29 \times 10^{-8}$	0,96	$1,32 \times 10^3$	$4,20 \times 10^{-7}$	0,76
	200	9,28	$1,00 \times 10^{-12}$	0,95	63,4	$8,32 \times 10^{-8}$	0,97	$6,01 \times 10^3$	$4,37 \times 10^{-8}$	0,96	86,4	$5,22 \times 10^{-7}$	0,76
EO12 He	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	50	42,84	$1,00 \times 10^{-12}$	0,95	$1,68 \times 10^6$	$2,14 \times 10^{-7}$	0,96	$1,72 \times 10^7$	$2,44 \times 10^{-8}$	0,96	$9,47 \times 10^6$	$7,27 \times 10^{-8}$	0,71
	100	35,70	$1,00 \times 10^{-12}$	0,95	$1,22 \times 10^5$	$7,07 \times 10^{-8}$	0,96	$5,01 \times 10^5$	$3,48 \times 10^{-8}$	0,96	$2,14 \times 10^5$	$1,29 \times 10^{-7}$	0,71
	150	24,99	$1,00 \times 10^{-12}$	0,95	$1,38 \times 10^4$	$4,91 \times 10^{-8}$	0,96	$4,22 \times 10^4$	$4,81 \times 10^{-8}$	0,96	$7,45 \times 10^3$	$3,02 \times 10^{-7}$	0,71
	200	34,27	$1,00 \times 10^{-12}$	0,95	$1,36 \times 10^3$	$1,04 \times 10^{-7}$	0,96	$5,91 \times 10^3$	$3,36 \times 10^{-8}$	0,96	$2,33 \times 10^3$	$5,12 \times 10^{-7}$	0,71

PPGCEM – UNIFEI/UNIFAL-MG

Amostra	Temp. (°C)	$\rho_{\text{grão}}$ (Ω/cm^2)	CPEgrão	ngrão	ρ_{sg} (Ω/cm^2)	CPEsg	nsg	ρ_{cg} (Ω/cm^2)	CPEcg	Ncg	ρ_{traps} (Ω/cm^2)	CPEtraps	ntraps
NA11 He	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	50	154,67	$1,00 \times 10^{-12}$	0,95	$2,37 \times 10^5$	$7,46 \times 10^{-8}$	0,94	$9,87 \times 10^5$	$1,93 \times 10^{-8}$	0,97	$1,02 \times 10^6$	$2,10 \times 10^{-8}$	0,85
	100	95,18	$1,00 \times 10^{-12}$	0,95	$2,83 \times 10^4$	$5,73 \times 10^{-8}$	0,94	$4,99 \times 10^4$	$2,40 \times 10^{-8}$	0,97	$6,03 \times 10^4$	$5,45 \times 10^{-8}$	0,85
	150	520,41	$1,00 \times 10^{-12}$	0,95	$4,25 \times 10^3$	$5,12 \times 10^{-8}$	0,94	$7,62 \times 10^3$	$2,21 \times 10^{-8}$	0,97	$4,12 \times 10^3$	$1,16 \times 10^{-7}$	0,85
	200	150,71	$1,00 \times 10^{-12}$	0,95	$4,30 \times 10^2$	$8,14 \times 10^{-8}$	0,94	$2,09 \times 10^3$	$2,12 \times 10^{-8}$	0,97	$9,63 \times 10^2$	$1,43 \times 10^{-7}$	0,85
NO11 He	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	50	93,31	$1,00 \times 10^{-12}$	0,95	$2,18 \times 10^5$	$4,31 \times 10^{-8}$	0,98	$7,75 \times 10^5$	$3,18 \times 10^{-8}$	0,98	$1,73 \times 10^5$	$1,07 \times 10^{-8}$	0,77
	100	84,82	$1,00 \times 10^{-12}$	0,95	$1,81 \times 10^4$	$3,76 \times 10^{-8}$	0,98	$4,60 \times 10^4$	$3,92 \times 10^{-8}$	0,98	$1,09 \times 10^4$	$4,71 \times 10^{-8}$	0,77
	150	593,76	$1,00 \times 10^{-12}$	0,95	$1,10 \times 10^3$	$6,75 \times 10^{-8}$	0,98	$9,81 \times 10^3$	$2,77 \times 10^{-8}$	0,98	$4,71 \times 10^3$	$1,69 \times 10^{-7}$	0,77
	200	161,16	$1,00 \times 10^{-12}$	0,95	$4,52 \times 10^2$	$3,28 \times 10^{-8}$	0,98	$2,56 \times 10^3$	$6,62 \times 10^{-8}$	0,98	$1,23 \times 10^3$	$1,47 \times 10^{-7}$	0,77
NA12 He	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	50	28,93	$1,00 \times 10^{-12}$	0,95	$2,39 \times 10^4$	$1,57 \times 10^{-7}$	0,97	$3,46 \times 10^5$	$1,75 \times 10^{-8}$	0,98	$1,40 \times 10^5$	$7,94 \times 10^{-8}$	0,8
	100	16,64	$1,00 \times 10^{-12}$	0,95	$2,79 \times 10^3$	$1,08 \times 10^{-7}$	0,97	$2,40 \times 10^4$	$1,90 \times 10^{-8}$	0,98	$6,91 \times 10^3$	$1,71 \times 10^{-7}$	0,8
	150	15,84	$1,00 \times 10^{-12}$	0,95	$3,73 \times 10^2$	$6,62 \times 10^{-8}$	0,97	$4,57 \times 10^3$	$2,04 \times 10^{-8}$	0,98	$6,09 \times 10^2$	$2,14 \times 10^{-7}$	0,8
	200	11,57	$1,00 \times 10^{-12}$	0,95	$1,04 \times 10^2$	$2,87 \times 10^{-8}$	0,97	$1,24 \times 10^3$	$4,03 \times 10^{-8}$	0,98	$5,71 \times 10^2$	$1,76 \times 10^{-7}$	0,8
NO12 He	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	50	29,13	$1,00 \times 10^{-12}$	0,95	$1,80 \times 10^4$	$1,47 \times 10^{-7}$	0,97	$6,18 \times 10^5$	$3,09 \times 10^{-8}$	0,97	$9,76 \times 10^4$	$1,10 \times 10^{-7}$	0,79
	100	21,85	$1,00 \times 10^{-12}$	0,95	$9,41 \times 10^3$	$4,13 \times 10^{-7}$	0,97	$4,42 \times 10^4$	$2,74 \times 10^{-8}$	0,97	$6,26 \times 10^3$	$2,43 \times 10^{-7}$	0,79
	150	17,48	$1,00 \times 10^{-12}$	0,95	$2,93 \times 10^2$	$5,25 \times 10^{-8}$	0,97	$8,46 \times 10^3$	$5,26 \times 10^{-8}$	0,97	$3,95 \times 10^2$	$1,38 \times 10^{-7}$	0,79
	200	14,56	$1,00 \times 10^{-12}$	0,95	63,1	$4,56 \times 10^{-8}$	0,97	$2,51 \times 10^3$	$6,55 \times 10^{-8}$	0,97	$2,09 \times 10^2$	$8,52 \times 10^{-8}$	0,79

Na Figura 49 observa-se os ajustes lineares de $\ln(\rho)$ em função de $1/T$ para os componentes analisados, e a Tabela 10 apresentam os resultados das energias de ativação (E_a) obtidas a partir das curvas de Arrhenius, permitindo uma análise comparativa entre os diferentes mecanismos de condução elétrica presentes nas amostras tratadas termicamente em atmosfera de hélio a 650°C por 15 minutos.

Figura 49: Gráficos de Arrhenius para resistividade do grão, contorno do subgrão, contorno do grão e armadilhas de a) EA11 He, b) EO11 He, c) EA12 He, d) EO12 He, e) NA11 He, f) NO11 He, g) NA12 He, h) NO12 He.



Fonte: [Autor].

Tabela 10: Energia de ativação, em eV, para do contorno do subgrão (sg) e contorno do grão (cg) e armadilhas de estado profundo (traps), das amostras tratadas termicamente em atmosfera de hélio após a sinterização.

Amostra	$E_{a(\text{sg})}$ (eV)	r^2	$E_{a(\text{cg})}$ (eV)	r^2	$E_{a(\text{traps})}$ (eV)	r^2
EA11 He	0,452	0,680	0,793	0,982	0,728	0,999
EO11 He	0,639	0,994	0,616	0,999	0,655	0,988
EA12 He	0,612	0,860	0,598	0,997	0,682	0,985
EO12 He	0,616	0,982	0,699	0,999	0,755	0,979
NA11 He	0,543	0,974	0,543	0,992	0,624	0,995
NO11 He	0,567	0,977	0,498	0,991	0,419	0,959
NA12 He	0,484	0,997	0,493	0,995	0,513	0,913
NO12 He	0,526	0,856	0,484	0,994	0,567	0,966

Fonte: [Autor].

De maneira geral, nota-se que os valores de E_a para as amostras tratadas em hélio tornaram-se mais próximos em comparação com as amostras não tratadas (Tabela 7), refletindo uma distribuição mais uniforme de defeitos e um comportamento elétrico mais coerente entre os diferentes microconstituintes.

Para a condução nos contornos de subgrão, as energias de ativação variam de 0,452 a 0,639 eV, apresentando uma faixa mais estreita e intermediária em relação às amostras sem tratamento (0,316 a 0,769 eV), indicando uma homogeneização das barreiras internas e menor dispersão na distribuição de defeitos cristalográficos. Essa tendência sugere que o tratamento térmico em hélio promoveu movimentação atômica suficiente para a aniquilação parcial ou reorganização de defeitos estruturais intragranulares, como falhas de empilhamento e regiões de maclas, reduzindo a densidade de subgrãos, previamente, formados durante a sinterização [73,163,190].

Em relação aos contornos de grão, as energias de ativação situam-se entre 0,484 e 0,793 eV, valores ligeiramente mais altos do que os observados para os subgrãos. Esse comportamento indica que a difusão de vacâncias de oxigênio e a migração de portadores de carga nessas regiões requerem maior energia para ocorrer. Entretanto, o aumento de E_a em relação às amostras não tratadas (0,496–0,666 eV) sugere uma reorganização parcial das barreiras Schottky, que possivelmente se tornam quimicamente mais estáveis após o tratamento em atmosfera inerte, efeito que pode ser atribuído à relaxação térmica das tensões estruturais acumuladas durante a sinterização [73,133].

Para os estados de armadilha profunda (traps), os valores de E_a permitem identificar processos relacionados a defeitos complexos envolvendo vacâncias de oxigênio e cátions reduzidos, com energias variando entre 0,419 e 0,755 eV. Esses valores são próximos dos obtidos para os contornos de grão, demonstrando que ambos os mecanismos estão intimamente correlacionados e possivelmente compartilham uma origem comum: a concentração e organização de defeitos nos contornos. A manutenção de valores semelhantes entre as amostras tratadas e não tratadas indica que os defeitos estruturais profundos permanecem energeticamente estáveis mesmo após o tratamento térmico em hélio, a temperatura de 650 °C, confirmando que os estados de armadilha são intrínsecos ao CCTO e não facilmente removíveis por tratamentos moderados [73,79,133].

Esses resultados apontam que a atmosfera de hélio atua na modificação estrutural e química do material, alterando a formação de vacâncias, promovendo a aniquilação parcial de defeitos e redução catiônica. Como consequência, obtém-se uma rede cristalina mais homogênea, o que resultou na redução dos valores de constante dielétrica, mostrando a importância dos defeitos cristalinos para explicar os valores de constante dielétrica colossal do CCTO.

5. CONCLUSÕES

A partir das análises dos difratogramas obtidos por DRX e refinamento pelo método de Rietveld, realizou-se a identificação da fase primária de CCTO e fases secundárias CuO, TiO₂ e CaTiO₃, tanto para os pós calcinados quanto para as cerâmicas sinterizadas. A quantificação revelou evolução progressiva na formação da fase CCTO com o aumento da temperatura de calcinação e sinterização, atingindo até 98,7 % de fase pura para amostras sinterizadas a 1100 °C em oxigênio. As micrografias obtidas por MEV permitiram visualizar que o aumento da temperatura de sinterização de 1050 para 1100 °C, e a atmosfera de oxigênio favoreceram o crescimento granulométrico de 1,6–14,0 μm para 2,4–18,3 μm, além de maior densificação das cerâmicas, alcançando densidades relativas superiores a 95 % para amostras sinterizadas em oxigênio.

As análises por XPS evidenciaram claramente a coexistência de múltiplos estados de valência para os cátions de cobre (Cu⁺/Cu²⁺) e titânio (Ti³⁺/Ti⁴⁺) na superfície das amostras, o que está diretamente associado à formação de vacâncias de oxigênio e à redução parcial dos cátions durante o processamento. Tal heterogeneidade de estados de valência indica uma sensibilidade às atmosferas de síntese e tratamento térmico, refletindo a ocorrência de regiões ricas e pobres em oxigênio, bem como diferentes concentrações de defeitos estruturais.

Complementarmente, as medidas de PALS revelaram a presença de defeitos tipo-vacância e aglomerados de vacâncias no interior dos grãos, bem como a existência de subgrãos e nanodomínios. Essas conclusões fortaleceram experimentalmente a validade do modelo DBLC, mostrando que a densidade e distribuição desses defeitos variam de acordo com as atmosferas de processamento e estequiometria, e desempenham papel-chave no controle da polarização interfacial e das propriedades dielétricas do CCTO.

As análises por espectroscopia de impedância em função da frequência (20 Hz a 5 MHz) e temperatura (20 a 200 °C) permitiram determinar os valores de constante dielétrica (ϵ_r') e fator de perda ($\tan\delta$), além de identificar circuitos equivalentes compostos por três mecanismos de relaxação: grãos semicondutores, contornos de subgrão e contornos de grão contendo estados de armadilha profunda. Os maiores valores de ϵ_r' obtidos a 1 kHz foram para as amostras NO12 ($39,5 \times 10^3$) com $\tan\delta = 0,23$ e EA12 ($33,4 \times 10^3$) com $\tan\delta = 0,20$, correlacionados à elevada densidade de defeitos e à otimização microestrutural. As energias de ativação calculadas variaram entre 0,316–0,769 eV para subgrãos, 0,496–0,666 eV para contornos de grão e 0,415–0,752 eV para estados de armadilha profunda.

O tratamento térmico pós-sinterização em atmosfera de hélio a 650 °C por 15 minutos resultou em redução dos valores de constante dielétrica e das resistividades de todos os

microconstituintes, atribuída à formação adicional de vacâncias de oxigênio, redução parcial de cátions ($\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$; $\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{3+}$) e reorganização estrutural dos contornos de subgrão. As energias de ativação tornaram-se mais homogêneas após o tratamento, especialmente para subgrãos (0,452–0,639 eV), indicando redistribuição e aniquilação parcial de defeitos intragranulares, com consequente diminuição da polarização interfacial Maxwell-Wagner.

Os resultados demonstram que o controle atmosférico durante a sinterização e o tratamento térmico é fundamental para a engenharia de defeitos e otimização das propriedades dielétricas do CCTO. A atmosfera oxidante favoreceu maior constante dielétrica e estabilidade microestrutural, enquanto atmosferas inertes, que agem como redutoras, promovem aumento de condutividade e homogeneização estrutural. A combinação de técnicas avançadas de caracterização (XPS, PALS, impedância em temperatura variável) forneceu evidências experimentais robustas sobre os mecanismos físico-químicos responsáveis pelas propriedades dielétricas colossais do CCTO, validando os modelos IBLC, DBLC e NBLC propostos na literatura.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET):

A utilização de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) em futuros trabalhos pode fornecer uma visão detalhada dos defeitos estruturais presentes em escala nanométrica, como falhas de empilhamento, regiões de maclas, interfaces de subgrãos. Com análises de alta resolução, seria possível correlacionar diretamente esses defeitos com modelos de barreira interna (NBLC/DBLC).

Microscopia de Força Atômica (AFM), baseada em Ivanov et al. (2017):

A aplicação de microscopia de força atômica (AFM) em diferentes modos, como Spreading Resistance ou Conductive-AFM, pode ser fundamental para investigar heterogeneidades elétricas na superfície de grãos e subgrãos. Essa caracterização pode mapear a distribuição de barreiras condutivas e isolantes no interior dos grãos, identificar morfologias distintas (como domínios terrace-ledge e mesh) e evidenciar experimentalmente o mecanismo de capacitância por barreiras em nanoescala (NBLC). Futuros estudos podem utilizar AFM para quantificar a densidade de domínios condutores e relacionar padrões de morfologia/condutividade com condições de processamento e atmosfera de sinterização, refinando o controle da microengenharia dos materiais CCTO.

Espectroscopia de Impedância em Frequências Mais Altas:

A expansão da caracterização elétrica de CCTO para a faixa de megahertz e gigahertz, por meio de espectroscopia de impedância em altas frequências, pode ser uma estratégia que permitiria identificar com maior precisão a resposta dielétrica intrínseca dos grãos (bulk) e desvincular a contribuição dominante das barreiras intergranulares. Em regimes de frequência mais elevados, processos de polarização lenta (como Maxwell-Wagner e armadilhas profundas) tornam-se desprezíveis, possibilitando a análise de transporte eletrônico e relaxações que ocorrem em regiões semicondutoras internas. Sugerem-se estudos sistemáticos para extrair energias de ativação, constantes dielétricas reais dos grãos e explorar possíveis transições de condução associadas a mecanismos polarônicos e hopping eletrônico.

Tratamento térmico em atmosfera de oxigênio após a sinterização:

Propõe-se, ainda, a realização de tratamentos térmicos pós-sinterização em atmosfera de oxigênio puro, utilizando condições análogas às empregadas neste trabalho para o tratamento em hélio (650 °C, 15 minutos). Considerando que o tratamento em atmosfera inerte promoveu

a formação adicional de vacâncias de oxigênio e a redução parcial dos cátions $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$ e $\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{3+}$, resultando na diminuição da constante dielétrica e das resistividades dos microconstituintes identificados, espera-se que o tratamento em atmosfera oxidante produza o efeito inverso, ou seja, a reoxidação parcial dos cátions e o preenchimento de vacâncias de oxigênio preexistentes, principalmente na região do contorno de grão. Essa abordagem permitiria avaliar se a restauração das barreiras resistivas nos contornos de grão e subgrão é capaz de aumentar a constante dielétrica. A comparação direta entre amostras tratadas em hélio, em oxigênio e sem tratamento, mantendo-se fixa a composição e a temperatura de sinterização, possibilitaria isolar a contribuição específica da atmosfera pós-sinterização na engenharia de defeitos e das propriedades dielétricas do CCTO.

Realizar medidas de tensão x corrente:

Propõe-se também realização de medidas de corrente em função da tensão em corrente contínuo (curvas I–V) em ampla faixa de temperaturas, de modo a investigar diretamente os mecanismos de condução elétrica dominantes nos diferentes microconstituintes das cerâmicas de CCTO. A análise das curvas I–V pode ajudar a identificar diferentes modelos, como ôhmico, condução por emissão termoiônica através de barreiras de Schottky, condução por hopping ou Poole–Frenkel, e assim, determinar qual mecanismo governa a resposta de condução. A partir do ajuste adequado das curvas experimentais, seria possível estimar parâmetros como a altura e a largura das barreiras de potencial nos contornos de grão, complementando os resultados obtidos por espectroscopia de impedância e consolidando a compreensão do papel das barreiras internas e dos defeitos cristalinos na condução elétrica e na resposta dielétrica colossal do CCTO.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] X.W. Wang, J.T. Fan, M. Manikandan, B.H. Zhang, J.N. Guo, J.Y. Chen, F. Yang, M.M. Zheng, H.X. Zhang, M.Z. Hou, Y.X. Fu, S.Y. Shang, Y.C. Hu, J. Shang, S.Q. Yin, Recent advances in composite films of lead-free ferroelectric ceramics and poly (vinylidene fluoride) (PVDF) for energy storage capacitor: a review, *J. Mater. Sci.* 58 (2023) 124–143. <https://doi.org/10.1007/s10853-022-07984-1>.
- [2] X.J. Liu, M.S. Zheng, G. Chen, Z.M. Dang, J.W. Zha, High-temperature polyimide dielectric materials for energy storage: Theory, design, preparation and properties, *Energy Environ. Sci.* 15 (2022) 56–81. <https://doi.org/10.1039/d1ee03186d>.
- [3] S.G. Infantiya, A. Aslinjensipriya, R.S. Reena, S. Deepapriya, J.D. Rodney, S.J. Das, C.J. Raj, Calcium copper titanate a perovskite oxide structure: effect of fabrication techniques and doping on electrical properties—a review, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 33 (2022) 15992–16028. <https://doi.org/10.1007/s10854-022-08511-3>.
- [4] G.E. T., A.R. Annamalai, T.B. Magdaline, Modern Synthesis and Sintering Techniques of Calcium Copper Titanium Oxide ($\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$) Ceramics and Its Current Trend in Prospective Applications: A Mini-Review, *Nanomaterials* 12 (2022) 3181. <https://doi.org/10.3390/nano12183181>.
- [5] M.A. Subramanian, D. Li, N. Duan, B.A. Reisner, A.W. Sleight, High dielectric constant in $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and $\text{ACu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$ phases, *J. Solid State Chem.* 151 (2000) 323–325. <https://doi.org/10.1006/jssc.2000.8703>.
- [6] J. Petrášek, P. Ctibor, J. Sedláček, F. Lukáč, Synthesis and pressure-assisted sintering of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ dielectrics, *Ceramics* 4 (2021) 447–466. <https://doi.org/10.3390/ceramics4030033>.
- [7] M.F.A. Rahman, M.J. Abu, M.F. Ain, J.J. Mohamed, Z.A. Ahmad, Effect of Calcination Temperature on Dielectric Properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Ceramics, *Procedia Chem.* 19 (2016) 910–915. <https://doi.org/10.1016/j.proche.2016.03.134>.
- [8] A.A. Felix, V.D.N. Bezzon, M.O. Orlandi, D. Vengust, M. Spreitzer, E. Longo, D. Suvorov, J.A. Varela, Role of oxygen on the phase stability and microstructure evolution of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 37 (2017) 129–136. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.07.039>.
- [9] B. Wang, Y.P. Pu, H.D. Wu, K. Chen, N. Xu, Influence of sintering atmosphere on dielectric properties and microstructure of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics, in: *Ceram. Int.*, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.10.127>.
- [10] T. Li, Y. Sun, H.Y. Dai, D.W. Liu, J. Chen, R.Z. Xue, Z.Q. Chen, Influence of spark plasma sintering temperature on the microstructures, dielectric and I–V properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics, *J. Alloys Compd.* 829 (2020) 154595. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154595>.
- [11] X. Huang, Y. Jiang, K. Wu, CCTO giant dielectric ceramic prepared by reaction sintering, *Procedia Eng.* 102 (2015) 468–474. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2015.01.191>.
- [12] L.M. Jesus, R.S. Silva, R. Raj, J.C. M’Peko, Electric field-assisted flash sintering of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: Microstructure characteristics and dielectric properties, *J. Alloys Compd.* 682 (2016) 753–758. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.05.002>.
- [13] G.M. Petinardi, D. Thomazini, J.O.M. Uribe, M.V. Gelfuso, Non-stoichiometry influence on dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ based ceramics, *Materials*

- Science and Engineering: B 300 (2024) 117095.
<https://doi.org/10.1016/j.mseb.2023.117095>.
- [14] M.V. Gelfuso, J.O.M. Uribe, D. Thomazini, Deficient or excessive CuO-TiO₂ phase influence on dielectric properties of CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 16 (2019) 868–882. <https://doi.org/10.1111/ijac.13140>.
- [15] S. Rhouma, A. Megriche, E. Souidi, S. Saïd, C. Autret-lambert, Improvement of the Nonlinear and Dielectric Properties of CaCu₃Ti₄O₁₂ Ceramics by Nickel Doping, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* (2023). <https://doi.org/10.1007/s10904-023-02816-4>.
- [16] J. Boonlakhorn, P. Suksangrat, P. Thongbai, P. Srepusharawoot, Improving dielectric properties of (Zn²⁺, Al₃₊) Co-doped CaCu₃Ti₄O₁₂ perovskite ceramics by enhancing the grain boundary response, *Ceram. Int.* (2023). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.04.138>.
- [17] D. Wang, M. Pan, W. Chen, Z. Cheng, X. Pan, Synergistic enhancement of dielectric properties in CCTO ceramics via Zn²⁺ and Zr⁴⁺ Co-doping, *Ceram. Int.* (2026). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2026.01.104>.
- [18] C.-H. Huang, Y.-C. Lee, H.-J. Shih, C. Pithan, P. Wu, S. Shoja, The effect of Ni doping on the microstructure and dielectric properties of CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics, *Journal of the Korean Ceramic Society* (2026). <https://doi.org/10.1007/s43207-025-00582-2>.
- [19] G. Petinardi, Caracterização de cerâmicas à base de CaCu₃Ti₄O₁₂ produzidas em diferentes atmosferas. 2022. Dissertação (Mestrado em Materiais para Engenharia) – Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2022.
- [20] G.M. Petinardi, Síntese de cerâmicas à base de CaCu₃Ti₄O₁₂ com deficiência de CuO–TiO₂. 2019. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia de Materiais) – Instituto de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2019.
- [21] G.M. Petinardi, R.B. Veronez, D. Thomazini, M.V. Gelfuso, Atmosphere-driven microstructural and dielectric tuning in CCTO ceramics, *Ceram. Int.* (2026). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2026.01.096>.
- [22] E. Barsoukov, J.R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications*, John Wiley & Sons, Inc, 2005.
- [23] C.B. Carter, M.G. Norton, C. Barry Carter, M. Grant Norton, *Ceramic materials: Science and engineering*, 2nd ed., Springer Science+Business Media, LLC, New York, 2013. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-46271-4>.
- [24] W. Schmidt, *MATERIAIS ELÉTRICOS: isolantes e magnéticos*, 2nd ed., Editora Edgard Blucher LTDA., 1979.
- [25] W.D. Callister, *Materials science and engineering: An Introduction*, 7th ed., John Wiley & Sons, Inc, New York, 2006.
- [26] J.T.S. Irvine, D.C. Sinclair, A.R. West, *Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy*, *Advanced Materials* 2 (1990) 132–138. <https://doi.org/10.1002/adma.19900020304>.
- [27] A. Fahad, P. Yadav, A. Pandey, B. Khan, A. Sharma, P. Kumar, M.K. Singh, Structural and dielectric properties of CaCu₃Ti₄O₁₂ synthesized by sol–gel method, *Ferroelectrics* 618 (2024) 588–598. <https://doi.org/10.1080/00150193.2023.2273734>.
- [28] N. Gouitaa, S. Kumar, F.Z. Ahjyaje, T. dine Lamcharfi, A. Benatia, M. Abarkan, M. Shandilya, Effect of Cl substitution on the microstructure, dielectric and optical properties of CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics, *Results Phys.* 68 (2025) 108072. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2024.108072>.

- [29] J. Liu, C.G. Duan, W.N. Mei, R.W. Smith, J.R. Hardy, Dielectric properties and Maxwell-Wagner relaxation of compounds $ACu_3Ti_4O_{12}$ ($A=Ca, Bi_{2/3}, Y_{2/3}, La_{2/3}$), *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 1–6. <https://doi.org/10.1063/1.2125117>.
- [30] Y. Du, Y. Liu, Y. Yang, L. Yang, Recent advances in enhancing dielectric properties of CCTO materials via core-shell design strategies, *J. Alloys Compd.* 1036 (2025) 181752. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2025.181752>.
- [31] J.R. Macdonald, W.B. Johnson, Fundamentals of Impedance Spectroscopy, in: *Impedance Spectroscopy*, Wiley, 2018: pp. 1–20. <https://doi.org/10.1002/9781119381860.ch1>.
- [32] D.N.G. Krishna, J. Philip, Review on surface-characterization applications of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS): Recent developments and challenges, *Applied Surface Science Advances* 12 (2022) 100332. <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2022.100332>.
- [33] A.W. Dong, C. Pascual-Izarra, S.J. Pas, A.J. Hill, B.J. Boyd, C.J. Drummond, Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy (PALS) as a Characterization Technique for Nanostructured Self-Assembled Amphiphile Systems, *J. Phys. Chem. B* 113 (2009) 84–91. <https://doi.org/10.1021/jp805280r>.
- [34] H.-E. Schaefer, R. Würschum, R. Birringer, H. Gleiter, Structure of nanometer-sized polycrystalline iron investigated by positron lifetime spectroscopy, *Phys. Rev. B* 38 (1988) 9545–9554. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.38.9545>.
- [35] J.T.S. Irvine, D.C. Sinclair, A.R. West, Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy, *Advanced Materials* 2 (1990) 132–138. <https://doi.org/10.1002/adma.19900020304>.
- [36] Evgenij. Barsoukov, J.Ross. Macdonald, *Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications*, Wiley-Interscience, a John Wiley & Sons, Inc., publication, 2005.
- [37] T.B. Adams, D.C. Sinclair, A.R. West, Characterization of grain boundary impedances in fine- and coarse-grained $CaCu_3Ti_4O_{12}$ ceramics, *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.* 73 (2006). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.094124>.
- [38] A.C. Lazanas, M.I. Prodromidis, Electrochemical Impedance Spectroscopy—A Tutorial, *ACS Measurement Science Au* 3 (2023) 162–193. <https://doi.org/10.1021/acsmeasuresciau.2c00070>.
- [39] Bondarenko, A. S.; Ragoisha, G. A. In *Progress in Chemometrics Research*, Pomerantsev, A. L., ed.; Nova Science Publishers: New York, 2005, pp. 89–102 (the program is available online at <http://www.abc.chemistry.bsu.by/vi/analyser/>).
- [40] E. Mccafferty, On the determination of distributed double-layer capacitances from cole-cole plots, *Corros. Sci.* 39 (1997) 243–254. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(97\)83345-8](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(97)83345-8).
- [41] P. van der Heide, *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Wiley, 2011. <https://doi.org/10.1002/9781118162897>.
- [42] J.F. Watts, J. Wolstenholme, *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*, Wiley, 2019. <https://doi.org/10.1002/9781119417651>.
- [43] F.A. Stevie, C.L. Donley, Introduction to x-ray photoelectron spectroscopy, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 38 (2020). <https://doi.org/10.1116/6.0000412>.
- [44] J.A. Torres-Ochoa, D. Cabrera-German, O. Cortazar-Martinez, M. Bravo-Sanchez, G. Gomez-Sosa, A. Herrera-Gomez, Peak-fitting of Cu_{2p} photoemission spectra in Cu^0 , Cu^{1+} , and Cu^{2+} oxides: A method for discriminating Cu^0 from Cu^{1+} ,

- Appl. Surf. Sci. 622 (2023) 156960.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.156960>.
- [45] N.A. Zhuk, S.V. Nekipelov, V.N. Sivkov, N.A. Sekushin, V.P. Lutoev, B.A. Makeev, A.V. Koroleva, A.V. Fedorova, L.A. Koksharova, M.M. Ignatova, R.I. Korolev, Magnetic and electric properties, ESR, XPS and NEXAFS spectroscopy of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics, *Ceram. Int.* 46 (2020) 21410–21420. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.239>.
- [46] J. Zhao, H. Zhao, Z. Zhu, Influence of sintering conditions and CuO loss on dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics, *Mater. Res. Bull.* 113 (2019) 97–101. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2019.01.014>.
- [47] R. Yu, H. Xue, Z. Cao, L. Chen, Z. Xiong, Effect of oxygen sintering atmosphere on the electrical behavior of CCTO ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 32 (2012) 1245–1249. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.11.039>.
- [48] J. Boonlakhorn, A. Changchuea, P. Suksangrat, P. Thongbai, P. Srepusharawoot, Significantly reduced the low-loss tangent in $\text{A}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (A=Gd and Sm) ceramics through a double-step calcination process, *J. Eur. Ceram. Soc.* 12 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2024.04.032>.
- [49] A.A. Felix, M. Spreitzer, D. Vengust, D. Suvorov, M.O. Orlandi, Probing the effects of oxygen-related defects on the optical and luminescence properties in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 38 (2018) 5002–5006. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.06.045>.
- [50] D. V. Barad, P.L. Mange, K.K. Jani, S. Mukherjee, M. Ahmed, S. Kumar, S.N. Dolia, R. Pandit, P.Y. Raval, K.B. Modi, P.M.G. Nambissan, Ca^{2+} -substitution effect on the defect structural changes in the quadruple perovskite series $\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ studied by positron annihilation and complementary methods, *Ceram. Int.* 47 (2021) 2631–2640. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.09.110>.
- [51] J. V. Olsen, P. Kirkegaard, M. Eldrup, Analysis of positron lifetime spectra using the PALS fit3 program, *AIP Conf. Proc.* 2182 (2019). <https://doi.org/10.1063/1.5135837>.
- [52] A. Dupasquier, R. Romero, A. Somoza, Positron trapping at grain boundaries, *Phys. Rev. B* 48 (1993) 9235–9245. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.9235>.
- [53] M.M. Shokoya, B.M. Benkő, K. Süvegh, R. Zelkó, I. Sebe, Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy as a Special Technique for the Solid-State Characterization of Pharmaceutical Excipients, Drug Delivery Systems, and Medical Devices—A Systematic Review, *Pharmaceuticals* 16 (2023). <https://doi.org/10.3390/ph16020252>.
- [54] J. V. Olsen, P. Kirkegaard, N.J. Pedersen, M. Eldrup, PALSfit: A new program for the evaluation of positron lifetime spectra, *Physica Status Solidi (C) Current Topics in Solid State Physics* 4 (2007) 4004–4006. <https://doi.org/10.1002/pssc.200675868>.
- [55] K. Saarinen, P. Hautojärvi, C. Corbel, Chapter 5 Positron Annihilation Spectroscopy of Defects in Semiconductors, in: 1998: pp. 209–285. [https://doi.org/10.1016/S0080-8784\(08\)63057-4](https://doi.org/10.1016/S0080-8784(08)63057-4).
- [56] T. OUGIZAWA, Positron Annihilation Spectroscopy, *Kobunshi* 55 (2006) 750–754. <https://doi.org/10.1295/kobunshi.55.750>.
- [57] U.M. Meshiya, K.K. Jani, P.L. Mange, D. V. Barad, P.Y. Raval, K.B. Modi, P.M.G. Nambissan, Defect characterization of slow-cooled and quenched samples of calcium-copper-titanate through positron annihilation spectroscopy, *Spectroscopy Letters* 52 (2019) 633–641. <https://doi.org/10.1080/00387010.2019.1681462>.

- [58] P.Y. Raval, P.R. Pansara, N.H. Vasoya, K.B. Modi, P.M.G. Nambissan, Positron annihilation spectroscopic investigation of high energy ball – milling engendered defects in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, *Ceram. Int.* 44 (2018) 15887–15895. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.06.004>.
- [59] L. Yang, H. Wang, F. Zhang, Y. Yang, S. Qu, D. Leng, X. Ma, Synthetic technologies, property enhancements and versatile applications of calcium copper titanate: A review, *Nano Energy* 114 (2023) 108609. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2023.108609>.
- [60] S. Kawrani, M. Boulos, D. Cornu, M. Bechelany, From Synthesis to Applications: Copper Calcium Titanate (CCTO) and its Magnetic and Photocatalytic Properties, *ChemistryOpen* 8 (2019) 922–950. <https://doi.org/10.1002/open.201900133>.
- [61] M.A. Subramanian, A.W. Sleight, $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and $\text{ACu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$ perovskites: High dielectric constants and valence degeneracy, *Solid State Sci.* 4 (2002) 347–351. [https://doi.org/10.1016/S1293-2558\(01\)01262-6](https://doi.org/10.1016/S1293-2558(01)01262-6).
- [62] E.S. Božin, V. Petkov, P.W. Barnes, P.M. Woodward, T. Vogt, S.D. Mahanti, S.J.L. Billinge, Temperature dependent total scattering structural study of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, in: *Journal of Physics Condensed Matter*, 2004. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/16/44/007>.
- [63] C.M. Wang, S.Y. Lin, K.S. Kao, Y.C. Chen, S.C. Weng, Microstructural and electrical properties of $\text{CaTiO}_3\text{-CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics, *J. Alloys Compd.* 491 (2010) 423–430. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.10.216>.
- [64] R. Schmidt, D.C. Sinclair, $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) Ceramics for Capacitor Applications, 2013. <https://doi.org/https://doi.org/10.48550/arXiv.1402.1621>.
- [65] H.E. Kim, S.D. Yang, J.W. Lee, H.M. Park, S.I. Yoo, Growth and characterization of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ single Crystals, *J. Cryst. Growth* 408 (2014) 60–63. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgr.2014.09.013>.
- [66] M.C. Ferrarelli, D.C. Sinclair, A.R. West, H.A. Dabkowska, A. Dabkowski, G.M. Luke, Comment on the origin(s) of the giant permittivity effect in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ single crystals and ceramics, *J. Mater. Chem.* 19 (2009) 5916–5919. <https://doi.org/10.1039/b910871h>.
- [67] M.H. Whangbo, M.A. Subramanian, Structural model of planar defects in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ exhibiting a giant dielectric constant, *Chemistry of Materials* 18 (2006) 3257–3260. <https://doi.org/10.1021/cm060323f>.
- [68] D.C. Sinclair, T.B. Adams, F.D. Morrison, A.R. West, $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: One-step internal barrier layer capacitor, *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002) 2153–2155. <https://doi.org/10.1063/1.1463211>.
- [69] J. Li, M.A. Subramanian, H.D. Rosenfeld, C.Y. Jones, B.H. Toby, A.W. Sleight, Clues to the Giant Dielectric Constant of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ in the Defect Structure of “ $\text{SrCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$,” *Chemistry of Materials* 16 (2004) 5223–5225. <https://doi.org/10.1021/cm048345u>.
- [70] R. Schmidt, D.C. Sinclair, $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) Ceramics for Capacitor Applications, 2013. <https://doi.org/https://doi.org/10.48550/arXiv.1402.1621>.
- [71] R. Schmidt, M.C. Stennett, N.C. Hyatt, J. Pokorny, J. Prado-Gonjal, M. Li, D.C. Sinclair, Effects of sintering temperature on the internal barrier layer capacitor (IBLC) structure in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 32 (2012) 3313–3323. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.03.040>.
- [72] W. Li, R.W. Schwartz, Maxwell-Wagner relaxations and their contributions to the high permittivity of calcium copper titanate ceramics, *Phys. Rev. B* 75 (2007) 12104. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.012104>.

- [73] H. Lin, W. Xu, H. Zhang, C. Chen, Y. Zhou, Z. Yi, Origin of high dielectric performance in fine grain-sized $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ materials, *J. Eur. Ceram. Soc.* 40 (2020) 1957–1966. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.12.042>.
- [74] T.-T. Fang, C.P. Liu, Evidence of the Internal Domains for Inducing the Anomalously High Dielectric Constant of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, *Chemistry of Materials* 17 (2005) 5167–5171. <https://doi.org/10.1021/cm051180k>.
- [75] G. Cao, L. Feng, C. Wang, Grain-boundary and subgrain-boundary effects on the dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics, *J. Phys. D Appl. Phys.* 40 (2007) 2899–2905. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/40/9/035>.
- [76] H.B. Xiao, C.P. Yang, C. Huang, L.F. Xu, D.W. Shi, V. V Marchenkov, I. V Medvedeva, K. Bärner, Influence of oxygen vacancy on the electronic structure of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and its deep-level vacancy trap states by first-principle calculation, *J. Appl. Phys.* 111 (2012) 63713. <https://doi.org/10.1063/1.3697899>.
- [77] E.R. DE ALMEIDA, ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE Al^{3+} NO SISTEMA CERÂMICO DE $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, Universidade Federal da Integração Latino-Americana, 2024.
- [78] X.J. Luo, S. Yang, X.R. Su, Y.Y. Zhu, Y. Wang, S.L. Tang, C.P. Yang, Y.S. Liu, K. Bärner, Deep trap states relaxation in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, *J. Alloys Compd.* 814 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152185>.
- [79] K. Bärner, X.J. Luo, X.P. Song, C. Hang, S.S. Chen, I.V. Medvedeva, C.P. Yang, Correlation between the trap state spectra and dielectric behavior of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, *J. Mater. Res.* 26 (2011) 36–44. <https://doi.org/10.1557/jmr.2010.46>.
- [80] M. Geiger, L. Schwarz, U. Zschieschang, D. Manske, J. Pflaum, J. Weis, H. Klauk, R.T. Weitz, Quantitative Analysis of the Density of Trap States in Semiconductors by Electrical Transport Measurements on Low-Voltage Field-Effect Transistors, *Phys. Rev. Appl.* 10 (2018) 044023. <https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.10.044023>.
- [81] A. Choudhury, R.K. Gupta, R. Garai, P.K. Iyer, Tailoring Trap Density of States through Impedance Analysis for Flexible Organic Field-Effect Transistors, *Adv. Mater. Interfaces* 8 (2021) 1–8. <https://doi.org/10.1002/admi.202100574>.
- [82] M. Ahmadipour, M.F. Ain, Z.A. Ahmad, A Short Review on Copper Calcium Titanate (CCTO) Electroceramic: Synthesis, Dielectric Properties, Film Deposition, and Sensing Application, *Nanomicro Lett.* 8 (2016) 291–311. <https://doi.org/10.1007/s40820-016-0089-1>.
- [83] I. Jalafi, F. Chaou, W. Bouazzati, E.H. Yahakoub, A. Bendahhou, S. EL Barkany, M. Abou-Salama, Synthesis and characterization of new doped dielectric materials based on $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) applied at high temperature, *J. Solid State Chem.* 331 (2024) 124506. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2023.124506>.
- [84] E.H. Lahrar, A. EL Harrak, E.H. Yahakoub, A. Bendahhou, H. Essaoudi, A. Faik, Structural evolution, electrical properties, and non-ohmic behavior of barium-doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics synthesized via solid-state method, *Ceram. Int.* (2025) 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2025.06.244>.
- [85] J. Boonlakhorn, P. Kidkhunthod, P. Thongbai, Investigation of the dielectric properties and nonlinear electrical response of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics prepared by a chemical combustion method, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 31 (2020) 4511–4519. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-03000-x>.
- [86] S. Gupta, D.K. Goswami, S.P. Verma, R. Sadhukhan, The room temperature signature of micro to nanocrystalline calcium copper titanate (CCTO) thin film by a modified sol-gel technique and tailoring its material property, *Surfaces and Interfaces* 53 (2024) 104936. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2024.104936>.

- [87] L.M. Jesus, L.B. Barbosa, D.R. Ardila, R.S. Silva, J.-C. M'Peko, Electrical microstructure evolution of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) ceramics: From resistive and core shell-like to semiconducting grains, *Ceram. Int.* 49 (2023) 25594–25601. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.05.100>.
- [88] A. Chattopadhyay, J. Nayak, Improvement of humidity sensing performance and dielectric response through pH variation in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics, *Sens. Actuators A Phys.* 341 (2022) 113603. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2022.113603>.
- [89] A.R. Trifoi, E. Matei, M. Râpă, A.-C. Berbecaru, C. Panaitescu, I. Banu, R. Doukeh, Coprecipitation nanoarchitectonics for the synthesis of magnetite: a review of mechanism and characterization, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* 136 (2023) 2835–2874. <https://doi.org/10.1007/s11144-023-02514-9>.
- [90] F.L. Theiss, G.A. Ayoko, R.L. Frost, Synthesis of layered double hydroxides containing Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} and Al^{3+} layer cations by co-precipitation methods—A review, *Appl. Surf. Sci.* 383 (2016) 200–213. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.04.150>.
- [91] S. Harkiah, N. Rauf, D. Tahir, Review of ceramic materials and recent development of preparation methods, *Gravitasi* 21 (2022) 49–60. <https://doi.org/10.22487/gravitasi.v21i2.15904>.
- [92] Z. Li, Y. Sun, S. Ge, F. Zhu, F. Yin, L. Gu, F. Yang, P. Hu, G. Chen, K. Wang, A.A. Volinsky, An Overview of Synthesis and Structural Regulation of Magnetic Nanomaterials Prepared by Chemical Coprecipitation, *Metals (Basel)*. 13 (2023) 152. <https://doi.org/10.3390/met13010152>.
- [93] J.F. Ni, H.H. Zhou, J.T. Chen, X.X. Zhang, LiFePO_4 doped with ions prepared by co-precipitation method, *Mater. Lett.* 59 (2005) 2361–2365. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.02.080>.
- [94] K.S. Park, K.T. Kang, S.B. Lee, G.Y. Kim, Y.J. Park, H.G. Kim, Synthesis of LiFePO_4 with fine particle by co-precipitation method, *Mater. Res. Bull.* 39 (2004) 1803–1810. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2004.07.003>.
- [95] M.M. Hessien, M.M. Rashad, K. El-Barawy, Controlling the composition and magnetic properties of strontium hexaferrite synthesized by co-precipitation method, *J. Magn. Mater.* 320 (2008) 336–343. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2007.06.009>.
- [96] A. Sanchez-Martinez, O. Ceballos-Sanchez, C. Koop-Santa, E.R. López-Mena, E. Orozco-Guareño, M. García-Guaderrama, N-doped TiO_2 nanoparticles obtained by a facile coprecipitation method at low temperature, *Ceram. Int.* 44 (2018) 5273–5283. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.12.140>.
- [97] L. Marchin, S. Guillemet-Fritsch, B. Durand, A.A. Levchenko, A. Navrotsky, T. Lebey, Grain growth-controlled giant permittivity in soft chemistry $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics, *Journal of the American Ceramic Society* 91 (2008) 485–489. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.02174.x>.
- [98] J. Tan, J. Zhou, Y. Guo, F. Ren, P. Jiang, J. Zhao, Giant dielectric response and nonlinear electrical behaviors of TiO_2/CCTO composite ceramics with pomegranate-like microstructure, *Ceram. Int.* 48 (2022) 27905–27912. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.06.094>.
- [99] N. Kumari, S. Meena, D. Rathore, R. Singhal, U.K. Dwivedi, Study of dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ synthesized via different routes: Effect of sintering temperature, *Ceram. Int.* 49 (2023) 2549–2556. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.09.234>.
- [100] Z. Li, Y. Sun, S. Ge, F. Zhu, F. Yin, L. Gu, F. Yang, P. Hu, G. Chen, K. Wang, A.A. Volinsky, An Overview of Synthesis and Structural Regulation of Magnetic

- Nanomaterials Prepared by Chemical Coprecipitation, *Metals* (Basel). 13 (2023). <https://doi.org/10.3390/met13010152>.
- [101] F.L. Theiss, G.A. Ayoko, R.L. Frost, Synthesis of layered double hydroxides containing Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} and Al^{3+} layer cations by co-precipitation methods—A review, *Appl. Surf. Sci.* 383 (2016) 200–213. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.04.150>.
- [102] S. Harkiah, N. Rauf, D. Tahir, Review of ceramic materials and recent development of preparation methods, *Gravitasi* 21 (2022) 49–60. <https://doi.org/10.22487/gravitasi.v21i2.15904>.
- [103] A.R. Trifoi, E. Matei, M. Răpă, A.C. Berbecaru, C. Panaitescu, I. Banu, R. Doukeh, Coprecipitation nanoarchitectonics for the synthesis of magnetite: a review of mechanism and characterization, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* 136 (2023) 2835–2874. <https://doi.org/10.1007/s11144-023-02514-9>.
- [104] M. Veith, S. Ren, M. Wittmar, H. Bolz, Giant dielectric constant response of the composites in ternary system CuO-TiO₂-CaO, *J. Solid State Chem.* 182 (2009) 2930–2936. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2009.08.006>.
- [105] R. Schmidt, S. Pandey, P. Fiorenza, D.C. Sinclair, Non-stoichiometry in “CaCu₃Ti₄O₁₂” (CCTO) ceramics, *RSC Adv.* 3 (2013) 14580. <https://doi.org/10.1039/c3ra41319e>.
- [106] T. FANG, L. MEI, H. HO, Effects of Cu stoichiometry on the microstructures, barrier-layer structures, electrical conduction, dielectric responses, and stability of CaCu₃Ti₄O₁₂, *Acta Mater.* 54 (2006) 2867–2875. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2006.02.037>.
- [107] A. Hunyek, S. Nonglek, E. Swatsitang, S. Putjuso, T. Putjuso, Cu-deficiency engineering in CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics for high-reliability X7R capacitors and varistors, *Mater. Today Commun.* 50 (2026) 114372. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2025.114372>.
- [108] F.-H. Lu, F.-X. Fang, Y.-S. Chen, Eutectic reaction between copper oxide and titanium dioxide, *J. Eur. Ceram. Soc.* 21 (2001) 1093–1099. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(00\)00298-3](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(00)00298-3).
- [109] T. Li, R. Xue, J. Hao, Y. Xue, Z. Chen, The effect of calcining temperatures on the phase purity and electric properties of CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 1025–1028. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.09.163>.
- [110] X. Ouyang, S. Huang, W. Zhang, P. Cao, Z. Huang, W. Gao, Investigation of phase evolution of CaCu₃Ti₄O₁₂ (CCTO) by in situ synchrotron high-temperature powder diffraction, *J. Solid State Chem.* 211 (2014) 58–62. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2013.12.009>.
- [111] X.W. Wang, P.B. Jia, X.E. Wang, B.H. Zhang, L.Y. Sun, Q.B. Liu, Calcining temperature dependence on structure and dielectric properties of CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 27 (2016) 12134–12140. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-5366-8>.
- [112] M.J. Abu, J.J. Mohamed, M.F. Ain, Z.A. Ahmad, Effect of Cu-Excess on the Microstructure and Microwave Dielectric Properties of CaCu₃Ti₄O₁₂ Ceramics, *Adv. Mat. Res.* 1087 (2015) 50–54. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.1087.50>.
- [113] P. Thomas, K. Dwarakanath, K.B.R. Varma, Effect of calcium stoichiometry on the dielectric response of CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 32 (2012) 1681–1690. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.12.019>.
- [114] W. Yang, M. Liu, T. Liu, Z. Chen, H. Zhang, Y. Yang, L. Zhao, Tailoring electrical properties of CCTO ceramics through heat treatment for oxygen

- vacancy engineering, *J. Alloys Compd.* 1048 (2025) 185157. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2025.185157>.
- [115] Z. Yang, Y. Zhang, R. Xiong, J. Shi, Effect of sintering in oxygen on electrical conduction and dielectric properties in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, *Mater. Res. Bull.* 48 (2013) 310–314. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.10.029>.
- [116] X.J. Luo, K. Bärner, Y.T. Zhang, T. Gao, C.P. Yang, Y.S. Liu, Conductivity-permittivity relations in oxygen deficient $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, *Ceram. Int.* 44 (2018) 12007–12013. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.03.169>.
- [117] B. Wang, Y.-P. Pu, H.-D. Wu, K. Chen, N. Xu, Influence of sintering atmosphere on dielectric properties and microstructure of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics, *Ceram. Int.* 39 (2013) S525–S528. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.10.127>.
- [118] R. Xue, G. Zhao, J. Chen, Z. Chen, D. Liu, Effect of doping ions on the structural defect and the electrical behavior of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics, *Mater. Res. Bull.* 76 (2016) 124–132. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.12.020>.
- [119] R.T. Tung, The physics and chemistry of the Schottky barrier height, *Appl. Phys. Rev.* 1 (2014) 0–54. <https://doi.org/10.1063/1.4858400>.
- [120] D. Skachkov, S.L. Liu, Y. Wang, X.G. Zhang, H.P. Cheng, First-principles theory for Schottky barrier physics, *Phys. Rev. B* 104 (2021) 47–49. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.104.045429>.
- [121] A.A. Felix, M.O. Orlandi, J.A. Varela, Schottky-type grain boundaries in CCTO ceramics, *Solid State Commun.* 151 (2011) 1377–1381. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2011.06.012>.
- [122] L.S.R. Rocha, A.Z. Simões, C. Macchi, A. Somoza, G. Giulietti, M.A. Ponce, E. Longo, Synthesis and defect characterization of hybrid ceria nanostructures as a possible novel therapeutic material towards COVID-19 mitigation, *Sci. Rep.* 12 (2022) 1–17. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-07200-9>.
- [123] J. Zhao, J. Liu, G. Ma, Preparation, characterization and dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics, *Ceram. Int.* 38 (2012) 1221–1225. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.08.052>.
- [124] T. Fang, H. Hsu, H. Hsiang, New insight into the colossal dielectric constant of polycrystalline $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ underlying the physical mechanisms of the dielectric relaxation, *AIP Adv.* 15 (2025). <https://doi.org/10.1063/5.0290811>.
- [125] J.O.M. URIBE, Influência do eutético CuO-TiO_2 nas propriedades estruturais, microestruturais e dielétricas de cerâmicas de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, (2016) 109.
- [126] L.B. Mccusker, R.B. Von Dreele, D.E. Cox, D. Louër, P. Scardi, Rietveld refinement guidelines, *J. Appl. Crystallogr.* 32 (1999) 36–50. <https://doi.org/10.1107/S0021889898009856>.
- [127] J.S.O. Evans, I.R. Evans, Structure Analysis from Powder Diffraction Data: Rietveld Refinement in Excel, *J. Chem. Educ.* 98 (2021) 495–505. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.0c01016>.
- [128] A.F. Gualtieri, G.Di. Gatta, R. Arletti, G. Artioli, P. Ballirano, G. Cruciani, A. Guagliardi, D. Malferrari, N. Masciocchi, P. Scardi, Quantitative phase analysis using the Rietveld method: Towards a procedure for checking the reliability and quality of the results, *Periodico Di Mineralogia* 88 (2019) 147–151. <https://doi.org/10.2451/2019PM870>.
- [129] A.S. for Testing, Materials, American Society for Testing and Materials, ASTM C20 - 00(2010) “Standard Test Methods for Apparent Porosity, Water Absorption, Apparent Specific Gravity, and Bulk Density of Burned Refractory Brick and Shapes by Boiling Water,” *Refractory Standards* i (2010) 1–3.

- [130] M.D. Abràmoff, P.J. Magalhães, S.J. Ram, Image processing with imageJ, *Biophotonics International* 11 (2004) 36–41. <https://doi.org/10.1201/9781420005615.ax4>.
- [131] C.A. Schneider, W.S. Rasband, K.W. Eliceiri, NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis, *Nat. Methods* 9 (2012) 671–675. <https://doi.org/10.1038/nmeth.2089>.
- [132] A. INTERNATIONAL, Standard Test Methods for Determining Average Grain Size, *Astm E112-10* (2010) 1–27. <https://doi.org/10.1520/E0112-12>.
- [133] Y. Guo, J. Tan, J. Zhao, Influence of CTO additives on microstructure and electrical properties of CCTO ceramics, *Mater. Chem. Phys.* 278 (2022) 125659. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.125659>.
- [134] X. Ouyang, P. Cao, S. Huang, W. Zhang, Z. Huang, W. Gao, Microwave-Assisted Synthesis of High Dielectric Constant $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ from Sol–Gel Precursor, *J. Electron. Mater.* 44 (2015) 2243–2249. <https://doi.org/10.1007/s11664-015-3680-1>.
- [135] D. Thomazini, M.V. Gelfuso, G.M.S. Volpi, J.A. Eiras, Conventional and Microwave-Assisted Sintering of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Ceramics Obtained from Coprecipitated Powders, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 12 (2015) E73–E81. <https://doi.org/10.1111/ijac.12235>.
- [136] C.R. Tubío, F. Guitián, A. Gil, Synthesis and characterization of three dimensionally ordered macroporous of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics, *Mater. Lett.* 190 (2017) 28–32. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.12.108>.
- [137] Y. Wu, R. Fang, L. Shen, H. Bai, Dual mechanisms in hydrogen reduction of copper oxide: surface reaction and subsurface oxygen atom transfer, *RSC Adv.* 14 (2024) 9985–9995. <https://doi.org/10.1039/d4ra01240b>.
- [138] B.B. Adormaa, W.K. Darkwah, Y. Ao, Oxygen vacancies of the TiO_2 nano-based composite photocatalysts in visible light responsive photocatalysis, *RSC Adv.* 8 (2018) 33551–33563. <https://doi.org/10.1039/c8ra05117h>.
- [139] B. Bharti, S. Kumar, H.N. Lee, R. Kumar, Formation of oxygen vacancies and Ti^{3+} state in TiO_2 thin film and enhanced optical properties by air plasma treatment, *Sci. Rep.* 6 (2016) 1–12. <https://doi.org/10.1038/srep32355>.
- [140] J.Y. Kim, J.A. Rodriguez, J.C. Hanson, A.I. Frenkel, P.L. Lee, Reduction of CuO and Cu_2O with H_2 : H embedding and kinetic effects in the formation of suboxides, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 10684–10692. <https://doi.org/10.1021/ja0301673>.
- [141] M. Mostafa, Z.A. Alrowaili, M.M. Al Shehri, M. Mobarak, A.M. Abbas, Structural and Optical Properties of Calcium Titanate Prepared from Gypsum, *J. Nanotechnol.* 2022 (2022). <https://doi.org/10.1155/2022/6020378>.
- [142] G. He, W. Liang, C.L. Tsai, X. Xia, S. Baumann, H. Jiang, W.A. Meulenber, Chemical Environment-Induced Mixed Conductivity of Titanate as a Highly Stable Oxygen Transport Membrane, *IScience* 19 (2019) 955–964. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2019.08.032>.
- [143] L.H. Oliveira, E.C. Paris, W. Avansi, M.A. Ramirez, V.R. Mastelaro, E. Longo, J.A. Varela, Correlation Between Photoluminescence and Structural Defects in $\text{Ca}_{1+x}\text{Cu}_{3-x}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, *Journal of the American Ceramic Society* 96 (2013) 209–217. <https://doi.org/10.1111/jace.12020>.
- [144] M.A. Ramírez, P.R. Bueno, R. Tararam, A.A. Cavalheiro, E. Longo, J.A. Varela, Evaluation of the effect of the stoichiometric ratio of Ca/Cu on the electrical and microstructural properties of the $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ polycrystalline system, *J. Phys. D Appl. Phys.* 42 (2009). <https://doi.org/10.1088/0022-3727/42/18/185503>.

- [145] T. Li, K. Fang, J. Hao, Y. Xue, Z. Chen, The effect of Ca-rich on the electric properties of $\text{Ca}_{1+x}\text{Cu}_{3-x}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ polycrystalline system, *Mater. Sci. Eng. B Solid State Mater. Adv. Technol.* 176 (2011) 171–176. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2010.10.010>.
- [146] K.T. Jacob, S. Gupta, Phase diagram of the system CaTiO at 1200 K, *Bulletin of Materials Science* 32 (2009) 611–616. <https://doi.org/10.1007/s12034-009-0094-9>.
- [147] K.T. Jacob, C. Shekhar, X. Li, G.M. Kale, Gibbs energy of formation of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and phase relations in the system $\text{CaO-CuO/Cu}_2\text{O-TiO}_2$, *Acta Mater.* 56 (2008) 4798–4803. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2008.05.038>.
- [148] X. Ouyang, S. Huang, W. Zhang, P. Cao, Z. Huang, W. Gao, Investigation of phase evolution of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) by in situ synchrotron high-temperature powder diffraction, *J. Solid State Chem.* 211 (2014) 58–62. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2013.12.009>.
- [149] G. Riquet, S. Marinel, Y. Bréard, C. Harnois, Sintering mechanism and grain growth in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics, *Ceram. Int.* 45 (2019) 9185–9191. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.01.261>.
- [150] M.I. MENDELSON, Average Grain Size in Polycrystalline Ceramics, *Journal of the American Ceramic Society* 52 (1969) 443–446. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1969.tb11975.x>.
- [151] L.L. Kozlinskei, A.T. de Andrade Paes, E.C. Grzebielucka, C.P.F. Borges, A.V.C. de Andrade, E.C.F. de Souza, S.R.M. Antunes, Processing influence in the $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ electrical properties, *Applied Physics A* 126 (2020) 447. <https://doi.org/10.1007/s00339-020-03629-9>.
- [152] R.M. Ramadan, A.M. Labeeb, A.A. Ward, A.M.H. Ibrahim, New approach for synthesis of nano-sized $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ powder by economic and innovative method, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 31 (2020) 9065–9075. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-03490-9>.
- [153] M.N. Rahaman, *Ceramic Processing and Sintering*, CRC Press, 2017. <https://doi.org/10.1201/9781315274126>.
- [154] J.J. Mohamed, S.D. Hutagalung, M.F. Ain, K. Deraman, Z.A. Ahmad, Microstructure and dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramic, *Mater. Lett.* 61 (2007) 1835–1838. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.07.192>.
- [155] P. Liu, Y. Lai, Y. Zeng, S. Wu, Z. Huang, J. Han, Influence of sintering conditions on microstructure and electrical properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) ceramics, *J. Alloys Compd.* 650 (2015) 59–64. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.07.247>.
- [156] M.A. De La Rubia, J.J. Reinoso, P. Leret, J.J. Romero, J. De Frutos, J.F. Fernández, Experimental determination of the eutectic temperature in air of the CuO-TiO_2 pseudobinary system, *J. Eur. Ceram. Soc.* 32 (2012) 71–76. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.07.026>.
- [157] S.Y. Lee, H.E. Kim, S.I. Yoo, Subsolidus phase relationship in the CaO-CuO-TiO_2 ternary system at 950°C in air, *Journal of the American Ceramic Society* 97 (2014) 2416–2419. <https://doi.org/10.1111/jace.13119>.
- [158] N.B. Singh, A. Berghmans, M. King, D. Knuteson, J. Talvacchio, D. Kahler, M. House, B. Schreib, B. Wagner, S. McLaughlin, Modification of interface anisotropy and its effect on microstructural evolution during ostwald ripening, *Crystal Research and Technology* 48 (2013) 983–988. <https://doi.org/10.1002/crat.201300204>.
- [159] M.A. Ramírez, P.R. Bueno, R. Tararam, A.A. Cavalheiro, E. Longo, J.A. Varela, Evaluation of the effect of the stoichiometric ratio of Ca/Cu on the electrical and

- microstructural properties of the $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ polycrystalline system, *J. Phys. D Appl. Phys.* 42 (2009). <https://doi.org/10.1088/0022-3727/42/18/185503>.
- [160] M.F.A. Rahman, S.D. Hutagalung, Z.A. Ahmad, M.F. Ain, J.J. Mohamed, Characterization of microstructures evolution on electrical responses of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics, *Journal of King Saud University - Engineering Sciences* 28 (2016) 240–245. <https://doi.org/10.1016/j.jksues.2014.03.008>.
- [161] P. Thongbai, J. Jumpsatam, B. Putasaeng, T. Yamwong, S. Maensiri, Microstructural evolution and Maxwell-Wagner relaxation in $\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_{4-x}\text{Zr}_x\text{O}_{12}$: The important clue to achieve the origin of the giant dielectric behavior, *Mater. Res. Bull.* 60 (2014) 695–703. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.09.045>.
- [162] M.S. Ivanov, F. Amaral, V.A. Khomchenko, J.A. Paixão, L.C. Costa, Investigation of micro- and nanoscale barrier layer capacitance mechanisms of conductivity in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: Via scanning probe microscopy technique, *RSC Adv.* 7 (2017) 40695–40704. <https://doi.org/10.1039/c7ra06385g>.
- [163] M.S. Ivanov, F. Amaral, V.A. Khomchenko, J.A. Paixão, L.C. Costa, Investigation of micro- and nanoscale barrier layer capacitance mechanisms of conductivity in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: Via scanning probe microscopy technique, *RSC Adv.* 7 (2017) 40695–40704. <https://doi.org/10.1039/C7RA06385G>.
- [164] W.C. Ribeiro, E. Joanni, R. Savu, P.R. Bueno, Nanoscale effects and polaronic relaxation in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ compounds, *Solid State Commun.* 151 (2011) 173–176. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2010.10.034>.
- [165]. _2006 - Decrease of dielectric loss in giant dielectric constant $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics by adding CaTiO_3 .pdf, (n.d.).
- [166] J. Boonlakhorn, P. Thongbai, Effect of Annealing in O_2 and Mechanisms Contributing to the Overall Loss Tangent of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Ceramics, *J. Electron. Mater.* 44 (2015) 3687–3695. <https://doi.org/10.1007/s11664-015-3888-0>.
- [167] Y. Yan, L. Jin, L. Feng, G. Cao, Decrease of dielectric loss in giant dielectric constant $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics by adding CaTiO_3 , *Materials Science and Engineering: B* 130 (2006) 146–150. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2006.02.060>.
- [168] A.K. Jonscher, Dielectric relaxation in solids, *J. Phys. D Appl. Phys.* 32 (1999). <https://doi.org/10.1088/0022-3727/32/14/201>.
- [169] T. Li, J. Chen, D. Liu, Z. Zhang, Z. Chen, Z. Li, X. Cao, B. Wang, Effect of NiO-doping on the microstructure and the dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics, *Ceram. Int.* 40 (2014) 9061–9067. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.01.119>.
- [170] T. Li, D. Liu, H. Dai, H. Xiang, Z. Chen, H. He, Z. Chen, Effect of defect on the nonlinear and dielectric property of $\text{Ca}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics synthesized by sol-gel process, *J. Alloys Compd.* 599 (2014) 145–149. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.02.076>.
- [171] J. Čížek, O. Melikhova, I. Procházka, J. Kuriplach, R. Kužel, G. Brauer, W. Anwand, T.E. Konstantinova, I.A. Danilenko, Defect studies of nanocrystalline zirconia powders and sintered ceramics, *Phys. Rev. B* 81 (2010) 024116. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.024116>.
- [172] T.-T. Fang, K.-T. Lee, New insights into understanding the defect structures and relationship of frequency dependences of dielectric permittivity and ac conductivity of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, *J. Appl. Phys.* 125 (2019) 215106. <https://doi.org/10.1063/1.5086328>.
- [173] M.A. Ponce, M.A. Ramirez, F. Schipani, E. Joanni, J.P. Tomba, M.S. Castro, Electrical behavior analysis of n-type $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ thick films exposed to

- different atmospheres, *J. Eur. Ceram. Soc.* 35 (2015) 153–161. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.08.041>.
- [174] P. Liu, Y. Lai, Y. Zeng, S. Wu, Z. Huang, J. Han, Influence of sintering conditions on microstructure and electrical properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) ceramics, *J. Alloys Compd.* 650 (2015) 59–64. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.07.247>.
- [175] W. Chen, Influence of the preparation conditions on the electrical properties with negative temperature coefficient, *Academic Journal of Materials & Chemistry* 4 (2023) 26–30. <https://doi.org/10.25236/AJMC.2023.040205>.
- [176] P. Mao, J. Wang, S. Liu, L. Zhang, Y. Zhao, L. He, Grain size effect on the dielectric and non-ohmic properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics prepared by the sol-gel process, *J. Alloys Compd.* 778 (2019) 625–632. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.200>.
- [177] Y. Zhu, J.C. Zheng, L. Wu, A.I. Frenkel, J. Hanson, P. Northrup, W. Ku, Nanoscale disorder in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: A new route to the enhanced dielectric response, *Phys. Rev. Lett.* 99 (2007) 1–4. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.99.037602>.
- [178] M. Sahu, R.N.P. Choudhary, S.K. Das, S. Otta, B.K. Roul, Inter-grain mediated intrinsic and extrinsic barrier layer network mechanism involved in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ bulk ceramic, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 28 (2017) 15676–15684. <https://doi.org/10.1007/s10854-017-7457-6>.
- [179] J. Zhang, Y.Q. Li, Q. Yang, Y. Yang, F. Meng, T. Wang, Z. Xia, Y. Wang, K. Chen, Q. Zhang, L. Gu, J. Liu, J. Zhu, A structural perspective on giant permittivity $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: One way to quantum dielectric physics in solids, *Open Ceramics* 6 (2021) 100126. <https://doi.org/10.1016/j.oceram.2021.100126>.
- [180] J. Boonlakhorn, J. Prachamon, J. Manyam, S. Kongsuk, P. Thongbai, P. Srepusharawoot, Colossal dielectric permittivity, reduced loss tangent and the microstructure of $\text{Ca}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12-2y}\text{F}_{2y}$ ceramics, *RSC Adv.* 11 (2021) 16396–16403. <https://doi.org/10.1039/d1ra02707g>.
- [181] J. Jumpatam, B. Putasaeng, N. Chanlek, P. Kidkhunthod, P. Thongbai, S. Maensiri, P. Chindaprasirt, Improved giant dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ via simultaneously tuning the electrical properties of grains and grain boundaries by F^- substitution, *RSC Adv.* 7 (2017) 4092–4101. <https://doi.org/10.1039/c6ra27381e>.
- [182] M.S. Ivanov, F. Amaral, V.A. Khomchenko, L.C. Costa, J.A. Paixão, A novel approach to study the conductivity behavior of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ using scanning probe microscopy technique, *MRS Commun.* 8 (2018) 932–937. <https://doi.org/10.1557/mrc.2018.151>.
- [183] T.-T. Fang, H.-K. Shiao, Mechanism for Developing the Boundary Barrier Layers of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, *Journal of the American Ceramic Society* 87 (2005) 2072–2079. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2004.tb06362.x>.
- [184] W. Li, R.W. Schwartz, Ac conductivity relaxation processes in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics: Grain boundary and domain boundary effects, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006). <https://doi.org/10.1063/1.2405382>.
- [185] T.B. Adams, D.C. Sinclair, A.R. West, Influence of Processing Conditions on the Electrical Properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Ceramics, *Journal of the American Ceramic Society* 89 (2006) 3129–3135. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01184.x>.
- [186] X. Zhao, L. Ren, L. Yang, S. Li, R. Liao, W. Li, J. Li, Structure and dielectric relaxations of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics by heat treatments in different atmospheres,

- IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation 24 (2017) 764–773.
<https://doi.org/10.1109/TDEI.2017.006278>.
- [187] M. Xiao, Q. Hu, Influence of thermal treatment on the nonlinear current–voltage behavior and restoration hysteresis effect of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ thin films, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 27 (2016) 10816–10821.
<https://doi.org/10.1007/s10854-016-5188-8>.
- [188] C.C. Wang, L.W. Zhang, Oxygen-vacancy-related dielectric anomaly in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: Post-sintering annealing studies, *Phys. Rev. B* 74 (2006) 024106.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.024106>.
- [189] P. Thongbai, C. Masingboon, S. Maensiri, T. Yamwong, S. Wongsanmai, R. Yimnirun, Giant dielectric behaviour of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ subjected to post-sintering annealing and uniaxial stress, *Journal of Physics Condensed Matter* 19 (2007).
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/19/23/236208>.
- [190] P.R. Bueno, R. Tararan, R. Parra, E. Joanni, M.A. Ramírez, W.C. Ribeiro, E. Longo, J.A. Varela, A polaronic stacking fault defect model for $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ material: an approach for the origin of the huge dielectric constant and semiconducting coexistent features, *J. Phys. D Appl. Phys.* 42 (2009) 055404.
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/42/5/055404>.

APÊNDICE

Tabela A1: Semiquantificação das fases e parâmetros de qualidade do refinamento (GOF) para os pós cerâmicos de CCTO

	Temperatura de calcinação (°C)	Pó cerâmico (%)				GOF
		CCTO	CuO	TiO ₂	CaTiO ₃	
CCTO 1,0 ar	850	80,7	8,2	6,5	4,6	2,16
	950	89,3	4,5	3,3	3,0	2,43
	1000	96,3	1,5	0,9	1,2	2,87
CCTO 1,0 O ₂	850	89,3	3,4	4,9	2,3	1,93
	950	92,5	2,7	3,8	1,0	2,56
	1000	96,3	1,0	0,5	2,2	2,89
CCTO 1,0 ar	850	77,7	9,6	5,6	7,1	1,39
	950	73,8	11,6	4,7	9,9	1,77
	1000	83,9	7,0	1,9	7,2	1,89
CCTO 1,1 O ₂	850	79,1	6,4	4,6	9,9	1,71
	950	90	4,1	1,4	4,5	1,88
	1000	97,1	1,6	0,4	0,9	3,49

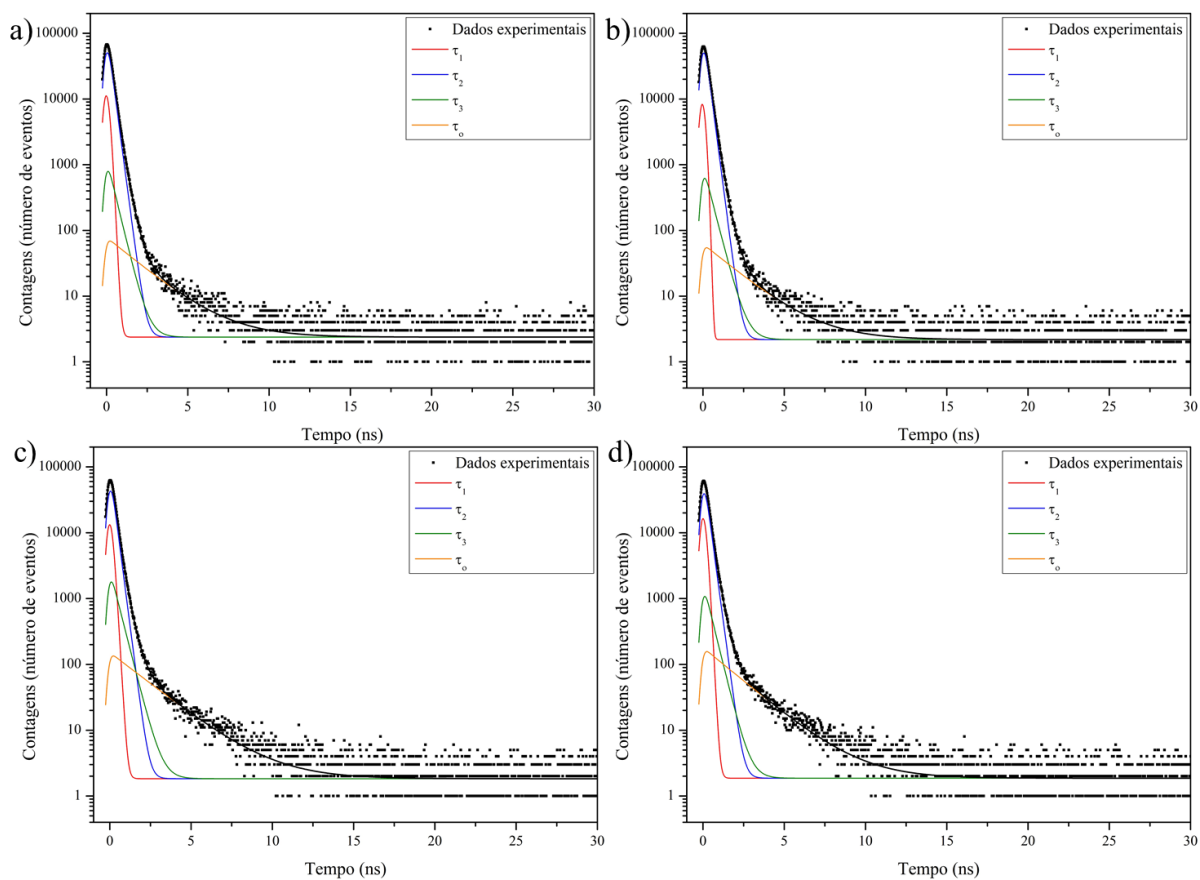
Fonte: Autor.

Tabela A2: Semiquantificação das fases presentes e parâmetros de qualidade do refinamento (GOF) para as cerâmicas de CCTO

Amostra	CCTO	CuO	TiO ₂	CaTiO ₃	GoF
EA11	97,2	2,1	0,7	-	3,25
EA12	98,5	-	-	1,5	3,53
EA21	96,2	3,3	0,5		3,88
EA22	95,7	2,4	1,0	0,9	3,11
EA31	100	-	-	-	3,00
EA32	97,6	1,2	1,2	-	3,62
EO11	99	1,0	-	-	3,22
EO12	97,7	2,3	-	-	3,87
EO21	97,9	2,1	-	-	3,52
EO22	97,2	2,8	-	-	3,40
EO31	97,2	2,8	-	-	3,92
EO32	99	-	1,0	-	3,09
NA11	96,3	2,4	-	1,3	3,11
NA12	96,6	1,0	-	2,4	3,86
NA21	97	1,0	-	2,1	3,86
NA22	96,7	0,9	-	2,4	3,28
NA31	95,2	2,4	-	2,3	3,65
NA32	97,1	0,4	-	2,5	3,91
NO11	98,1	0,8	-	1,2	3,33
NO12	98,3	0,6	-	1,0	3,11
NO21	97,6	0,9	-	1,5	3,75
NO22	97,7	0,9	-	1,4	3,22
NO31	97	1,2	-	1,8	3,24
NO32	97,7	0,8	-	1,5	3,30

Fonte: Autor.

Figura A1: Espectros de tempo de vida de pósitrons e curvas de ajustes para as componentes de tempo de vida τ_1 , τ_2 , τ_3 e τ_0 obtidas a partir da decomposição espectral realizada com o aplicativo PALSFit, para as amostras a) EA12, b) EO12, c) NA12 e d) NO12.



Fonte: [Autor].