

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM MATERIAIS PARA
ENGENHARIA

Fernanda Magalhães De Oliveira Campos

**Síntese e caracterização do Titanato de Cálcio e Cobre modificado
com Cobalto e Cromo para aplicação em dispositivos não ôhmicos**

Itabira
2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM MATERIAIS PARA
ENGENHARIA

Fernanda Magalhães De Oliveira Campos

**Síntese e caracterização do Titanato de Cálcio e Cobre modificado
com Cobalto e Cromo para aplicação em dispositivos não ôhmicos**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Materiais para Engenharia como parte dos requisitos para obtenção de Título de Mestre em Ciências em Materiais para Engenharia

Área de Concentração: Não metais

Orientador: Prof. Dr. Francisco Moura Filho

Itabira
2017

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM MATERIAIS PARA
ENGENHARIA**

Fernanda Magalhães De Oliveira Campos

**Síntese e caracterização do Titanato de Cálcio e Cobre modificado
com Cobalto e Cromo para aplicação em dispositivos não ôhmicos**

Dissertação APROVADA por banca
examinadora em 13 de outubro de 2017,
conferindo ao autor o título de Mestre em
Ciências em Materiais para Engenharia.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Francisco Moura Filho
Orientador

Prof. Dr. Rero Marques Rubinger
1º Examinador

Prof. Dr. Rodolfo Foster Klein Gunnewiek
2º Examinador

ITABIRA
2017

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha base mais forte sem a qual nenhum passo seria realmente completado, Dra. Robênia Maria, a qual tenho a honra de chamar de MÃE.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus pela força nos momentos difíceis, Maria por me acolher como filha todas as vezes em que recorri ao seu auxílio.

À minha mãe Robênia, uma pessoa que em sua simplicidade sempre me mostrou a importância do estudo e de perseverar sempre em busca de minhas realizações. Agradeço ao meu Pai Cássio e a senhora mãezinha pelos sábios conselhos, auxílio nas mudanças, enfim agradeço por tudo.

Aos meus irmãos, Bruno Magalhães, com o qual sei que posso contar sempre que a vida se demonstrar mais dura e difícil do que deveria realmente ser. Obrigada pelo apoio. Agradeço ainda à minha irmã Pollyana Lina e toda essa família linda que foi construída ao longo dessa minha empreitada junto com meu compadre, obrigada por meus presentes divinos, Davi e Esther, vocês fizeram essa jornada muito mais leve.

Agradeço a José Henrique, por seu amor verdadeiro e compreensão nos momentos de ausência, uma pessoa que Diamantina colocou em minha vida somente para somar. Um amigo fiel, um namorado dedicado e uma pessoa com quem desejo estar cada dia mais presente em minha vida.

Minha amiga/irmã científica Carla, obrigada por sua ajuda em cada etapa desse projeto, pelos conselhos e orientações durante a escrita desta dissertação.

Minha mãe científica, amiga e eterna orientadora, Profa. Dra. Lílian Pantoja, por ter me dado a primeira oportunidade e sempre incentivado meu caminho na pesquisa.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Francisco Moura Filho, pelo auxílio na execução do trabalho, pelos ensinamentos passados, motivação e confiança.

Aos integrantes do laboratório LIMAv que em seminários, prensagens isostáticas, auxílios em dúvidas e discussões contribuíram muito para a concretização deste trabalho. Meus amigos, os antigos e os novos, vocês facilitaram e tornaram divertida essa jornada.

Ao técnico de laboratório Jordânio pelas imagens de microscopia eletrônica de varredura.

Ao Professor Dr. José Carlos Lacerda pelo apoio com o software para a análise de impedância.

Ao casal Armando e Mirna, peças essenciais no início de minha jornada acadêmica.

À CAPES, FAPEMIG e CNPq pelo apoio técnico e financeiro.

EPÍGRAFE

“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas Graças a Deus, não sou o que era antes”.
(Martin Luther King)

RESUMO

Materiais com altos valores de sua permissividade dielétrica se tornaram alvo de pesquisas após o processo de miniaturização de componentes eletrônicos. Desta maneira, o interesse por cerâmicas de estrutura cristalina perovskita denominadas cerâmicas multifuncionais despertaram o interesse científico. O presente trabalho apresenta um estudo da co-dopagem de CCTO com os elementos cobalto (Co) e cromo (Cr) em substituição de cálcio (Ca) e titânio (Ti) respectivamente e caracterização de suas propriedades morfológicas, estruturais e elétricas. A dopagem foi efetuada com base na seguinte fórmula estequiométrica, $\text{Ca}_{1-x}\text{Co}_x \text{Cu}_3(\text{Ti}_{1-y}\text{Cr}_y)_4\text{O}_{12}$, com 0,075 fixado para o valor de x (concentração que permitiu maior percentual de densificação do material) e com concentrações em y variando de 0,025 a 0,1 mol de cromo no sítio B. Os pós foram obtidos por meio do método tradicional mistura de óxidos. Análises térmicas foram feitas visando a obtenção das temperaturas de calcinação e sinterização dos materiais, a saber, análise termogravimétrica (TG), análise térmica diferencial (DTA) e dilatométrica, a temperatura de 850°C para a calcinação dos pós precursores e as temperaturas de 1000, 1050 e 1100°C para a sinterização dos corpos cerâmicos conformados. Os difratogramas de raios X (DRX) apresentaram picos pertencentes a estrutura cristalina do CCTO. Os modos vibracionais identificados por meio da espectroscopia Raman apresentaram comportamento similar tanto para espectro de CCTO não-dopado como para amostras duplamente dopadas. A espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIV) apresentou bandas em 3415 e 1648 cm^{-1} atribuídos à presença de umidade nos pós analisados, notou-se ainda na região de 400 cm^{-1} a presença de bandas provenientes de ligações entre metal e oxigênio (M-O). As micrografias feitas por meio de microscópio eletrônico de varredura (MEV) ilustraram aglomerados para o pó calcinado. O tamanho médio de grão encontrado para as pastilhas sinterizadas variou entre 0,66 e 1,35 μm . Os valores de coeficiente de não linearidade encontrados apresentaram diminuição com a inserção dos dopantes. O aumento da temperatura proporcionou uma diminuição na resistividade do material conforme as análises de espectroscopia de impedância. A energia de ativação calculado com base na equação de Arrhenius apresentou maior valor para a região do contorno de grão, máximo de 0,352 eV, quando comparada com os valores encontrados para a região grão, valor máximo de 0,232 eV, para todas as amostras.

Palavras-chave: CCTO, impedância, dopagem, coeficiente de não-linearidade.

ABSTRACT

Materials with high values of their dielectric permittivity became the subject of research after the process of miniaturization of electronic components. In this way, interest in ceramics of perovskite crystalline structure characterized as multifunctional ceramics aroused scientific interest. The present work presents a co-doping study of CCTO with the elements cobalt (Co) and chromium (Cr) in substitution of calcium (Ca) and titanium (Ti) and the characterization of its morphological, structural and electrical properties. Doping was performed based on the following stoichiometric formula, $\text{Ca}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cu}_3(\text{Ti}_{1-y}\text{Cr}_y)_4\text{O}_{12}$, with 0.075 fixed to the value of x (concentration that allowed a higher percentage of densification of the material) and with concentrations from 0.025 to 0.1 mol of chromium in the site B. The ceramics was synthesized by traditional method. Thermogravimetric analysis (TG), differential thermal analysis (DTA) and dilatometry, were thus defined the temperature of 850 ° C for a calcination of the precursor powders and as a temperature of 1000, 1050 and 1100 ° C for a sintering of the ceramic bodies. The X-ray diffractograms (XRDs) showed peaks belonging to the crystalline structure of the CCTO. The vibration modes identified by Raman spectroscopy showed similar behavior for both pure CCTO and for doped samples. The infrared absorption spectroscopy (FIV) showed bands at 3415 and 1648 cm^{-1} attributed to the presence of humidity in the samples analyzed, it was also observed in the regions of 400 cm^{-1} the presence of bands of origin in metal and oxygen (M-O). Micrographies by scanning electron microscopy (SEM) illustrated agglomerates for the calcined powder. The average grain size found as sintered pellets varied between 0.66 and 1.35 μm . The nonlinearity coefficient values showed decrease with an insertion of the dopants. The increase of the temperature provided a decrease in the resistance of the material according to the analyzes of impedance spectroscopy. The activation energy calculated on the basis of the Arrhenius equation presented higher value for the grain boundary region, maximum of 0.352 eV, when compared to the values found for the grain region, maximum value of 0.232 eV, for all samples.

Key-words: copper and calcium titanate, impedance, doping, nonlinear coefficient.

PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS E PUBLICAÇÕES

Apresentação de pôster:

Título: Titanato de Cobre e Cálcio dopado com doador de elétrons de autoria Campos, F.M.O.; Moura, F. no 18° Congresso de Estudantes de Ciência e Engenharia de Materiais (CECEMM) no período de 24 a 30 de julho de 2016, em Itabira - MG -Brasil.

Título: Influência do cobalto na dopagem do Titanato de Cobre e Cálcio de autoria Campos, F.M.O.; Moura, F. no 22° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECIMAT) no período de 06 a 10 de novembro de 2016, em Natal - RN -Brasil.

Título: Influência do cobalto na dopagem do Titanato de Cobre e Cálcio (CCTO) de autoria Campos, F.M.O.; Moura, F.; NAKAGOMI, F. no 9° Congresso de Microscopia dos Materiais (MICROMAT) no período de 22 a 25 de novembro de 2016, em Belo Horizonte - MG -Brasil.

Título: Characterization of calcium copper titanate (CCTO) co-doped with Co and Cr de autoria Campos, F.M.O.; Moura, F. no XVI Brazil MRS Meeting no período de 10 a 14 de setembro de 2017, em Gramado - RS -Brasil.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Amostra de perovskita presente no Museu Mineralógico de Fersman em Moscow da coleção que remonta a exploração histórica dos montes Urais.	22
Figura 2: Estrutura da perovskita do Titanato de Cobre e Cálcio do tipo ABO_3	23
Figura 3: Classificação de materiais quanto à condutividade.....	27
Figura 4: a) Curva linear para $I \times \Delta V$ para um material ôhmico. b) Curva $I \times \Delta V$ para um diodo semiconductor que não obedece a lei de Ohm.	35
Figura 5 a) Representação esquemática do comportamento tensão - corrente para um varistor.	36
Figura 6: Modelo de potencial de barreira proposto por Gupta para o ZnO.	38
Figura 7: Diagrama de Argan para impedância.....	41
Figura 8: Diagrama de impedância complexa.	42
Figura 9: Etapas do processo de Mistura de Óxidos.	44
Figura 10: Esferas de zircônia (a), recipiente de polipropileno (b), balança analítica de alta precisão (c) e moinho de bolas (d) utilizados na etapa de síntese da metodologia de mistura de óxidos.	46
Figura 11: Pastilha conformada após a prensagem isostática (a) e pastilha sinterizada (b).	48
Figura 12: Fórmula para o cálculo da impedância do elemento de fase (Z_Q) e análise dimensional das unidades utilizadas.....	56
Figura 13: Curva de TG da mistura de reagentes precursores para a síntese de CCTO não-dopado.	57
Figura 14: Curva de TG da mistura de pós precursores $Ca_{1-x}Co_xCu_3Ti_4O_{12}$ com cobalto variando de 0,025 a 0,100 mol.	58
Figura 15: Curvas de análise termogravimétrica para a mistura de reagentes precursores ($CaCO_3$, CuO , TiO_2 , Co_2O e Cr_2O_3) para amostras co-dopadas com taxa de aquecimento de $5^\circ C/min$, em atmosfera de ar de $50^\circ C$ à $1250^\circ C$	62
Figura 16: Curvas de derivada da análise termogravimétrica para a mistura de reagentes precursores ($CaCO_3$, CuO , TiO_2 , Co_2O e Cr_2O_3) para amostras co-dopadas com taxa de aquecimento de $5^\circ C/min$, em atmosfera de ar de $50^\circ C$ à $1250^\circ C$	63

Figura 17: Curvas de análise térmica diferencial para as misturas de reagentes precursores (CaCO ₃ , CuO, TiO ₂ , Co ₂ O e Cr ₂ O ₃) para amostras co-dopadas com taxa de aquecimento de 5°C/min, em atmosfera de ar de 50°C à 1250°C.	64
Figura 18: Padrões de difração de raios X para amostras de Ca _{0,925} Co _{0,075} Cu ₃ (Ti _{1-x} Cr _x) ₄ O ₁₂ com x: 0,025, 0,050, 0,075 e 0,100 mol de cromo para A1, A2, A3 e A4.	65
Figura 19: Retração linear em função da temperatura para amostras de CCTO não-dopado (A0) e Ca _{0,925} Co _{0,075} Cu ₃ (Ti _{1-y} Co _y) ₄ O ₁₂ com valores de y igual à 0,025, 0,050, 0,075 e 0,100 mol de cromo para A1, A2, A3 e A4 respectivamente com taxa de aquecimento de 5°C/min até a temperatura de 1050°C.	67
Figura 20: Taxa de retração linear em função da temperatura para amostras de CCTO não-dopado (A0) e Ca _{0,925} Co _{0,075} Cu ₃ (Ti _{1-y} Co _y) ₄ O ₁₂ com valores de y igual à 0,025, 0,050, 0,075 e 0,100 mol de cromo para A1, A2, A3 e A4 respectivamente com taxa de aquecimento de 5°C/min até a temperatura de 1050°C.	67
Figura 21: Espectros de FT-IV de pós de Ca _{0,925} Co _{0,075} Cu ₃ (Ti _{1-y} Cr _y) ₄ O ₁₂ com A1, A2, A3 e A4 co-dopados com cromo em y=0,025, 0,050, 0,075 e 0,100 mol respectivamente calcinados à 850°C por 2 horas.	70
Figura 22: Região de 3500 a 850 cm ⁻¹ dos espectros de FT-IV de pós de Ca _{0,925} Co _{0,075} Cu ₃ (Ti _{1-y} Cr _y) ₄ O ₁₂ com A1, A2, A3 e A4 co-dopados com cromo em y=0,025, 0,050, 0,075 e 0,100 mol respectivamente calcinados à 850°C por 2 horas.	71
Figura 23: Região de 800 a 450 cm ⁻¹ dos espectros de FT-IV de pós de Ca _{0,925} Co _{0,075} Cu ₃ (Ti _{1-y} Cr _y) ₄ O ₁₂ com A1, A2, A3 e A4 co-dopados com cromo em y=0,025, 0,050, 0,075 e 0,100 mol respectivamente calcinados à 850°C por 2 horas.	72
Figura 24: Espectros de espalhamento Raman dos pós Ca _{0,925} Co _{0,075} Cu ₃ (Ti _{1-x} Cr _x) ₄ O ₁₂ com x igual à 0,000, 0,025, 0,050, 0,075 e 0,100 para as amostras A0 (não-dopado), A1, A2, A3 e A4 respectivamente calcinadas à 850°C por 2 horas com taxa de aquecimento de 5°C/min. ...	73
Figura 25: Amostra co-dopada de Ca _{0,925} Co _{0,075} Cu ₃ (Ti _{0,950} Cr _{0,025}) ₄ O ₁₂ (A1).....	75
Figura 26: Amostra co-dopada de Ca _{0,925} Co _{0,075} Cu ₃ (Ti _{0,950} Cr _{0,050}) ₄ O ₁₂ (A2).....	75
Figura 27: Amostra co-dopada de Ca _{0,925} Co _{0,075} Cu ₃ (Ti _{0,950} Cr _{0,075}) ₄ O ₁₂ (A3).....	76
Figura 28: Amostra co-dopada de Ca _{0,925} Co _{0,075} Cu ₃ (Ti _{0,950} Cr _{0,100}) ₄ O ₁₂ (A4).....	76
Figura 29: Micrografias de pastilhas de CCTO co-dopado (0,075mol Co: 0,025, 0,050, 0,075 e 0,100 mol de Cr) demonstrando a influência da concentração de dopante em amostras tratadas termicamente à 1100°C por 2 horas com taxa de aquecimento de 5°C/minuto.	77

Figura 30: Curva de tensão corrente para amostras de CCTO não-dopado (A0), $\text{Ca}_{0,925} \text{Co}_{0,075} \text{Cu}_3 (\text{Ti}_{1-y} \text{Cr}_y)_4 \text{O}_{12}$ com valores de y igual à 0,025 (A1), 0,050, (A2) 0,075 (A3) e 0,100 (A4) mol sinterizados à 1000°C com medidas efetuadas à temperatura ambiente.....	79
Figura 31: Curva de tensão corrente para amostras de CCTO não-dopado (A0), $\text{Ca}_{0,925} \text{Co}_{0,075} \text{Cu}_3 (\text{Ti}_{1-y} \text{Cr}_y)_4 \text{O}_{12}$ com valores de y igual à 0,025 (A1), 0,050, (A2) 0,075 (A3) e 0,100 (A4) mol sinterizados à 1050°C com medidas efetuadas à temperatura ambiente.....	79
Figura 32: Curva de tensão corrente para amostras de CCTO não-dopado (A0), $\text{Ca}_{0,925} \text{Co}_{0,075} \text{Cu}_3 (\text{Ti}_{1-y} \text{Cr}_y)_4 \text{O}_{12}$ com valores de y igual à 0,025 (A1), 0,050, (A2) 0,075 (A3) e 0,100 (A4) mol sinterizados à 1100°C com medidas efetuadas à temperatura ambiente.....	80
Figura 33: Curva de tensão corrente para amostras de CCTO não-dopado (A0) de pastilhas sinterizadas à 1000 (curva em preto), 1050 (curva em vermelho) e 1100°C (Curva em azul) com medidas efetuadas à temperatura ambiente.	81
Figura 34: Curva de tensão corrente para amostras de concentração A1, $\text{Ca}_{0,925} \text{Co}_{0,075} \text{Cu}_3 (\text{Ti}_{0,975} \text{Cr}_{0,025})_4 \text{O}_{12}$, de pastilhas sinterizadas à 1000 (curva em preto), 1050 (curva em vermelho) e 1100°C (Curva em azul) com medidas efetuadas à temperatura ambiente.	81
Figura 35: Curva de tensão corrente para amostras de concentração A2, $\text{Ca}_{0,925} \text{Co}_{0,075} \text{Cu}_3 (\text{Ti}_{0,950} \text{Cr}_{0,050})_4 \text{O}_{12}$, de pastilhas sinterizadas à 1000 (curva em preto), 1050 (curva em vermelho) e 1100°C (Curva em azul) com medidas efetuadas à temperatura ambiente.	82
Figura 36: Curva de tensão corrente para amostras de concentração A3, $\text{Ca}_{0,925} \text{Co}_{0,075} \text{Cu}_3 (\text{Ti}_{0,920} \text{Cr}_{0,075})_4 \text{O}_{12}$, de pastilhas sinterizadas à 1000 (curva em preto), 1050 (curva em vermelho) e 1100°C (Curva em azul) com medidas efetuadas à temperatura ambiente.	82
Figura 37: Curva de tensão corrente para amostras de concentração A4, $\text{Ca}_{0,925} \text{Co}_{0,075} \text{Cu}_3 (\text{Ti}_{0,900} \text{Cr}_{0,100})_4 \text{O}_{12}$, de pastilhas sinterizadas à 1000 (curva em preto), 1050 (curva em vermelho) e 1100°C (Curva em azul) com medidas efetuadas à temperatura ambiente.	83
Figura 38: Diagrama Nyquist para amostras sinterizadas à 1000°C por 2 horas com taxa de aquecimento de 5°C/min.....	90
Figura 39: Diagrama Nyquist para amostras sinterizadas à 1050°C por 2 horas com taxa de aquecimento de 5°C/min.....	90
Figura 40: Diagrama Nyquist para amostras sinterizadas à 1100°C por 2 horas com taxa de aquecimento de 5°C/min.....	91
Figura 41: Espectros de impedância para medidas realizadas em diferentes temperaturas para a amostra A1, $\text{Ca}_{0,925} \text{Co}_{0,075} \text{Cu}_3 (\text{Ti}_{0,975} \text{Cr}_{0,025})_4 \text{O}_{12}$, sinterizada à 1000°C por 2 horas.....	92
Figura 42: Espectros de impedância para medidas realizadas em diferentes temperaturas para a amostra A1, $\text{Ca}_{0,925} \text{Co}_{0,075} \text{Cu}_3 (\text{Ti}_{0,975} \text{Cr}_{0,025})_4 \text{O}_{12}$, sinterizada à 1050°C por 2 horas.....	92

Figura 43: Espectros de impedância para medidas realizadas em diferentes temperaturas para a amostra A1, $\text{Ca}_{0,925}\text{Co}_{0,075}\text{Cu}_3(\text{Ti}_{0,975}\text{Cr}_{0,025})_4\text{O}_{12}$, sinterizada à 1100°C por 2 horas.....	93
Figura 44: Espectros de impedância para medidas realizadas em diferentes temperaturas para a amostra A2, $\text{Ca}_{0,925}\text{Co}_{0,075}\text{Cu}_3(\text{Ti}_{0,950}\text{Cr}_{0,050})_4\text{O}_{12}$, sinterizada à 1000°C por 2 horas.	93
Figura 45: Espectros de impedância para medidas realizadas em diferentes temperaturas para a amostra A2, $\text{Ca}_{0,925}\text{Co}_{0,075}\text{Cu}_3(\text{Ti}_{0,950}\text{Cr}_{0,050})_4\text{O}_{12}$, sinterizada à 1050°C por 2 horas.	93
Figura 46: Espectros de impedância para medidas realizadas em diferentes temperaturas para a amostra A2, $\text{Ca}_{0,925}\text{Co}_{0,075}\text{Cu}_3(\text{Ti}_{0,950}\text{Cr}_{0,050})_4\text{O}_{12}$, sinterizada à 1100°C por 2 horas.	94
Figura 47: Espectros de impedância para medidas realizadas em diferentes temperaturas para a amostra A3, $\text{Ca}_{0,925}\text{Co}_{0,075}\text{Cu}_3(\text{Ti}_{0,925}\text{Cr}_{0,075})_4\text{O}_{12}$, sinterizada à 1000°C por 2 horas.	95
Figura 48: Espectros de impedância para medidas realizadas em diferentes temperaturas para a amostra A3, $\text{Ca}_{0,925}\text{Co}_{0,075}\text{Cu}_3(\text{Ti}_{0,925}\text{Cr}_{0,075})_4\text{O}_{12}$, sinterizada à 1050°C por 2 horas.	95
Figura 49: Espectros de impedância para medidas realizadas em diferentes temperaturas para a amostra A3, $\text{Ca}_{0,925}\text{Co}_{0,075}\text{Cu}_3(\text{Ti}_{0,925}\text{Cr}_{0,075})_4\text{O}_{12}$, sinterizada à 1100°C por 2 horas.	96
Figura 50: Espectros de impedância para medidas realizadas em diferentes temperaturas para a amostra A4, $\text{Ca}_{0,925}\text{Co}_{0,075}\text{Cu}_3(\text{Ti}_{0,900}\text{Cr}_{0,100})_4\text{O}_{12}$, sinterizada à 1000°C por 2 horas	96
Figura 51: Espectros de impedância para medidas realizadas em diferentes temperaturas para a amostra A4, $\text{Ca}_{0,925}\text{Co}_{0,075}\text{Cu}_3(\text{Ti}_{0,900}\text{Cr}_{0,100})_4\text{O}_{12}$, sinterizada à 1050°C por 2 horas.	97
Figura 52: Espectros de impedância para medidas realizadas em diferentes temperaturas para a amostra A4, $\text{Ca}_{0,925}\text{Co}_{0,075}\text{Cu}_3(\text{Ti}_{0,900}\text{Cr}_{0,100})_4\text{O}_{12}$, sinterizada à 1100°C por 2 horas.	97
Figura 53: Circuito equivalente para amostra CCTO:CoCr 0,050 sinterizado à 1100°C por 2 horas.	99
Figura 54: Circuito equivalente para amostra de CCTO:CoCr 0,075 sinterizado à 1100°C por 2 horas.	100
Figura 55: Circuito equivalente para amostra de CCTO:CoCr 0,100 sinterizado à 1100°C por 2 horas.	101
Figura 56: Condutividade em função da temperatura para o cálculo da Energia de Ativação de amostra de CCTO duplamente dopado com concentração de cromo igual à 0,075 mol sinterizada à 1100°C por 2 horas.	103
Figura 57: Curva de tensão corrente para a amostra de CCTO não-dopado sinterizada a 1100°C por 2h em diferentes temperaturas.	105
Figura 58: Extrapolação da região ôhmica das curvas $\ln J \times E^{1/2}$ em diferentes temperaturas para valores de $E=0$ da amostra de CCTO não-dopado sinterizada a 1100°C por 2h.	106

Figura 59: Extrapolação das curvas $\ln J \times 1000/T$ em diferentes temperaturas para a amostra de CCTO não-dopado sinterizada a 1100°C por 2h.....	106
Figura 60: Curva de tensão corrente para a amostra de $\text{Ca}_{0,925} \text{Co}_{0,075} \text{Cu}_3 (\text{Ti}_{0,975}\text{Cr}_{0,025})_4 \text{O}_{12}$ (A1) sinterizada a 1100°C por 2h em diferentes temperaturas.....	107
Figura 61: Extrapolação da região ôhmica das curvas $\ln J \times E^{1/2}$ em diferentes temperaturas para valores de $E=0$ da amostra de $\text{Ca}_{0,925} \text{Co}_{0,075} \text{Cu}_3 (\text{Ti}_{0,975}\text{Cr}_{0,025})_4 \text{O}_{12}$ (A1) sinterizada a 1100°C por 2h.	107
Figura 62: Extrapolação das curvas $\ln J \times 1000/T$ em diferentes temperaturas para a amostra de $\text{Ca}_{0,925} \text{Co}_{0,075} \text{Cu}_3 (\text{Ti}_{0,975}\text{Cr}_{0,025})_4 \text{O}_{12}$ (A1) sinterizada a 1100°C por 2h.....	108
Figura 63: Curva de tensão corrente para a amostra de $\text{Ca}_{0,925} \text{Co}_{0,075} \text{Cu}_3 (\text{Ti}_{0,950}\text{Cr}_{0,050})_4 \text{O}_{12}$ (A2) sinterizada a 1100°C por 2h em diferentes temperaturas.....	108
Figura 64: Extrapolação da região ôhmica das curvas $\ln J \times E^{1/2}$ em diferentes temperaturas para valores de $E=0$ da amostra de $\text{Ca}_{0,925} \text{Co}_{0,075} \text{Cu}_3 (\text{Ti}_{0,950}\text{Cr}_{0,050})_4 \text{O}_{12}$ (A2) sinterizada a 1100°C por 2h.	109
Figura 65: Extrapolação das curvas $\ln J \times 1000/T$ em diferentes temperaturas para a amostra de $\text{Ca}_{0,925} \text{Co}_{0,075} \text{Cu}_3 (\text{Ti}_{0,950}\text{Cr}_{0,050})_4 \text{O}_{12}$ (A2) sinterizada a 1100°C por 2h.....	109
Figura 66: Curva de tensão corrente para a amostra de $\text{Ca}_{0,925} \text{Co}_{0,075} \text{Cu}_3 (\text{Ti}_{0,925}\text{Cr}_{0,075})_4 \text{O}_{12}$ (A3) sinterizada a 1100°C por 2h em diferentes temperaturas.....	110
Figura 67: Extrapolação da região ôhmica das curvas $\ln J \times E^{1/2}$ em diferentes temperaturas para valores de $E=0$ da amostra de $\text{Ca}_{0,925} \text{Co}_{0,075} \text{Cu}_3 (\text{Ti}_{0,925}\text{Cr}_{0,075})_4 \text{O}_{12}$ (A3) sinterizada a 1100°C por 2h.	110
Figura 68: Extrapolação das curvas $\ln J \times 1000/T$ em diferentes temperaturas para a amostra de $\text{Ca}_{0,925} \text{Ca}_{0,925} \text{Co}_{0,075} \text{Cu}_3 (\text{Ti}_{0,925}\text{Cr}_{0,075})_4 \text{O}_{12}$ (A3) sinterizada a 1100°C por 2h.	111
Figura 69: Curva de tensão corrente para a amostra de $\text{Ca}_{0,925} \text{Co}_{0,075} \text{Cu}_3 (\text{Ti}_{0,900}\text{Cr}_{0,100})_4 \text{O}_{12}$ (A4) sinterizada a 1100°C por 2h em diferentes temperaturas.....	111
Figura 70: Extrapolação da região ôhmica das curvas $\ln J \times E^{1/2}$ em diferentes temperaturas para valores de $E=0$ da amostra de $\text{Ca}_{0,925} \text{Co}_{0,075} \text{Cu}_3 (\text{Ti}_{0,900}\text{Cr}_{0,100})_4 \text{O}_{12}$ (A4) sinterizada a 1100°C por 2h.	112
Figura 71: Extrapolação das curvas $\ln J \times 1000/T$ em diferentes temperaturas para a amostra de $\text{Ca}_{0,925} \text{Co}_{0,075} \text{Cu}_3 (\text{Ti}_{0,900}\text{Cr}_{0,100})_4 \text{O}_{12}$ (A4) sinterizada a 1100°C por 2h.....	112

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Formalismos derivados da impedância para análise de dados experimentais.	41
Tabela 2: Dados dos reagentes utilizados.....	45
Tabela 3: Percentual de densidade relativa para cada concentração X1, X2, X3 e X4, dopadas inicialmente nas concentrações molares de 0,025, 0,050, 0,075 e 0,100 mols de Cobalto respectivamente, em diferentes temperaturas de sinterização por 2 horas.	60
Tabela 4: Composições sintetizadas de amostra CCTO co-dopado.	61
Tabela 5: Resultados da dilatometria expressos em temperatura de início da sinterização (T_{is}), temperatura de máxima retração linear ($T_{máx}$) e contração linear ($Y_{temperatura}$) para as temperaturas de 1000, 1050 e 1100°C.	68
Tabela 6: Medidas de densidades à verde e relativa para cada concentração em diferentes temperaturas de sinterização por 2 horas após a dupla dopagem com cobalto e cromo.	69
Tabela 7: Modos vibracionais detectados por espectroscopia Raman para as amostras co-dopadas e valor teórico.	74
Tabela 8: Tamanho médio de grão em função da temperatura de sinterização e concentração de dopante.	78
Tabela 9: Tensão de ruptura (E_r), coeficiente de não linearidade (α), corrente de fuga (I_f), tensão de barreira (V_b) para as amostras não-dopadas e co-dopadas sinterizadas à 1000, 1050 e 1100°C medidas à temperatura ambiente de 28°C.....	84
Tabela 10: Tensão de ruptura (E_r), coeficiente de não linearidade (α), corrente de fuga (I_f) e tensão de barreira (V_b) para as amostras não-dopadas e co-dopadas sinterizadas à 1000, 1050 e 1100°C medidas à temperatura de 60°C.	85
Tabela 11: Tensão de ruptura (E_r), coeficiente de não linearidade (α), corrente de fuga (I_f) e tensão de barreira (V_b) para as amostras não-dopadas e co-dopadas sinterizadas à 1000, 1050 e 1100°C medidas à temperatura de 90°C.	86
Tabela 12: Tensão de ruptura (E_r), coeficiente de não linearidade (α), corrente de fuga (I_f) e tensão de barreira (V_b) para as amostras não-dopadas e co-dopadas sinterizadas à 1000, 1050 e 1100°C medidas à temperatura de 120°C.	87
Tabela 13: Tensão de ruptura (E_r), coeficiente de não linearidade (α), corrente de fuga (I_f) e tensão de barreira (V_b) para as amostras não-dopadas e co-dopadas sinterizadas à 1000, 1050 e 1100°C medidas à temperatura de 150°C.	88
Tabela 14: Coeficiente de não linearidade (α) em função da temperatura durante a medida de tensão corrente.....	89

Tabela 15: Energia de ativação (E_a) calculada com base na equação de Arrhenius para amostras duplamente dopadas sinterizadas à 1000, 1050 e 1100°C.	103
Tabela 16: Energias de ativação (E_a) do grão e contorno de grão calculadas com base na equação de Arrhenius para amostras duplamente dopadas sinterizadas à 1000, 1050 e 1100°C.	104
Tabela 17: Constantes ϕ_b e β calculadas a partir das inclinações das curvas das amostras de CCTO não-dopadas e duplamente dopadas sinterizadas por 2 horas à 1100°C com taxa de aquecimento de 5°C/minuto.....	113

Sumário

1. INTRODUÇÃO	19
2. OBJETIVOS.....	21
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	22
3.1. A Estrutura da Perovskita e a descoberta do CCTO	22
3.2. Propriedades Elétricas Dos Materiais	24
3.2.1. Propriedades Dielétricas do CCTO	27
3.3. Rotas de Síntese empregadas na síntese de Titanatos.....	30
3.4. Dopagem de Titanatos	32
3.5. Dispositivos não-ôhmicos.....	34
3.6. Coeficiente de não linearidade.....	37
3.7. Barreira de Potencial.....	38
3.8. Espectroscopia de Impedância.....	38
4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	43
4.1. Síntese pelo método de Mistura de óxidos	43
4.2. Caracterização das amostras	47
4.2.1. Densidade à verde e Sinterizada.....	47
4.2.2. Densidade Relativa.....	48
4.2.3. Análise Térmica Diferencial (DTA) e Análise Termogravimétrica (TGA).....	49
4.2.4. Dilatometria	49
4.2.5. Difração de Raios X (DRX)	50
4.2.6. Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho (FT-IV)	51
4.2.7. Espectroscopia Raman.....	51
4.2.8. Microscopia Eletrônica De Varredura (MEV)	52
4.2.9. Medidas de Tensão Corrente	53
4.2.10. Espectroscopia de Impedância.....	54

4.3.	Modelagem de Circuitos Elétricos.....	55
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
5.1.	1ª Etapa - Definição da concentração de Cobalto.....	57
5.1.1.	Análises Termogravimétricas (DTA/TG/DTG)	57
5.1.2.	Densificação	59
5.2.	2ª Etapa – Dupla dopagem com cobalto e cromo	61
5.2.1.	Análises Termogravimétricas (DTA/TG/DTG)	61
5.2.2.	Difração de Raio-X (DRX)	65
5.2.3.	Dilatometria	66
5.2.4.	Densificação	68
5.2.5.	Espectroscopia Infravermelho (FT-IV)	70
5.2.6.	Espectroscopia Raman.....	72
5.2.7.	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	74
5.2.8.	Medidas de Tensão Corrente	78
5.2.9.	Espectroscopia de Impedância.....	89
5.2.10.	Influência da Temperatura.....	101
6.	CONCLUSÃO	114
7.	TRABALHOS FUTUROS.....	115
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	116

1. INTRODUÇÃO

Os materiais estão presentes em cada seguimento do nosso dia-a-dia e encontram-se diretamente relacionados ao desenvolvimento da humanidade, como demonstrado pelo fato de a história ser dividida em períodos designados por nome de materiais, a saber, Idade da Pedra, Bronze, Ferro e Silício. Essa versatilidade de aplicação dos materiais em nosso cotidiano demonstra a sua importância desde o princípio da humanidade. A evolução do homem, portanto pode ser facilmente atrelada à capacidade do homem de manipular e produzir materiais para satisfazer suas necessidades.

Com o desenvolvimento da ciência dos materiais, da investigação da relação entre estrutura e propriedades dos materiais, os cientistas compreenderam a importância do estudo e criação de novos materiais. A indústria, por sua vez, tendo em vista sua crescente demanda pelo aumento do mercado consumidor passou a se preocupar com fatos que antes eram ignorados como a diminuição do consumo de energia, escassez de matéria prima, inovações para conquista de novos consumidores. Indústria e pesquisa encontram-se diretamente relacionadas no atual cenário econômico, visto que esse desenvolvimento de materiais que satisfaçam as necessidades industriais é fruto de diversos estudos desenvolvidos, tanto na iniciativa privada quanto no meio acadêmico.

O desenvolvimento de dispositivos eletrônicos e a necessidade de se armazenar cada vez mais informações em espaços físicos menores desencadeou um fenômeno denominado processo de miniaturização de componentes eletrônicos, de maneira simplificada podemos definir que o processo de miniaturização consiste em aumentar a capacidade de armazenamento de dados ou energia, e, ao mesmo tempo, diminuir ou manter o espaço ocupado, ocasionando portanto uma diminuição do tamanho deste “depósito”, dentro deste contexto, os materiais cerâmicos ditos multifuncionais despertaram interesse em diversos ramos de aplicação tendo em vista a variedade de suas propriedades (resposta do material quando este é submetido à um estímulo), podendo ser utilizados em diferentes aplicações tecnológicas: capacitores, sensores de pressão, varistores e dispositivos emissores de luz (LEDs).

O Titanato de Cobre e Cálcio ($\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$) é uma cerâmica multifuncional que ganhou grande ênfase na comunidade científica, principalmente devido ao alto valor de sua permissividade dielétrica, na ordem de 10^4 que permanece constante em um largo intervalo de temperatura sem que ocorra transição de fase (SUBRAMANIAN, 2009). O CCTO possui estrutura cristalina perovskita do tipo ABO_3 , onde os elementos Cálcio e Cobre compartilham

o sítio A e o sítio B é ocupado pelo elemento Titânio. Desde a sua descoberta em 1839, por Gustav Rose, o termo “perovskita” que foi atribuído ao mineral CaTiO_3 em homenagem ao condecorado veterano das Guerras Napoleónicas, Lev A. Perovskiy (1792-1856) obteve um nível de popularidade científica sem precedentes, em 2013 segundo SciFinder o termo foi alvo de 3476 publicações (CHAKHMOURADIAN, 2014).

Com o advento da Segunda Guerra Mundial, a necessidade militar e de desenvolvimento industrial, propiciou o avanço das pesquisas para desenvolvimento de novos materiais. Em 1940 a descoberta do Titanato de Bário (BaTiO_3), uma perovskita do tipo ABO_3 , que apresenta em temperaturas acima de 120°C estrutura cúbica de corpo e face centrada, com propriedades ferroelétricas e um valor alto de permissividade dielétrica marcou o início do aumento crescente no estudo de materiais que possuam estrutura cristalina do tipo perovskita, visando a compreensão de sua estrutura, influência no comportamento do material quando este recebe um algum estímulo (óptico, elétrico, magnético, entre outros), desenvolvimento das rotas de síntese e desenvolvimento de para possíveis aplicações tecnológicas (CALLISTER, 2002; CHAKHMOURADIAN, 2014)

A dopagem, por sua vez se configura em uma importante técnica no estudo das propriedades de materiais cerâmicos, de maneira simplificada podemos definir a dopagem como uma inserção de “impurezas” em determinada rede cristalina, essa ferramenta de estudo se mostrou bastante interessante para a compreensão e desenvolvimento de determinadas propriedades de um material.

A resposta dielétrica do CCTO é fortemente ligada à sua microestrutura, portanto, uma vez que a inserção de dopante interfere significativamente no comportamento dielétrico do material por meio de distorções na estrutura cristalina do material (NI, 2010) investigações acerca da influência da dopagem no comportamento elétrico do material são necessárias no estudo e caracterização de materiais.

Este trabalho apresenta por meio do método de síntese mistura de óxidos (reação em estado sólido) a obtenção de pós $\text{Ca}_{1-x}\text{Co}_x \text{Cu}_3(\text{Ti}_{1-y} \text{Cr}_y)_4\text{O}_{12}$, o qual consiste na mistura mecânica de pós precursores contendo os elementos de interesse, diminuição do tamanho de partícula e tratamento térmico para obtenção da estrutura cristalina característica do CCTO. As amostras caracterizadas estruturalmente, morfológicamente e eletricamente serão analisadas com o intuito de correlacionar a influência do dopante nas propriedades elétricas do material e sua possível aplicação em dispositivos não-ôhmicos (varistores).

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Síntese de CCTO dopado com Co e Cr para aplicação em dispositivos não lineares.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a formação da estrutura cristalina do Titanato de Cobre e Cálcio em diferentes temperaturas de sinterização por meio de da técnica de difração de raios X (DRX).
- Análise morfológica do pó calcinado e das pastilhas sinterizadas por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV).
- Avaliar a presença de ligações características do CCTO por meio de técnicas de espectroscopia Raman e na Região do Infravermelho (FT-IV).
- Estudo das propriedades elétricas em função da concentra dos dopantes Co e Cr.
- Correlacionar as propriedades em função dos dopantes e da temperatura de sinterização.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo será apresentada uma breve revisão bibliográfica contextualizando a descoberta do Titanato de Cobre e Cálcio, propriedades exibidas pelo material, principais rotas de síntese aplicadas além de visualizar as possíveis aplicações com base em suas propriedades que não obedecem a Lei de Ohm.

3.1. A Estrutura da Perovskita e a descoberta do CCTO

O Titanato de Cobre e Cálcio possui como estrutura cristalina a perovskita. A popularidade científica da perovskita foi reconhecida por Chakhmouradian e Woodward (2014), os quais ressaltaram os dados de publicações no ano de 2013, em que o termo perovskita se fez presente em cerca de 3476 publicações de acordo com o SciFinder®.

O mineral denominado perovskita (CaTiO_3), Figura 1, descoberto pelo mineralogista prussiano Gustav Rose (1839) nos montes nos Urais, o qual enviou para seu amigo e colecionador, Alexander Kämmerer, um mineralogista que reconheceu o potencial valor científico da amostra de mineral e o nomeou em homenagem ao veterano das Guerras Napoleônicas, o conde Lev A. Perovskiy (1792-1856) (CHAKHMOURADIAN, 2014; JOHANNES, 2003).

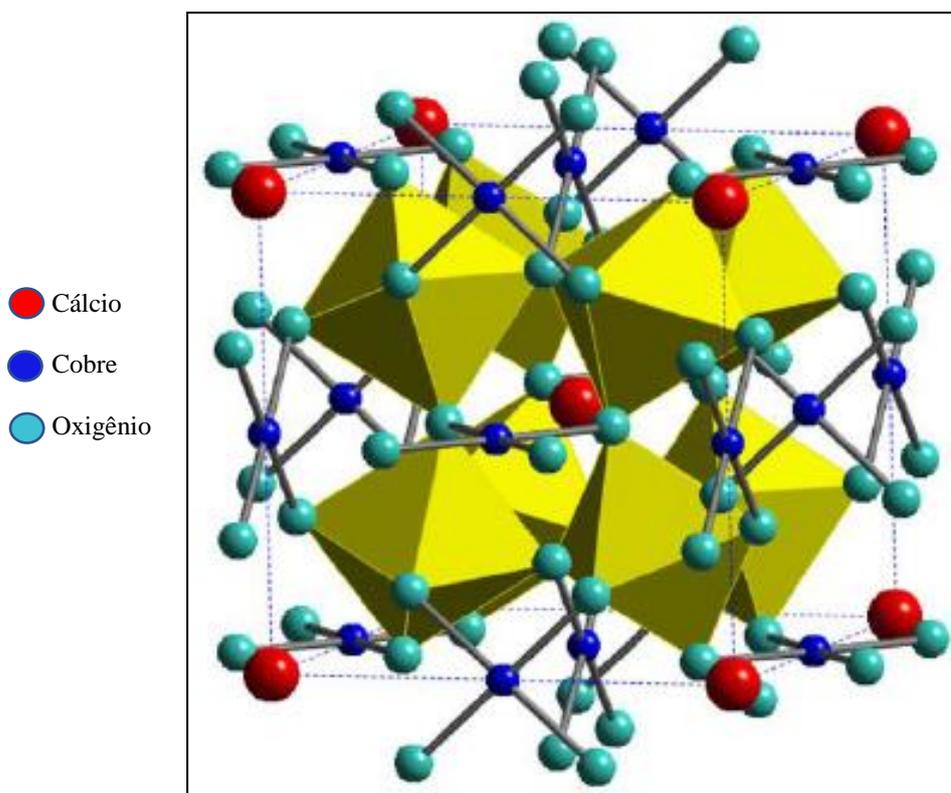
Figura 1: Amostra de perovskita presente no Museu Mineralógico de Fersman em Moscow da coleção que remonta a exploração histórica dos montes Urais.



Imagem cedida aos autores por Alexander Evseev.
Fonte: CHAKHMOURADIAN, 2014

A estrutura cristalina do Titanato de Cobre e Cálcio foi estudada em 1979 pelo cientista Bochu e colaboradores, segundo os pesquisadores, o CCTO possui estrutura cristalina perovskita distorcida do tipo ABO_3 , conforme representado pela Figura 2, onde os elementos Cálcio e Cobre compartilham o sítio A representados pelas esferas vermelhas e azuis respectivamente, o sítio B é ocupado pelo elemento Titânio e encontra-se no centro dos octaedros de TiO_6 , representado em amarelo. Em verde-água encontram-se representados os átomos de Oxigênio. Cabe salientar que a estrutura da perovskita representada pela Figura 2 possui o número de coordenação (número de átomos vizinhos ao elemento) 12 (doze) para o átomo ocupante do sítio B, o Titânio, já para o sítio A apresenta o número de coordenação 6 (seis), ocupado, portanto pelos elementos Cálcio e Cobre. (SCHIMIDT, 2014; SMITH, 2009).

Figura 2: Estrutura da perovskita do Titanato de Cobre e Cálcio do tipo ABO_3 .



Fonte: SMITH, 2009.

O CCTO possui a estrutura distorcida devido à incompatibilidade de tamanho e natureza dos cátions que ocupam o sítio A e pertence ao grupo espacial $Im\bar{3}$ com valor de parâmetro de rede teórico de 0,732 nanômetros (CARVALHO, 2013, LOHNERT, 2015).

A descoberta da ferroeletricidade e da alta permissividade dielétrica do Titanato de Bário ($BaTiO_3$) alavancou as pesquisas acerca de materiais com estrutura cristalina do tipo perovskita e impulsionou o ramo da eletrônica uma vez que o estudo abriu caminho para aplicação em

capacitores, piezoelétricos, condutores de prótons, células de combustível, dispositivos de armazenamento de memória, e haletos organometálicos para aplicações fotovoltaicas (CHAKHMOURADIAN, 2014; KARAKI, 2007; YANG, 2011).

Os óxidos do tipo Perovskita (ABO_3) tornaram-se foco de pesquisa para o desenvolvimento de novos materiais que apresentem, portanto, altas constantes dielétricas, este fato se intensificou após a descoberta do valor da constante dielétrica gigante (CDG) da pseudo-perovskita cúbica de corpo centrado apresentada pelo composto cerâmico $CaCu_3Ti_4O_{12}$ (CCTO), este interesse é justificado pelo fato de sua permissividade dielétrica $\epsilon \sim 120.000$ ser estável em uma ampla faixa de temperatura (300-600K) sem que haja transição de fase, além de apresentar esse comportamento em uma ampla faixa de frequência, aproximadamente até 10MHz. O CCTO possui ainda uma alta tangente de perda dielétrica de 0,15 o que o caracteriza como impróprio para aplicações eletrônicas e o torna alvo de estudiosos que visam a diminuição de seu fator de perda dielétrica (DE ALMEIDA DIDRY, 2016; FELIX, 2016; MALLMANN, 2015; SMITH, 2009; SUBRAMANIAN, 2000; XIE, 2017).

Os altos valores de permissividade (CDG) do CCTO se tornaram um tópico bastante presente em estudos que buscam explicar o comportamento anômalo deste material, sendo muitas vezes atribuído a mecanismos extrínsecos e intrínsecos explicado pelos modelos de camada capacitiva na barreira interna do contorno de grão, IBLC (*Internal Barrier Layer Capacitor*), e de camada de barreira capacitiva nanométrica, NBLC (*Nanosized Barrier Layer Capacitor*) (BUENO, 2009; SINCLAIR, 2002). O interesse científico reside principalmente no fato de que altos valores de permissividade dielétrica oferecem a oportunidade de miniaturização dos dispositivos eletrônicos, processo este que acompanha o desenvolvimento da tecnologia onde se necessita cada vez mais armazenar uma maior quantidade de dados em espaços cada vez menores (CAO, 2002; YANG, 2011; XU, 2015).

3.2. Propriedades Elétricas Dos Materiais

As propriedades elétricas dos materiais podem ser definidas como a resposta do material quando este é submetido à aplicação de um campo elétrico externo. Essas propriedades são dependentes das características do material, das quais é possível citar o tipo de ligação química, estrutura e microestrutura do material e configuração eletrônica (PADILHA, 1997).

Para o estudo das propriedades elétricas dos materiais geralmente atua-se aplicando a este um estímulo elétrico, sendo este alternado (espectroscopia de impedância) ou contínuo (medidas de tensão-corrente) para posterior avaliação da resposta do material. As propriedades

denominadas dielétricas dos materiais representam um importante papel no processo de fabricação de circuitos microeletrônicos (OLIVEIRA, 2015).

Segundo a Primeira Lei de Ohm, a corrente por meio de um condutor metálico se comporta de maneira diretamente proporcional à tensão aplicada entre dois pontos conforme a Equação 1:

$$i = \frac{V}{R} \quad (\text{Lei de Ohm}) \quad (1)$$

Onde,

V: Diferença de Potencial ou tensão (volts, V);

R: Resistência (ohm, $1 \Omega = 1 \text{ V} \cdot \text{A}^{-1}$);

i: Corrente elétrica (ampere, A).

Dispositivos eletrônicos que satisfazem a Equação 1, são ditos dispositivos ôhmicos, dispositivos não-ôhmicos são aqueles em que a Primeira Lei de Ohm não pode ser aplicada e, portanto, se comportam de maneira que o gráfico de Tensão X Corrente se apresenta não-linear (BUENO, 2008, HALLIDAY, 2009).

Ainda sobre as propriedades elétricas dos materiais podemos citar a condutividade elétrica (σ) de um material que representa uma medida da facilidade com que uma amostra deste material é capaz de conduzir a corrente elétrica. De maneira oposta, a resistividade elétrica (ρ) representa o inverso da condutividade elétrica, o que em síntese significa a dificuldade com que uma amostra de material consegue conduzir a corrente elétrica (GREGORY, 2006; KHAN, 2012).

A densidade de corrente (J) representa a corrente elétrica que passa por determinada secção transversal e o campo elétrico pode ser definido como a tensão (V) aplicada sob determinada distância entre dois pontos (l) (GIROTTI, 2002). Assim, com base nas definições acima, utilizando a lei de Ohm podemos efetuar as seguintes análises:

$$R = \frac{V}{i} = \frac{\Delta V}{\Delta i} = \text{constante} \quad (2)$$

A Equação 2 apresenta uma reorganização da Primeira Lei de Ohm. Com base na definição da Segunda Lei de Ohm, a qual define o conceito de resistividade (Equação 3), substituindo o valor de R obtém-se a Equação 5:

$$R = \frac{\rho l}{A} \quad (3)$$

$$\rho = \frac{RA}{l} = \frac{1}{\sigma} \quad (4)$$

$$V = \frac{\rho l}{A} \cdot i \quad (5)$$

A resistência é calculada utilizando os dados de resistividade (ρ), área da seção transversal (m^2) denominada por A e o valor da distância (l) medida entre dois pontos. A resistividade (ρ) e a condutividade (σ) são propriedades dependentes do material e da temperatura e possuem como unidade de medida em $\Omega.m$ e $S.m^{-1}$ (siemens.metro⁻¹) respectivamente, a unidade Siemens pode ser representada pelo inverso de Ohm (Ω) (NAIDU, 2004).

Para a análise das propriedades elétricas dos materiais é usual plotar gráficos correlacionando os valores de campo elétrico (E) e densidade de corrente (J), calculados conforme as Equações 6 e 7 respectivamente. (BOONLAKHORN,2016)

$$E = \frac{V}{l} \quad (6)$$

$$J = \frac{i}{A} \quad (7)$$

Por meio da análise da Equação 5 e com base nas definições estabelecidas para o campo elétrico (E) e densidade de corrente, podemos, portanto, encontrar a lei de Ohm dependente da resistividade ou condutividade do material a ser estudado.

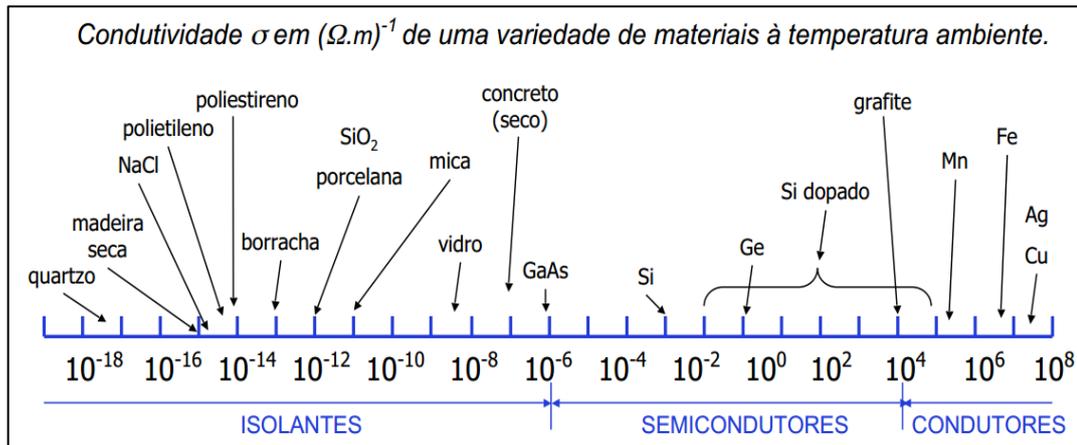
$$J = \frac{E}{\rho} \quad (8)$$

Em termos de condutividade:

$$J = E \cdot \sigma \quad (9)$$

Conhecida como Lei de Ohm cuja aplicação independe das dimensões do material, uma vez que o termo resistência elétrica (R) que depende das dimensões do material é substituído pela resistividade (ρ), propriedade constante ao longo do material (BAGNATO, 1994; GALLAS, 2005). A condutividade elétrica é utilizada como parâmetro na classificação dos materiais em isolantes, condutores e semicondutores conforme demonstrado na Figura 3:

Figura 3: Classificação de materiais quanto à condutividade.



Fonte: CALLISTER, 2002.

Com base na Figura 3 é possível inferir que os materiais possuem caráter condutor quando possuem valor de condutividade maior que 10^4 ($S.m^{-1}$), neste tipo de material a movimentação de cargas ocorre com facilidade. Um semiconductor por sua vez precisa de um estímulo para superar o seu caráter resistivo e dar início à condução, movimentação de cargas. Materiais isolantes são materiais que apresentam menores valores de sua condutividade e por consequência maiores valores de resistividade elétrica, desta maneira a movimentação de cargas é baixa quando comparada aos demais tipos de materiais citados, portanto com base nos valores é possível classificar o caráter condutor, semiconductor e isolante dos materiais.

A resistividade, porém, é uma propriedade que se encontra ligada a diferentes contribuições dentro do material, segundo a Equação 10 a qual representa a Regra de Matthiessen observa-se que a resistividade total de um dado material depende das contribuições individuais da resistividade térmica (ρ_t), de impurezas (ρ_i) e de deformação (ρ_d) (CALLISTER, 2002).

$$\rho_{total} = \rho_t + \rho_i + \rho_d \quad (10)$$

3.2.1. Propriedades Dielétricas do CCTO

A permissividade relativa de um determinado material também denominada constante dielétrica (ϵ_r), apesar de não apresentar valor constante, é uma propriedade física que determina a capacidade do material em ser polarizado, por meio desta é possível observar a interação entre o campo elétrico aplicado e o material. Materiais ditos dielétricos possuem condutividade elétrica muito baixa e intervalo de banda de energia (*band-gap*) geralmente maior do que 3 eV

(elétron-volt) (CHIU, 2014). A permissividade de um determinado material é calculada por meio a fórmula descrita na Equação 11:

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad (11)$$

Na equação encontra-se a permissividade absoluta do material (ϵ), permissividade relativa (ϵ_r) e a permissividade do vácuo (ϵ_0), o valor utilizado para a permissividade no vácuo é uma constante $8,85 \times 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$, os valores de ϵ_r dependem diretamente do material, o valor da permissividade dielétrica é um valor adimensional (GOMES, 2008).

O gigante valor da permissividade dielétrica do $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ o elege como um possível material para ser aplicado em capacitores. Diversas foram as teorias desenvolvidas visando a explicação desse comportamento do material cerâmico, podendo estas teorias ser atribuídas a efeitos intrínsecos como o deslocamento do titânio no centro do octaedro descrito por Subramanian (2000) e colaboradores, e efeitos extrínsecos tais como defeitos pontuais, contornos de grão, microestrutura do material, entre outros fatores (MOURA, 2011, SCHMIDT, 2014).

Inicialmente o alto valor de permissividade era atribuído unicamente a sua estrutura atômica, porém estudos demonstraram que a microestrutura do material favorecia a CDG, o CCTO perde a sua simetria devido à descentralização do íon Ti^{4+} , desta maneira o eixo de coordenação 4 é perdido, no grupo espacial $\text{Im}3$, eliminando, portanto, a possibilidade de uma transição para uma estrutura ferroelétrica tetragonal (CARVALHO, 2013).

Segundo Schäfer e Wegener (2002), o alto valor de permissividade dielétrica para um metal pode ser explicado pelo fato de que em uma situação estática, ϵ_r , encontra-se relacionada à um campo elétrico externo (E_{ext}) e ao campo elétrico total (E_t). Em um material isotrópico, cujas propriedades são as mesmas independente da direção analisada, pode-se inferir que E_{ext} e E_t são paralelos e, portanto, podem ser definidos com base na Equação 12 (GIROTTO, 2002).

$$\epsilon_r = \frac{E_{\text{ext}}}{E_t} \quad (12)$$

Considerando que em um metal o campo elétrico estático não existe, o campo elétrico externo acaba por criar um campo elétrico induzido (E_{ind}), de valor similar ao campo externo, porém em direção oposta, desta maneira o campo elétrico total, E_t , cujo valor é calculado pela

soma de E_{ext} e E_{ind} aproxima-se de 0, com base na Equação 12 pode-se, portanto, verificar que, o valor de ϵ_r tende ao infinito. (SCHÄFER, 2002)

Adams e colaboradores (2002) reportaram a dependência do tamanho do grão e permissividade dielétrica do CCTO sintetizado via reação em estado sólido, por meio da análise de espectroscopia de impedância foi possível verificar que os grãos possuíam caráter semicondutor, ao passo que os contornos de grão atuavam como isolantes, desta maneira poderia ser comparado a um capacitor de placas paralelas. As regiões de contornos de grão apresentam maior resistividade quando comparadas com as regiões dos grãos (LÖHNERT, 2015).

Um grupo de pesquisadores avaliou ainda a influência da temperatura de sinterização no comportamento dielétrico do CCTO não-dopado sintetizado via reação em estado sólido por meio da análise de espectroscopia de impedância. O aumento da temperatura promoveu a formação da camada capacitiva do contorno de grão (modelo IBLC). (SCHMIDT, 2012). A permissividade dielétrica segundo o modelo IBLC, é inversamente proporcional ao tamanho do grão, fato que não foi confirmado nos dados experimentais de Adams (2002). Em monocristais a explicação do modelo de camadas capacitivas de barreira é altamente questionável, embora em estudos recentes defeitos estruturais são apontados como formadores de barreiras similar ao que ocorre no modelo IBLC (THOMAZINI, 2015).

As relaxações de Maxwell-Wagner e o material de utilizado na interface do eletrodo e da amostra, os contatos, também são apontados como possíveis fatores de contribuição para o aparecimento de uma CDG (FELIX, 2011). As variações encontradas na literatura com respeito à magnitude e origem do alto valor de sua permissividade são atribuídas, portanto a diferentes tipos de combinações entre as condições de processamento, contato entre a amostra e o eletrodo, frequência em que são efetuadas as medidas. (LI, 2009).

Em 2014 foram investigadas as propriedades dielétricas de um compósito composto de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ e CaTiO_3 dopado com Zr^{4+} sintetizado pelo método de síntese mistura de óxidos onde os autores concluíram que a origem da permissividade dielétrica gigante do composto era resultante de fatores extrínsecos. (THONGBAI, 2014).

O comportamento dielétrico do CCTO levanta diversos questionamentos, em 2014 a dopagem de CCTO com Sc (escândio) por meio da síntese de mistura de óxidos aumentou a permissividade dielétrica à medida que o tamanho médio do grão foi reduzido (MEEPORN,

2014). Este fato contradiz o modelo IBLC, onde segundo De Almeida (2014) afirmou que sendo a condutividade dos grãos suficientes é possível considerar a seguinte equação:

$$\varepsilon_r = \varepsilon_{cg} \frac{A}{t} \quad (13)$$

Onde, ε_r representa a permissividade relativa da amostra, ε_{cg} denota a permissividade do contorno do grão, A representa o tamanho médio do grão e t a espessura média do contorno de grão, estabelecendo, portanto, que a permissividade do material é diretamente proporcional ao tamanho médio do grão e inversamente proporcional à espessura do contorno de grão. O modelo compara o material como se este fosse formado por microcapacitores, onde os grãos desempenham o papel do dielétrico e os contornos representam as placas dos capacitores (DE ALMEIDA, 2014, DE ALMEIDA DIDRY, 2016)

A resposta elétrica dos materiais quando estes são submetidos a campos elétricos alternados fornece uma impedância complexa, portanto ao realizar a análise de espectroscopia de impedância é comum obter os dados da parte real e imaginária tanto da impedância (Z' e Z'') quanto da permissividade elétrica (ε_r' e ε_r''). O valor de perda dielétrica pode, portanto, ser calculado por meio da divisão de ε_r'' por ε_r' , desta maneira obtêm-se o valor da denominada tangente de perda.

3.3. Rotas de Síntese empregadas na síntese de Titanatos

As rotas de síntese de materiais cerâmicos podem ser divididas em métodos físicos e métodos químicos. Os reagentes empregados para os métodos químicos, geralmente, apresentam custos mais elevados, quando comparados àqueles utilizados para os métodos físicos além de geralmente não serem passíveis de aplicação em larga escala. Os métodos físicos por sua vez necessitam de etapas que visam aumentar a reatividade entre os reagentes precursores tais como moagem, secagem e desaglomeração (LIMA, 1998).

Por se tratar de uma cerâmica multifuncional que possui propriedades desejáveis para diferentes aplicações tecnológicas, o CCTO é um material sintetizado por meio de diferentes mecanismos de síntese. Dentre os métodos de síntese empregados é possível citar, o método dos precursores poliméricos (Pechini), Sol-Gel, Coprecipitação, síntese hidrotérmica por micro-ondas e o mecanismo de síntese mistura de óxidos. (SILVA, 2011)

O método dos precursores poliméricos, também conhecido por método de Pechini, é um método químico que consiste na formação de um polímero em que os íons dos elementos formadores do material de interesse encontram-se dispersos na rede polimérica. Este polímero

é então submetido a um tratamento térmico onde a matéria orgânica é removida por pirólise formando o material desejado. Dentre suas vantagens, podemos destacar a necessidade de temperaturas mais baixas para as etapas de calcinação e sinterização quando comparada a outras metodologias de síntese (NERES, 2012, PAIVA, 2014, FELIX 2016).

O método Sol-Gel é uma interessante ferramenta pois permite a preparação de diferentes estruturas conforme controla-se as propriedades da transformação sol-gel. Este método apresenta fácil controle de espessura e uma boa homogeneidade quando comparado a outras metodologias de síntese, muito utilizado na produção de filmes finos (MORAIS, 2002).

O método hidrotermal assistido por micro-ondas é conhecido por permitir a síntese de nanopartículas, segundo Magalhães e colaboradores (2017) o consumo de energia desta metodologia é relativamente menor que as demais, este fato encontra-se justificado devido a um aquecimento direto e uniforme dos precursores, que resulta em menores tempo e temperatura necessários para a obtenção do material final.

O método denominado Coprecipitação é uma técnica que tem se destacado na síntese de materiais cerâmicos por sua rapidez e controle do tamanho de partículas, além de sua simplicidade que consiste em uma reação química entre o precursor e um mineralizante, sob agitação e aquecimento (CRUZ, 2014).

A síntese pelo método físico de mistura de óxidos demanda de altas temperaturas quando comparado aos métodos químicos, fato que provavelmente encontra-se atribuído pelo tamanho de partícula o qual encontra-se diretamente relacionado com a área superficial facilitando a ocorrência da reação em temperaturas mais baixas. A mistura de óxidos é uma técnica onde uma reação entre os precursores ocorre por meio dos processos de moagem seguido de tratamento térmico. Neste método a reação ocorre por meio da difusão no estado sólido dos pós precursores por meio do fornecimento de calor. (LIMA, 1998, SHIRANE, 1952).

A reação de estado sólido apresenta como desvantagem a formação de fases secundárias possivelmente atribuída a falta da estequiometria do material a ser formado e possível presença de contaminantes durante a síntese o que dependendo da aplicação poderá interferir nas propriedades exibidas pelo material final. Dentre suas principais vantagens, a metodologia se destaca por sua simplicidade na execução, possibilidade de aplicação em larga escala e o baixo custo de sua matéria-prima quando comparada aos reagentes utilizados em alguns métodos químicos (DO CARMO, 2011, KHARE, 2016).

3.4. Dopagem de Titanatos

A modificação de materiais existentes para otimização de suas propriedades ou mesmo inserção, remoção e aprimoramento das características por ele exibidas é uma das ferramentas utilizadas para elucidar o comportamento dos materiais.

A dopagem é uma técnica amplamente difundida e utilizada na criação de novos materiais pois consiste na inserção de elementos não presentes na estrutura cristalina pura de um determinado material. Alguns autores denotam a dopagem como a inserção de impurezas em um determinado material (HIRAYAMA, 2015) visando promover mudanças em seu comportamento quando este é submetido à algum estímulo (químico, óptico, elétrico ou magnético). A inserção de dopantes em um material ocasiona, portanto, a criação de defeitos, os quais por sua vez são responsáveis pela modificação das propriedades dos materiais (LIND, 2016).

Pereira (2006) em seu trabalho sobre a dopagem de Titanato de Bário (BaTiO_3) com lantânio (La), destacou que a influência da dopagem nas propriedades elétricas do material pode ser relacionada com diferentes fatores, à saber, o tipo de íon dopante, raio iônico, concentração do dopante, temperatura de sinterização, taxa de aquecimento e resfriamento durante o tratamento térmico, processo de sinterização e atmosfera de sinterização, demonstrando portanto diferentes variáveis passíveis de serem controladas durante o processo de síntese da cerâmica. Em seu trabalho foi observado qualitativamente, que o aumento da concentração de lantânio diminuiu consideravelmente o tamanho médio de grão, como resultado do aumento da fração de grãos nanométricos. O aumento do teor de lantânio, de 0,0mol% para 0,6mol%, no titanato de bário, implicou em um aumento da ordem de 250%, no coeficiente de temperatura, passando de $27700\text{Wmm}/^\circ\text{C}$ para $94750\text{Wmm}/^\circ\text{C}$.

Zhang e colaboradores (2015) sintetizaram Dióxido de Titânio puro (TiO_2) e dopado com níquel (Ni- TiO_2), em seus estudos os autores sugeriram que a dopagem com níquel proporcionou efeitos de inibição da cristalização do material durante a etapa de calcinação, porém as propriedades eletroquímicas do material foram visivelmente melhoradas após o processo de dopagem visto que a capacidade de descarga do material puro após 50 ciclos foi de 132 mAh (miliampére-hora) e aumentou para 226mAh no material dopado com níquel.

Chiodelli (2004) e colaboradores investigaram as propriedades elétricas do CCTO não-dopado e dopado com Cobalto (Co), Níquel (Ni) e Ferro (Fe) substituindo o Titânio (Ti) no

sítio B. As medidas foram efetuadas na faixa de temperatura de 15-700K para cada uma das amostras sintetizadas. Em seu estudo foi proposto que o alto valor de sua capacitância não era atribuído à fatores intrínsecos e sim à microestrutura do material. O estudo propõe que a substituição de titânio por 5% de cobalto ocasionou um aumento de 50 vezes de sua permissividade dielétrica quando comparado ao CCTO não-dopado por meio do método de síntese de mistura de óxidos com temperaturas de síntese de 1320 K em atmosfera ambiente. Com base nos resultados exibidos pela técnica de espectroscopia de impedância e medidas de condutividade concluíram que a inserção do dopante proporcionou características interessantes para sua aplicação em componentes na indústria eletrônica, capacitores e varistores.

Utilizando o método dos precursores poliméricos, Pereira e colaboradores (2014) sintetizaram titanato de cálcio dopado com íons terras raras, onde para a fórmula prefixada de $\text{Ca}_{0.98} \text{Sr}_{0.01} \text{X}_{0.01} \text{TiO}_3$ foram substituídos o elementos presentes em X por Európio (Eu^{3+}), Samário (Sm^{3+}) e Praseodímio (Pr^{3+}), cada formulação foi então submetida à diferentes tratamentos térmicos visando obtenção de materiais com determinado grau de ordem e desordem para posterior caracterização óptica, o estudo revelou que a inserção dos dopantes influenciou diretamente no comportamento óptico das amostras quando submetido à análise de fotoluminescência, onde emissões fotoluminescentes ocorreram à temperatura ambiente nos materiais dopados, a temperatura de 500°C proporcionou emissões mais intensas. O íon praseodímio apresentou transferência de carga mais eficiente, resultando, portanto, em uma emissão fotoluminescente mais intensa quando comparada aos outros materiais dopados no estudo. Maitra (2017) caracterizou CCTO dopado com Cádmio (Cd) substituindo cálcio por cádmio variando de 0,01 a 0,005 mol, em seu estudo observa-se que a dopagem levou à uma diminuição da perda dielétrica do material sintetizado quando comparado ao material puro em uma considerável faixa de temperatura (50 – 300°C). Estudos sobre co-dopagem do CCTO com Zinco (Zn) e Manganês (Mn) demonstraram um aumento da gigante resposta dielétrica do material e redução significativa da perda dielétrica na região de média frequência à temperatura ambiente, a caracterização elétrica indicou que a co-dopagem com zinco e manganês melhorou as propriedades dielétricas e aumentou a resistência do limite de contorno de grão. Em seu trabalho os autores encontraram o coeficiente de não linearidade (α) de 2,5 para o material puro e variando de 3,5 a 4,3 para os materiais dopados (XU, 2017).

Com base nos estudos apresentados observa-se, portanto que a dopagem do CCTO se encontra presente no meio científico com o objetivo de modificar, inibir e/ou criar novas propriedades que os tornem possíveis candidatos para aplicações tecnológicas fato que é

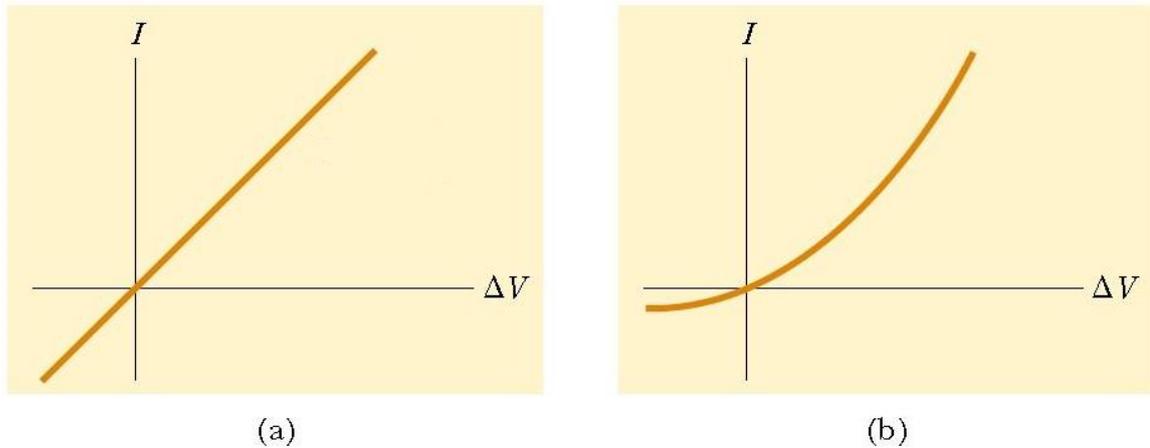
impulsionado por este material exibir um gigante valor de sua permissividade dielétrica. Desta maneira o presente trabalho propõe uma caracterização elétrica quando este é submetido a um processo de dupla dopagem com os elementos cobalto (Co) e cromo (Cr) visando sua aplicação em dispositivos eletrônicos ditos dispositivos não ôhmicos sejam estes capacitores, resistores e/ou varistores.

3.5. Dispositivos não-ôhmicos

Um campo elétrico (E) e uma corrente elétrica (i) são estabelecidos em um condutor, toda vez que através deste material se aplica uma diferença de potencial (ΔV). Em alguns materiais, se a diferença de potencial é constante, também será constante a corrente. Existindo, portanto, uma relação direta de proporcionalidade entre ΔV e I , representada pela 1ª Lei de Ohm que mais especificamente diz que: para muitos materiais, uma variação do potencial elétrico é acompanhada de uma variação proporcional da corrente elétrica através do condutor, a constante de proporcionalidade é a resistência elétrica (R), propriedade que depende de características geométricas e físicas do condutor (HALLIDAY, 2008).

A Lei de Ohm não é uma lei fundamental da natureza, mas uma relação empírica, inicialmente observada por George Simon Ohm (1787-1854), válida apenas para alguns materiais. Portanto, é possível inferir que dispositivos não-ôhmicos são aqueles que não seguem a Lei de Ohm. O comportamento não linear entre corrente-tensão para estes dispositivos depende das características físicas particulares do material que são feitos. Um exemplo são os diodos semicondutores, amplamente utilizados na eletrônica moderna, os quais apresentam baixa resistência elétrica para um sentido de corrente (ΔV positivo) e alta resistência, funcionando como isolantes, no sentido inverso (ΔV negativo), conforme ilustrado esquematicamente na Figura 4 (HALLIDAY, 2008).

Figura 4: a) Curva linear para $I \times \Delta V$ para um material ôhmico. b) Curva $I \times \Delta V$ para um diodo semiconductor que não obedece a lei de Ohm.

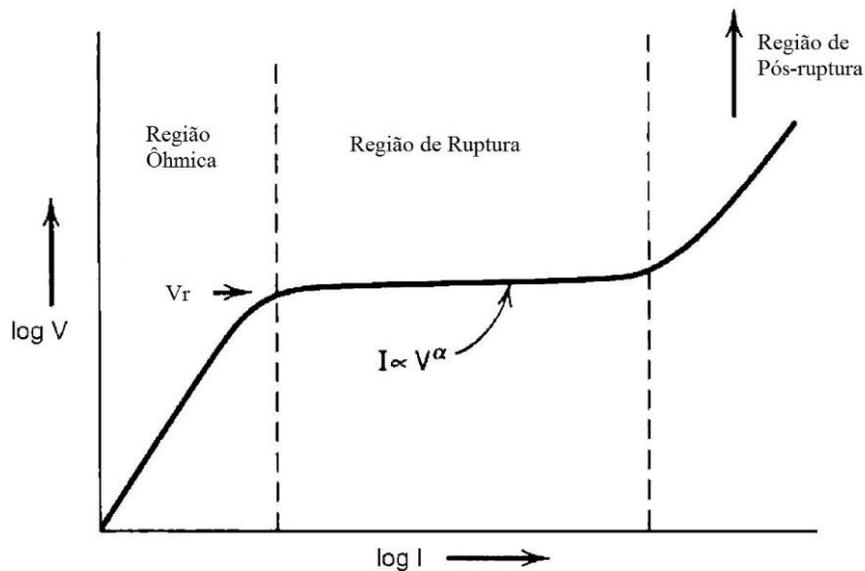


Fonte: HALLIDAY, 2008.

Em geral, dispositivos não-ôhmicos são feitos de materiais cerâmicos cujas propriedades elétricas dependem fortemente das interações que ocorrem nas interfaces dos contornos de grãos. Uma importante aplicação tecnológica de materiais cerâmicos não-ôhmicos são os varistores, também conhecidos como resistores dependentes da tensão – VDR – (sigla para *Voltage Dependent Resistor*). Os primeiros varistores policristalinos cerâmicos, feitos pela empresa americana Bell System, no começo dos anos 30, consistiam de uma matriz de SiC parcialmente sinterizada. Em 1969, entretanto Matsuoka anunciou a fabricação de varistores muito superiores em desempenho, baseados numa composição de óxido de zinco (ZnO) que são largamente utilizados até hoje (BUENO, 2008).

Conforme, pode ser visto na Figura 5 abaixo, os varistores apresentam três regiões típicas de funcionamento: ôhmica, região de ruptura e pós ruptura. Na região ôhmica observa-se um comportamento linear entre tensão e corrente. Entretanto, quando a tensão atinge o chamado valor de ruptura, a resistência elétrica apresentada diminui drasticamente, como pode-se observar pelo aumento do valor de corrente para uma mesma tensão. Depois dessa fase, o varistor volta a se comportar como um dispositivo ôhmico. Do ponto de vista físico, esta não-linearidade entre V-I na região de ruptura, é devida à existência de barreiras potenciais, na região dos contornos de grãos. Portanto, o a região de contorno de grãos do material que é feito o VDR, funciona como uma junção de um semiconductor com defeitos em uma concentração mais elevada (BUENO, 2008, FELIX, 2009).

Figura 5 a) Representação esquemática do comportamento tensão - corrente para um varistor.



Fonte: BUENO, 2008.

Portanto, os varistores apresentam alto grau de não-linearidade entre a tensão aplicada e a corrente desenvolvida, sendo utilizados como dispositivos retificadores para proteção de circuitos elétricos, componentes semicondutores e relés de contato. Instalados em circuitos elétricos em paralelo, quando submetidos a uma tensão abaixo do valor nominal, os varistores permitem passar apenas uma pequena corrente de fuga, pouco influenciando no funcionamento elétrico do sistema. Se por algum motivo, a tensão estabelecida entre as ligações do varistor for alta o suficiente, ele entra na região de ruptura, permitindo a passagem de alta corrente elétrica por ele, preservando assim os outros componentes do circuito. Finalmente, quando a diferença de potencial estabelecida fica menor que a tensão de ruptura, o dispositivo volta ao seu estado inicial de alta resistividade (BUENO, 2008, DORF, 2000, FELIX, 2009).

A não-linearidade $E \times J$ de cerâmicas não-ôhmicas encontra-se demonstrada pela equação empírica onde J a densidade de corrente ($A \cdot cm^{-2}$), k é uma constante relacionada com a microestrutura do material; E é o campo elétrico aplicado ($V \cdot cm^{-1}$).

$$J = kE^\alpha \quad (14)$$

3.6. Coeficiente de não linearidade

No estudo das propriedades não-ôhmicas do titanato de cobre e cálcio (CCTO) observa-se que estas são extremamente sensíveis às condições de síntese e presença de dopantes. Diversos estudos apresentam a caracterização não-ôhmica dos materiais os quais variam a condição de tratamento, concentração de dopante, fabricação de compósitos, entre outras modificações para elucidar o comportamento não-ôhmico do titanato de cobre e cálcio.

Ramirez e colaboradores (2008) sintetizaram compósitos cerâmicos de CCTO/CaTiO₃ em forno convencional e por micro-ondas para posterior comparação das propriedades não-ôhmicas. A sinterização por micro-ondas ocorreu por 30 minutos à 1050°C e proporcionou a obtenção de um material com coeficiente linear de 65 ao passo que a sinterização convencional com duração de 3 horas na temperatura de 1100°C obtendo o valor de 42 para o coeficiente de não linearidade.

Em 2011, Liu e colaboradores sintetizaram CCTO dopado com os íons de terras raras ítrio (Y), lantânio (La), európio (Eu) e gadolínio (Gd) por meio do mecanismo de síntese de mistura de óxidos para investigar o efeito da presença dos dopantes nas propriedades varistoras da cerâmica. Segundo os autores o valor do coeficiente de não linearidade encontra-se dentro da faixa de aplicação para varistores de baixa tensão (1,2 e 13), onde para o CCTO não-dopado foi encontrado o valor de α (coeficiente não linear) de 3,40 e para os materiais dopados 1,98 (Y), 1,67 (La), 2,56 (Eu) e 2,38 (Gd), notou-se ainda que a dopagem aumentou o potencial de barreira do CCTO não-dopado (0,71 kV/cm) para 6,41 quando este dopado com o európio (Eu), em seu estudo os autores concluíram que o modelo de barreira Schottky descreveu de maneira satisfatória as características de contorno de grão de todas as amostras.

Em 2012 Liu e colaboradores sintetizaram via método convencional de mistura de óxidos CCTO modificado com 1% em peso de óxidos contendo níquel (Ni), estanho (Sn), silício (Si) e alumínio (Al) respectivamente. As medidas de tensão-corrente em temperatura ambiente revelaram valores do coeficiente não linear de 3,66 (NiO), 3,77 (SnO₂), 2,75 (SiO₂), 3,74 (Al₂O₃) e 3,40 (puro).

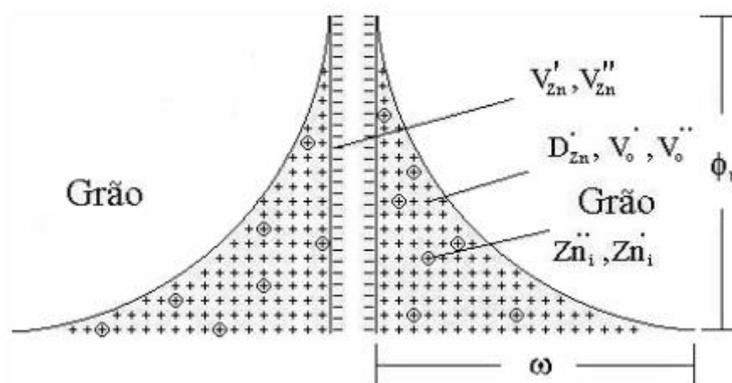
Em estudo sobre a dopagem do CCTO substituindo titânio (Ti) por telúrio (Te) Barman e colaboradores (2016) destacou as mudanças na estrutura e propriedades dielétricas do material, visto o aumento de até três vezes da permissividade dielétrica mantendo o valor de perda dielétrica. Em 2017, por meio do mecanismo de síntese de reação em estado sólido foram

elaboradas amostras de CCTO dopado com telúrio e sinterizados em diferentes temperaturas de sinterização com concentração de telúrio variando em 0,0, 0,1 e 0,2 mol de Te em substituição ao titânio, para as temperaturas de sinterização de 1000, 1050 e 1100°C o CCTO não-dopado apresentou coeficiente não linear de 2,7, 2,9 e 3,2 respectivamente, para amostras dopadas com 0,1 mol de Te o valor de alfa calculado variou em 13, 16 e 18 e por fim para 0,2 mol de Te os valores calculados do 12, 15 e 22, demonstrando portanto que a inserção do dopante influenciou significativamente no comportamento não ôhmico das amostras (BARMAN, 2017).

3.7. Barreira de Potencial

Em 1985, Gupta e colaboradores propuseram que a barreira potencial formada em uma região de contorno de grão (varistores a base de ZnO) seria do tipo Schottky, modelo este que considera uma densidade de cargas negativas no contorno de grão formadas por vacâncias de metal. Essas cargas por sua vez encontram-se compensadas por uma camada positivamente carregada, conforme ilustrado na Figura 6. Estas barreiras de potencial são formadas por meio da formação de defeitos, os quais são originados de diferentes fatores, a saber, presença de dopantes, variação da atmosfera durante a etapa de tratamento térmico, mudanças na síntese de um determinado material. O modelo propõe, portanto, a existência de cargas espacialmente localizadas. (FELIX, 2013, GUPTA, 1987).

Figura 6: Modelo de potencial de barreira proposto por Gupta para o ZnO.



Fonte: Gupta, 1987

3.8. Espectroscopia de Impedância

A espectroscopia de impedância ou IS, abreviado do inglês Impedance Spectroscopy, é uma técnica relativamente nova e muito poderosa de caracterização de propriedades elétricas de materiais, podendo ser utilizada para investigar a dinâmica elétrica de qualquer tipo de

material sólido ou líquido: iônico, semicondutor e até mesmo dielétricos. Na utilização da técnica, basicamente aplica-se uma tensão, de baixa intensidade, em uma amostra colocada entre dois eletrodos idênticos. O estímulo de tensão pode ser basicamente de 3 tipos: um degrau, um sinal randômico ou senoidal. O mais comum, entretanto, é aplicar uma tensão alternada senoidal de baixa intensidade. Então, mede-se a diferença de fase e amplitude, em outras palavras a parte imaginária e real da corrente resultante, utilizando-se as técnicas de Circuito Equivalente ou Transformada Rápida de Fourier (FFT) na análise dos resultados. Os equipamentos comerciais disponíveis no mercado, medem a impedância como função da frequência automaticamente na faixa de 1mHz a 1MHz (MACDONALD, 2005).

Na análise de um circuito alternado RC, a diferença de potencial (V), no domínio do tempo (t) e no domínio da frequência (ω), pode ser definida como (HALLIDAY, 2008):

$$V(t) = V_{m\acute{a}x} \text{sen}(\omega t) \quad (15)$$

Pela expansão em séries de Taylor, o potencial pode ser reescrito como:

$$V(\omega, t) = V_{m\acute{a}x} e^{i\omega t} \quad (16)$$

Aplicando-se a Lei de Ohm, portanto, a componente resistiva da corrente será:

$$I_R(\omega, t) = \frac{V(\omega, t)}{R} = \frac{V_{m\acute{a}x}}{R} e^{i\omega t} \quad (17)$$

A corrente capacitiva, definida como a derivada temporal da tensão é:

$$I_C(\omega, t) = C \frac{d(V_{m\acute{a}x} e^{i\omega t})}{dt} = i\omega C V_{m\acute{a}x} e^{i\omega t} = i\omega C V(\omega, t) \quad (18)$$

Onde, C é a capacitância.

Portanto, a corrente total, resultante da soma das componentes resistiva e capacitiva é:

$$I(\omega, t) = I_R(\omega, t) + I_C(\omega, t) = \frac{V(\omega, t)}{R} + i\omega C V(\omega, t) = \frac{V(\omega, t) + i\omega R C V(\omega, t)}{R} \quad (19)$$

A impedância (Z), pela aplicação da Lei de Ohm, é a razão entre a diferença de potencial e a corrente, portanto:

$$Z(\omega) = \frac{V(\omega, t)}{I(\omega, t)} = V(\omega, t) \times \frac{R}{V(\omega, t)(1 + i\omega RC)} = \frac{R}{(1 + i\omega RC)} \quad (20)$$

Onde, o fator $RC = \tau$, é a chamada constante de relaxação do sistema.

Substituindo-se τ na equação 19 e aplicando-se o conjugado complexo no numerador e denominador, tem-se que:

$$Z(\omega) = \frac{R}{(1 + i\omega\tau)} \times \frac{(1 - i\omega\tau)}{(1 - i\omega\tau)} = \frac{R - iR\omega\tau}{[1 + (\omega\tau)^2]} \quad (21)$$

Pode-se, então, separar a impedância nas suas partes real (Z') e imaginária (Z'') temos.

$$Z(\omega) = \frac{R}{[1 + (\omega\tau)^2]} - i \frac{(R\omega\tau)}{[1 + (\omega\tau)^2]} = Z' + iZ'' \quad (22)$$

Portanto:

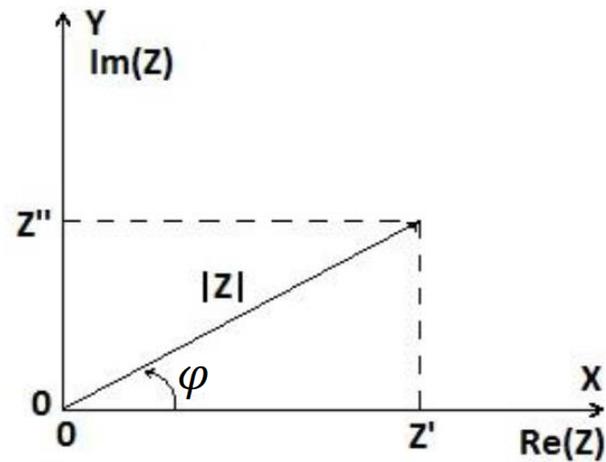
$$Z(\omega) = \frac{R}{[1 + (\omega\tau)^2]} - i \frac{(R\omega\tau)}{[1 + (\omega\tau)^2]} = Z'(\omega) + iZ''(\omega) \quad (23)$$

Como todo número complexo, a impedância pode ser representada em coordenadas polares pelo módulo, $|Z^*|$, e pela fase φ , ou em coordenadas cartesianas pela representação da parte real, $\text{Re}[Z^*] = Z'$, no eixo das abcissas e imaginária, $\text{Im}[Z^*] = Z''$, no eixo das coordenadas do plano complexo ou diagrama de Argan representado na Figura 6 (MACDONALD, 2005). Assim tem-se que:

$$Z' = |Z^*| \cos\varphi \quad e \quad Z'' = |Z^*| \sin\varphi \quad (24)$$

Sendo, $\varphi = \arctg\left(\frac{Z''}{Z'}\right)$ e $|Z^*| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2}$.

Figura 7: Diagrama de Argan para impedância.



Fonte: Macdonald, 2005.

A Tabela 1 apresenta os formalismos derivados da impedância elétrica, os quais são utilizados na análise dos dados experimentais representados pelo módulo elétrico (M), impedância (Z), admitância (Y) e permissividade (ϵ).

Tabela 1: Formalismos derivados da impedância para análise de dados experimentais.

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

Fonte: MACDONALD, 2005.

A espectroscopia de impedância é uma técnica de caracterização elétrica que possui um importante papel na caracterização do comportamento elétrico de uma amostra de material. A impedância de um determinado circuito é definida como a resistência à passagem de corrente elétrica pelos elementos de um circuito, a saber, fios, cabos e elementos. Por meio da análise de espectroscopia de impedância as contribuições de grão e contorno de grão podem ser avaliadas em um sistema (MALIK, 2014). Destaca-se por ser uma técnica não destrutiva e de precisão adequada de materiais como o CCTO, geralmente mede-se a corrente que passa pela amostra em uma tensão de corrente alternada e por meio destes dados, avalia-se a resposta elétrica do material (OLIVEIRA, 2015).

Em um circuito elétrico devemos compreender que a noção de resistência à passagem de corrente deve ser atribuída não somente aos resistores, isto por que em uma fonte de corrente alternada a presença de capacitores e indutores também oferecem resistência à corrente. Nos circuitos cuja corrente é contínua, atribuímos ao impedimento de passagem da corrente elétrica somente à resistência, porém em um circuito cuja corrente seja alternada outros efeitos devem ser considerados além da resistência elétrica (BARRETO, 2002, DHIRDE, 2010).

O tempo de relaxação (τ) é considerado tempo de resposta do material quando este é submetido a um campo elétrico (E), uma vez que em um material dielétrico real, a polarização não ocorre de maneira instantânea, a polarização apresenta um período de adaptação, um momento de dipolo para que haja resposta dos mecanismos (FREITAS, 2005; OLIVEIRA, 2015). A Figura 8 apresenta o gráfico de impedância padrão também conhecido por diagrama Nyquist com a presença de três semicírculos, os quais são atribuídos ao grão, contorno de grão e contribuição do eletrodo respectivamente.

Figura 8: Diagrama de impedância complexa.



Fonte: SALES, 2011.

Cabe salientar que o circuito elétrico equivalente utilizado para descrever um determinado comportamento elétrico pode ser construído de diferentes maneiras, podendo, desta maneira, existirem vários circuitos elétricos capazes de simular tal comportamento, e, portanto, não é possível assumir como modelo representativo da amostra (OLIVEIRA, 2012).

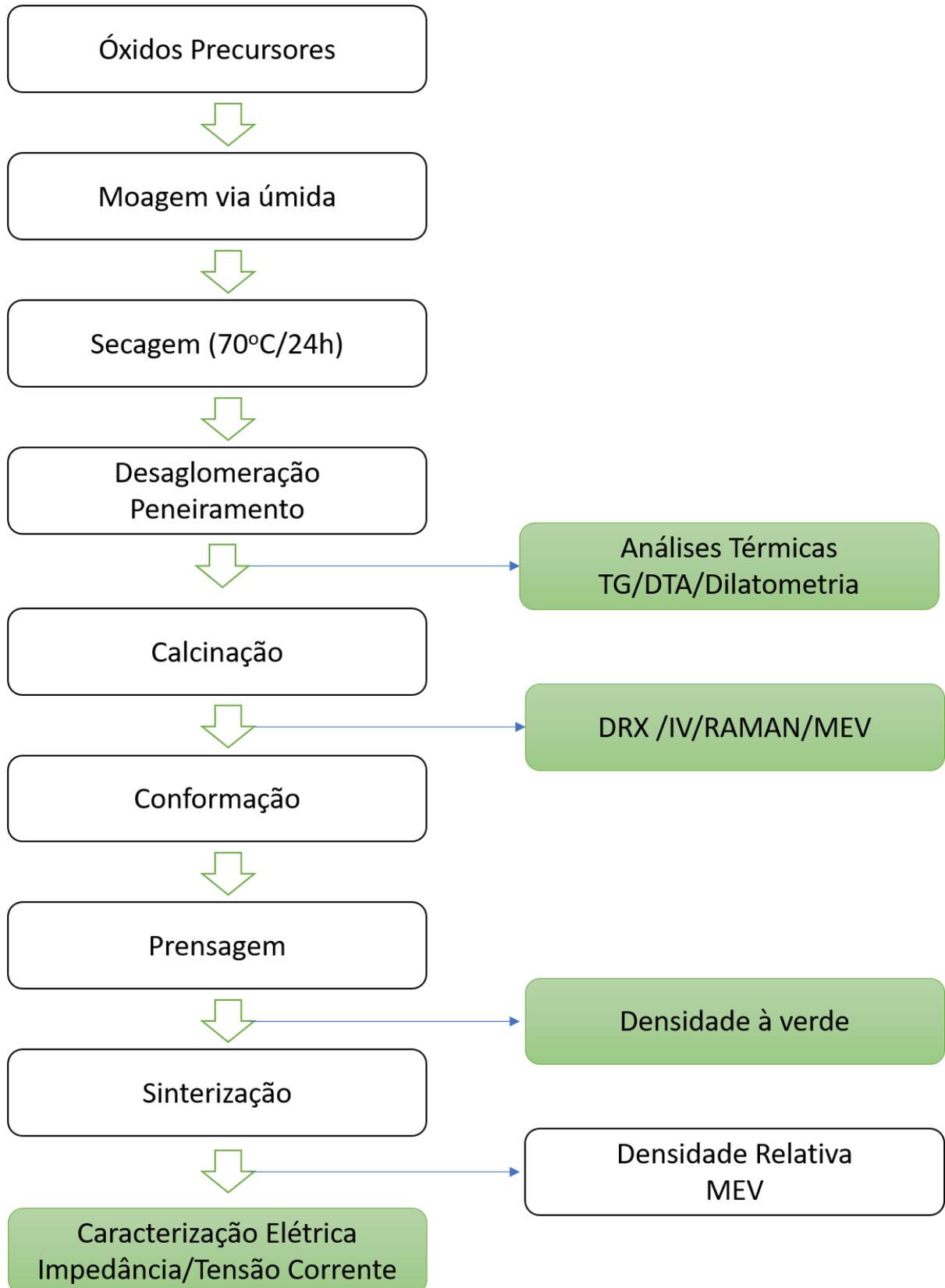
4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

4.1. Síntese pelo método de Mistura de óxidos

A metodologia de mistura de óxidos consiste em um método físico denominado método tradicional, esta metodologia consiste em uma mistura entre pós precursores (geralmente na forma de carbonatos, óxidos) que contenham os elementos de interesse para a formação do material de interesse. Desta maneira o método propicia difusão na amostra e remoção de “impurezas” ao submetê-la à elevadas temperaturas. A síntese seguiu o protocolo conforme descrito por Saska Júnior (2013) com modificações.

A Figura 9, ilustra de maneira simplificada as etapas envolvidas no processo obtenção dos pós cerâmicos e caracterização do material obtido.

Figura 9: Etapas do processo de Mistura de Óxidos.



Fonte: Dados da autora.

Inicialmente, com base na estequiometria do material, $\text{Ca}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cu}_3(\text{Ti}_{1-y}\text{Cr}_y)_4\text{O}_{12}$, foram definidos os pós precursores contendo os elementos de interesse cálcio, cobalto, titânio, cobalto e cromo. A Tabela 2 apresenta o nome, fórmula química e pureza de cada um dos reagentes utilizados para a síntese das amostras co-dopados.

Tabela 2: Dados dos reagentes utilizados.

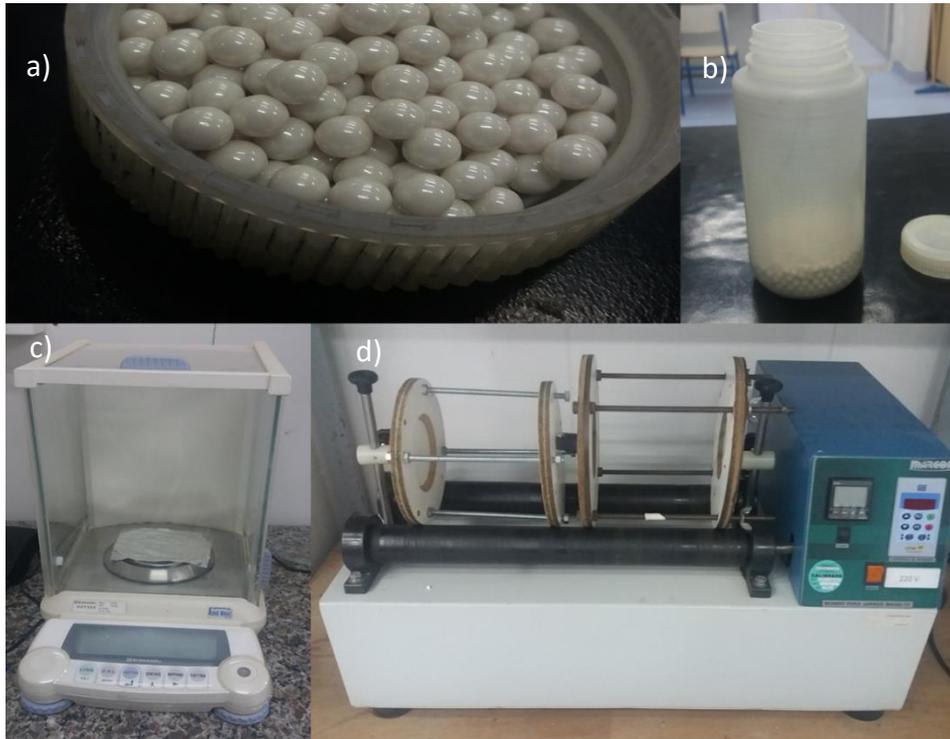
Nome	Fórmula Química	Pureza (%)
Carbonato de Cálcio	CaCO_3	99
Óxido de Titânio	TiO_2	99
Óxido de Cobre	CuO	99
Óxido de Cobalto	Co_2O_3	70
Óxido de Cromo	Cr_2O_3	99
Álcool Isopropílico	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	-

Fonte: Dados da autora.

Primeiramente foram preparados pós de $\text{Ca}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ onde o valor de x foi determinado com base no maior percentual de densificação exibido por cerâmicas contendo Cobalto, para esta finalidade foram avaliados valores de x variando em 0,000, 0,025, 0,050, 0,075 e 0,0100 mols em substituição ao Cálcio no sítio A denominados X1, X2, X3 e X4 respectivamente. Após a pesagem dos reagentes em balança analítica de alta precisão, estes foram acondicionados no recipiente de polipropileno do moinho de bolas com esferas de zircônia estabilizadas com ítria.

A moagem ocorreu por um período de 24 horas com velocidade de 170 rpm (rotações por minuto) onde por compressão e cisalhamento provavelmente o tamanho de partículas é reduzido o que por consequência pode promover um aumento da área superficial, facilitando, portanto, o processo de difusão no material (Figura 10). A moagem ocorreu por via úmida, utilizando para este fim álcool isopropílico. Na etapa de moagem ocorre a homogeneização da mistura de pós precursores.

Figura 10: Esferas de zircônia (a), recipiente de polipropileno (b), balança analítica de alta precisão (c) e moinho de bolas (d) utilizados na etapa de síntese da metodologia de mistura de óxidos.



Após a moagem a mistura de pós foi submetida ao processo de secagem em estufa à 70°C por 24 horas. Com o fim da etapa de secagem, os pós foram desaglomerados utilizando almofariz e pistilo de ágata, e por fim, peneirados em peneira de gramatura 100 mesh (número de aberturas por polegada linear). Os pós obtidos foram caracterizados por análise termogravimétrica e submetidos ao processo de calcinação.

Os pós calcinados foram conformados em formato de pastilhas, as pastilhas de CCTO dopadas com cobalto foram analisadas com base no percentual de densificação obtido pelo método baseado no princípio de Arquimedes.

Elegeu-se a melhor concentração de cobalto que possibilitou maior percentual de densificação e com base nesses dados foram efetuadas novas sínteses substituindo titânio por cromo no sítio B. Com base na fórmula química $\text{Ca}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cu}_3(\text{Ti}_{1-y}\text{Cr}_y)_4\text{O}_{12}$, o valor de x foi fixado e os valores de y variaram em 0,025, 0,050, 0,075 e 0,100 mol de cromo, A1, A2, A3 e A4 respectivamente. As etapas descritas acima para a síntese foram repetidas para cada uma das concentrações pré-definidas afim de comparar os dados obtidos foi efetuada a síntese do material não dopado representada pelo código A0.

Foram efetuadas análises termogravimétricas e de dilatométrica para mistura de precursores resultante após o processo de secagem das amostras duplamente dopadas. Os pós foram calcinados em forno de alta temperatura utilizando cadinhos de alumina como recipiente para pequenas quantidades de material. Cada amostra após a etapa de calcinação foi submetida às análises de difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia Raman e espectroscopia de absorção na região do visível.

Utilizando um molde de pastilha, o material calcinado foi conformado por prensagem uniaxial. Com o intuito de conferir maior resistência mecânica e densificação do material foi efetuada uma prensagem isostática utilizando etanol como o líquido responsável pela distribuição de pressão por toda a superfície da pastilha. A prensa hidráulica foi utilizada para a aplicação 30 toneladas de pressão nas pastilhas previamente acondicionadas dentro de dedeiras de látex e submetidas à uma bomba à vácuo para retirada do ar (vedadas com auxílio de barbante) dentro de um molde próprio para a prensagem isostática

As pastilhas foram analisadas para determinação de sua densidade relativa e por fim caracterizadas eletricamente por meio das medidas de tensão corrente e espectroscopia de impedância.

4.2. Caracterização das amostras

4.2.1. Densidade à verde e Sinterizada

As medidas de densidade à verde, ou seja, densidade geométrica do corpo cerâmico antes de ser submetido ao processo de sinterização e densidade das pastilhas após o tratamento térmico foram obtidas por meio da aplicação da seguinte fórmula:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (25)$$

Onde:

ρ , representa o valor da densidade à verde (g/cm^3),

m , representa a massa da pastilha (g),

V , representa o volume da pastilha (cm^3),

O volume da pastilha, V , pode ser calculado com base no volume do cilindro, seguindo a Equação 26, com base na Figura 11:

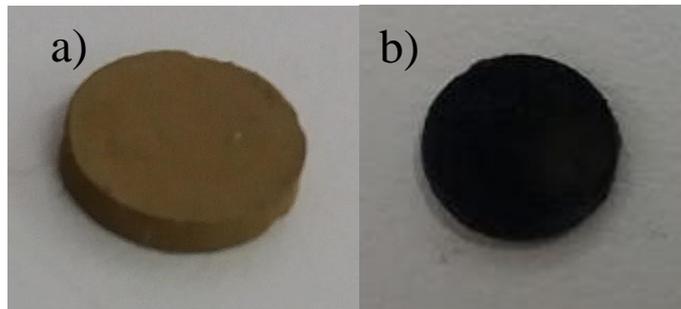
$$V = \frac{\pi D^2}{4} \cdot L \quad (26)$$

Onde:

D, representa o valor do diâmetro da pastilha (cm)

L, representa o valor da espessura da pastilha (cm).

Figura 11: Pastilha conformada após a prensagem isostática (a) e pastilha sinterizada (b).



Fonte: Dados da autora.

4.2.2. Densidade Relativa

As pastilhas sinterizadas foram lixadas, pesadas (m_{seca}) e colocadas em imersão em água destilada por 24 horas. Após o período de imersão as pastilhas foram novamente pesadas ($m_{úmida}$) e com o auxílio do equipamento de determinação de densidade pelo Princípio de Arquimedes foram coletados os dados para posterior cálculo da densidade relativa para cada pastilha inicialmente dopada com Cobalto.

A densidade aparente, $\rho_{aparente}$, foi obtida por meio da aplicação da Equação 27.

$$\rho_{aparente} = \frac{m_{seca} \cdot \rho_{água}}{m_{úmida} - m_{imersa}} \quad (27)$$

Onde:

$\rho_{aparente}$, representa o valor da densidade aparente (g/cm^3),

m_{seca} , representa o valor da massa da pastilha seca após o lixamento (g/cm^3),

$m_{úmida}$, representa o valor da massa da pastilha úmida (g/cm^3),

m_{imersa} , representa o valor da massa da pastilha imersa (g/cm^3),

$\rho_{água}$, representa o valor da densidade da água relativa à temperatura em que as medidas da massa imersa foram efetuadas (g/cm^3),

De posse resultados obtidos para a densidade aparente, calculou-se a densidade relativa para cada amostra, com base na Equação 28:

$$\rho_{relativa} = \left(\frac{\rho_{aparente}}{\rho_{teórica}} \right) \cdot 100 \quad (28)$$

Onde:

$\rho_{relativa}$, representa o valor da densidade relativa entre o dopado e o não-dopado (g/cm^3),

$\rho_{aparente}$, representa o valor da densidade aparente (g/cm^3),

$\rho_{teórica}$, representa o valor da densidade teórica do CCTO (g/cm^3).

4.2.3. Análise Térmica Diferencial (DTA) e Análise Termogravimétrica (TGA)

Análises térmicas consistem em um conjunto de técnicas por meio das quais uma propriedade física de um determinado material é medida em função da temperatura, enquanto este é submetido a uma programação de temperatura controlada (IONASHIRO, 1980).

A Análise Térmica Diferencial (DTA) consiste em um monitoramento das variações de temperatura da amostra com base em uma amostra de referência, amostra padrão. Desta maneira, todas as vezes em que a temperatura da amostra se mostrar diferente da temperatura do padrão é possível visualizar se a amostra ao ser submetida às variações de temperatura está sofrendo uma reação endotérmica ou exotérmica. A Análise Termogravimétrica (TG) representa uma análise térmica na qual a massa de um determinado material é medida em função da temperatura, enquanto este material é submetido a uma programação controlada de temperatura (DENARI, 2013, IONASHIRO, 1980).

Essas análises são feitas simultaneamente no mesmo equipamento e foram realizadas com o objetivo de determinar a temperatura ideal para realizar o processo de calcinação dos pós precursores moídos e desaglomerado. Para a análise foram separados em eppendorfs a mistura de pós precursores a etapa de peneiração.

As medidas de DTA/TG foram realizadas no analisador térmico simultâneo NETZSCH, STA 449 F3. As medidas foram feitas à uma taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{minuto}$ utilizando atmosfera de ar sintético e aquecendo de 50°C até 1250°C .

4.2.4. Dilatometria

A análise dilatométrica consiste em um monitoramento da expansão ou compressão do material em um único eixo com base na variação de temperatura à qual a amostra é submetida.

Esta técnica é uma importante ferramenta utilizada no processo de determinação da temperatura de sinterização (RIBEIRO, 2000).

A técnica de dilatométrica ocorre por contato entre uma haste refratária e a amostra exercendo sobre a mesma uma leve pressão, à medida que amostra é submetida a um processo controlado de aquecimento as variações lineares da amostra são monitoradas. A técnica, portanto, requer cuidados na preparação dos corpos de prova e manuseio do paquímetro para obtenção das medidas iniciais (MONTEDOIA, 2007).

Para a execução faz-se necessário a confecção de cilindros com altura de aproximadamente 10 mm do material obtido após a etapa de peneiração. Esses cilindros após a prensagem uniaxial foram submetidos ao processo de prensagem isostática (descrito anteriormente) para posterior análise no equipamento.

As medidas de dilatométrica foram realizadas no dilatômetro NETZSCH (DIL 402-C). As medidas foram feitas à uma taxa de aquecimento 5 °C/minuto aquecendo de 40°C até 1150°C.

4.2.5. Difração de Raios X (DRX)

A difração de raios X é uma técnica de caracterização de materiais utilizada para a determinação da estrutura cristalina. De maneira simplificada a técnica consiste em incidir um feixe de raios X sobre a rede cristalina do material a ser estudado, esse feixe encontra-se associado a um ângulo θ , o feixe incidente é difratado e traduzido pelo detector em picos de difração. A largura, posição e intensidade dos picos, conhecidos como picos de Bragg, permitem identificar e quantificar as fases cristalinas (Refinamento de Rietveld), bem como a determinação do parâmetro de rede. Os raios X são obtidos por meio da desaceleração rápida de uma partícula de alta energia cinética (BLEICHER, 2000).

Segundo a Lei de Bragg, temos:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}\theta \quad (29)$$

Onde, n denota número inteiro de comprimento de onda, λ apresenta o valor do comprimento de onda da radiação incidente (radiação emitida pelo tubo de cobre), d_{hkl} , é a distância interplanar e θ está associado ao ângulo de Bragg (metade do valor entre o ângulo incidente e o ângulo refletido (ALBERS, 2002).

As medidas de difração de raios X foram realizadas nos pós calcinados à 850° C nas concentrações das amostras duplamente dopadas em um difratômetro RIGAKU, modelo SmartLab, com radiação de tubo de Cu-K α (0,15406 nm) A análise foi efetuada em temperatura

ambiente com 2θ variando de 10 à 90°, passo de 0,02° e tempo de aquisição de 0,3s. Os difratogramas foram utilizados no processo de identificação das fases utilizando para isso o software para análise de dados de difração de raios X Search Match.

4.2.6. Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho (FT-IV)

A FT-IV é uma técnica rápida e interessante na caracterização de materiais por facilitar a identificação de grupos funcionais presentes em moléculas ou íons, porém não é autossuficiente para o processo de determinação da estrutura dos materiais, portanto a análise de FT-IV é utilizada como técnica complementar em conjunto com as técnicas de Difração de Raios X e Espectroscopia Raman. A absorção no Infravermelho ocorre somente se houver mudança no momento dipolo durante a vibração (espectroscopia vibracional), desta maneira ligações covalentes pouco polares ou apolares têm vibrações relativamente fracas quando comparadas à técnica Raman (HAACK, 2010).

Para a análise de espectroscopia primeiramente o material é conformado na forma de pastilha com a adição de brometo de potássio (KBr), essa técnica é bastante sensível à presença de umidade, portanto é necessário que o reagente brometo de potássio seja acondicionado em estufa e posteriormente em um dessecador até o seu uso.

Uma pequena alíquota do material é misturada ao KBr com auxílio de almofariz e pistilo de ágata, essa mistura é então conformada em uma pastilha e submetida à análise. Vale ressaltar que o KBr é utilizado por possuir comportamento óptico inativo na região do infravermelho.

As medidas de Espectroscopia na região do infravermelho foram realizadas no espectrômetro de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier, Rayleigh, WQF-510A. Para a análise foram utilizados os pós duplamente dopados calcinados à 850°C por 2 horas. Os espectros foram realizados na região entre 450 e 4000 cm^{-1} .

4.2.7. Espectroscopia Raman

A Espectroscopia Raman baseia-se no espalhamento inelástico de uma fonte monocromática. A espectroscopia Raman é uma técnica baseada na energia vibracional e, portanto, apresenta maior riqueza de detalhes frente aos níveis de energia eletrônico. O experimento possui vantagem de ser uma técnica não destrutiva. (FARIA, 1997). De maneira sucinta podemos definir que a radiação espalhada possui energia diferente energia da radiação incidente (espalhamento Stokes), a diferença de energia corresponde à diferença de energia entre dois níveis vibracionais da molécula. (FREDERICCI, 2016)

As medidas de Espectroscopia Raman foram realizadas para os pós calcinados à 850°C em cada uma das concentrações A1, A2, A3 e A4 com o auxílio de um espectrômetro Raman (HORIBA IHR 320) com comprimento de onda de 320 nm acoplado a um microscópio (OLYMPUS BX41). Para obtenção dos espectros foram efetuadas 15 varreduras no intervalo de 100 cm⁻¹ a 800 cm⁻¹ com tempo de aquisição de 30 s.

Os pós calcinados foram dispostos em uma lâmina de microscópio e prensados com o auxílio de uma lamínula. Após a prensagem com o auxílio do microscópio óptico as amostras foram focadas e levadas à análise conforme os parâmetros de medida descritos anteriormente. Cada comportamento foi então analisado e comparado com os dados disponíveis na literatura para posterior discussão acerca dos resultados.

4.2.8. Microscopia Eletrônica De Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura utiliza um feixe de elétrons no lugar dos fótons utilizados em um microscópio óptico convencional, esse feixe possui um pequeno diâmetro e é responsável por varrer a topografia da amostra. Microscópios eletrônicos de varreduras são ferramentas interessantes no processo de caracterização microestrutural de materiais visto sua alta resolução para tamanhos de partícula nanométricos (DEDAVID, 2007, NAGATANI, 1987).

As micrografias foram obtidas por análise de pós calcinados à 850° C e pastilhas sinterizadas à 1000°C, 1050°C e 1100°C para cada uma das concentrações de cromo em A1, A2, A3 e A4. As análises foram feitas em microscópio eletrônico de varredura modelo Vega 3, TESCAN. Para obtenção das micrografias dos pós, inicialmente, visando a desaglomeração das partículas, foram colocadas em béqueres contendo acetona uma pequena alíquota de cada amostra, essa mistura foi levada à um banho ultrassom e submetida à agitação por cerca de 2 minutos, uma gota da solução foi então vertida sob uma placa metálica aquecida para completa evaporação da acetona. Após o preparo as amostras foram levadas ao microscópio para posterior visualização da morfologia do pó.

As pastilhas sinterizadas sofreram processo de lixamento com lixas 220, 400, 600, 1000, 1200, 2500, após o lixamento as pastilhas foram polidas com pasta de diamante 0,25µm por 45 minutos. Os corpos sinterizados foram submetidos à um banho ultrassom com acetona por 15 minutos para limpeza de possíveis partículas presentes no lixamento e polimento. Para melhor visualização dos contornos de grão as pastilhas foram atacadas termicamente à uma temperatura de 50°C abaixo da temperatura de sinterização utilizada por 25 minutos e retiradas até que o

resfriamento ocorresse em temperatura ambiente. As pastilhas foram novamente submetidas ao banho de ultrassom com acetona por 15 minutos e levadas para análise no microscópio.

4.2.9. Medidas de Tensão Corrente

As medidas de tensão corrente são uma ferramenta utilizada no processo de caracterização do comportamento elétrico de materiais cerâmicos. Com base nas dimensões do material, é possível realizar uma medida direta da resistividade elétrica por meio do monitoramento da diferença de potencial e da corrente elétrica aplicada à uma determinada amostra sob a ação de um campo elétrico contínuo (DC) (GIROTTO, 2002).

As medidas de tensão corrente foram executadas com o auxílio de uma fonte de tensão acoplada à um porta-amostra e à um computador, onde por meio de um software foram definidas tensões variando de 0 até 1100 V para visualização do rompimento em 20mA.

Para a realização das medidas, pastilhas de cada uma das amostras sinterizadas em diferentes temperaturas foram submetidas ao processo de lixamento, visando uma espessura de cerca de 1 mm. Após o lixamento as amostras foram cobertas com uma camada fina de tinta de prata em cada uma de suas faces para posteriores medidas em temperatura ambiente.

As medidas de tensão corrente foram realizadas utilizando uma fonte de tensão KEITHLEY, modelo 2410-C. Para obtenção dos gráficos foram efetuadas leituras à temperatura ambiente (28°C), 60, 90, 120 e 150°C.

O coeficiente de não linearidade (α) representa o quanto o material se afasta da resposta ôhmica quando estimulado eletricamente, quando o sistema se comporta de maneira ôhmica, α , se aproxima de 1e foi obtido por meio da aplicação da Equação 30. O campo elétrico de ruptura (E_r) foi obtido por convenção em curvas de tensão corrente para os valores de E correspondentes 0,001 A.cm⁻², esse valor corresponde a tensão necessária para que o material comece a conduzir a corrente elétrica. A tensão exibida por barreira (V_b) representa a tensão necessária para que haja condução no contorno de grão e foi definida com base no valor obtido para E_r , $d_{médio}$ (tamanho médio de grãos) e l (espessura da pastilha, distância entre os eletrodos). Segundo Vasconcelos (2003), a corrente de fuga é um importante parâmetro de determinação da confiabilidade para aplicação de um material em dispositivos eletrônicos de memória, para a determinação foi aplicada a Equação 5, na qual observa-se que o valor de corrente de fuga corresponde a corrente em que a densidade de corrente (J) corresponde à 80% do campo elétrico de ruptura (E_r). A corrente de fuga representa um problema em dispositivos eletrônicos visto que há uma perda de corrente, desta maneira valores baixos de i_{fuga} são responsáveis por maior eficiência do dispositivo (VALGAS, 2007).

$$\alpha = \frac{\ln(i_2) - \ln(i_1)}{\ln(V_2) - \ln(V_1)} \quad (30)$$

$$E_r \rightarrow J = 0,001 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2} \quad (31)$$

$$V_b = \frac{E_r * d_{\text{m\u00e9dio}}}{l} \quad (32)$$

$$i_{\text{fuga}} = \frac{J \text{ (em 80\% de } E_r)}{\text{A\u00e1rea do eletrodo}} \quad (33)$$

Os dados coletados foram utilizados para a constru\u00e7\u00e3o de gr\u00e1ficos para an\u00e1lise do comportamento el\u00e9trico das amostras duplamente dopadas.

4.2.10. Espectroscopia de Imped\u00e2ncia

A espectroscopia de imped\u00e2ncia complexa representa uma t\u00e9cnica para o estudo de materiais policristalinos onde as contribui\u00e7\u00f5es do contorno de gr\u00e3o e gr\u00e3o podem ser separadas por meio de uma refer\u00eancia \u00e0 um circuito equivalente. De maneira simplificada a imped\u00e2ncia complexa de um sistema (Z) representa a resist\u00eancia do sistema \u00e0 passagem de corrente alternada (BAUERLE, 1969, HODGE, 1976).

O sistema utilizado para a realiza\u00e7\u00e3o das medidas de espectroscopia de imped\u00e2ncia, consistiu em um porta-amostra de alum\u00ednio e nylon onde os contatos entre o analisador de imped\u00e2ncia e a amostra foram feitos atrav\u00e9s da superf\u00edcie de alum\u00ednio. Para facilitar o contato entre os eletrodos de prata e o porta-amostra uma mola foi adicionada ao sistema. O porta-amostra foi acoplado a um controlador por meio de uma resist\u00eancia de ferro de solda e um termopar para aquecimento e controle da temperatura, respectivamente.

O porta-amostra foi ligado ao analisador de imped\u00e2ncia para leituras em baixa frequ\u00eancia no intervalo compreendido entre 1 e 10^5 Hz que conectado \u00e0 um computador, por meio de um software, coleta os dados durante a aplica\u00e7\u00e3o de uma tens\u00e3o alternada e converte em um arquivo de formato txt.

O preparo das amostras para an\u00e1lise de espectroscopia de imped\u00e2ncia seguiu as etapas descritas para an\u00e1lises de tens\u00e3o corrente. As medidas foram efetuadas em baixa frequ\u00eancia devido ao fato das amostras somente apresentarem resposta nesta faixa de frequ\u00eancia.

As medidas de Espectroscopia de imped\u00e2ncia foram realizadas no analisador de Imped\u00e2ncia (HIOKI), 3522-50 LCR. Para obten\u00e7\u00e3o dos espectros foram efetuadas leituras \u00e0 temperatura ambiente (28\u00b0C), 60, 90, 120 e 150\u00b0C.

Para a definição da tensão a ser aplicada, definiu-se por 0,5 V, visto que as amostras apresentavam comportamento ôhmico para esta aplicação de tensão.

4.3. Modelagem de Circuitos Elétricos

A espectroscopia de impedância permite a associação entre o comportamento elétrico de um determinado material e uma associação de componentes eletrônicos (Resistores, Capacitores e Indutores), sendo estes acomodados em um circuito em série ou paralelo. Essa técnica é uma importante ferramenta no processo de caracterização elétrica na área de materiais, visto que por meio dela podemos diferenciar as contribuições do grão e contorno de grão em um material sólido. Para a simulação do comportamento elétrico são utilizados softwares que simulam associações de componentes eletrônicos com base nos resultados fornecidos pela análise de espectroscopia de impedância.

Neste trabalho, com o auxílio do software NOVA 2.1.1, Metrohm Lab Instruments, foram construídos circuitos equivalentes que apresentaram comportamento similar aos dados experimentais obtidos. Segundo informações fornecidas pelo suporte técnico do software NOVA 2.1.1, o Elemento de Fase Constante (CPE) tem sua unidade expressa em $\text{Mho}\cdot\text{s}^N$ ou $\text{O}\cdot\text{s}^N$, unidade da admitância (Y_0).

O elemento CPE é utilizado por considerar que os materiais não se comportam como sistemas ideais, na prática não é observado um comportamento dielétrico ideal, portanto por meio de uma análise dimensional das unidades de capacitância em admitância, temos:

$$\text{Unidade de Capacitância: Farad} = (\text{s}^4 \text{ A}^2 / \text{m}^2 \text{ Kg})$$

$$\text{Unidade de Admitância: Mho}\cdot\text{s}^N = (\text{s}^3 \text{ A}^2 / \text{m}^2 \text{ Kg}) \cdot \text{s}^N$$

Conforme podemos observar, as unidades de capacitância e admitância são bastante similares, visto que Mho representa o Ohm invertido, ou Siemens (S), muito utilizado na eletrônica. Ao compararmos as unidades é possível notar que a única diferença encontra-se na variável s em função de N .

Com base no comportamento do material ao substituirmos o valor de N é possível fazer as seguintes considerações:

$N=1$, quando o sistema se comporta como um capacitor ideal;

$N = 0,5$, impedância de Warburg, utilizada principalmente em espectroscopia de impedância eletroquímica;

$N = -1$, comportamento indutivo ideal;

$N = 0$, comportamento de um resistor ôhmico

Ao calcularmos a impedância do elemento de fase constante (Z_Q) temos, portanto, com base na Figura 12.

Figura 12: Fórmula para o cálculo da impedância do elemento de fase (Z_Q) e análise dimensional das unidades utilizadas.

$$Z_Q = \frac{1}{Y_0 \cdot (j\omega)^n}$$

$$Z_Q = \frac{1}{\frac{s^3 A^2}{m^2 Kg} s^n \cdot \left(\frac{1}{s^n}\right)}$$

Fonte: Suporte Técnico para o software Nova 2.1.1 (Metrohm®)

De acordo com o suporte técnico do software é possível ainda utilizando uma ferramenta presente no software NOVA 2.1.1 substituir um CPE por uma “pseudocapacitância” em Farad, para posteriores análises, porém para que esta ferramenta esteja disponível é necessário que este elemento esteja em paralelo com um resistor.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

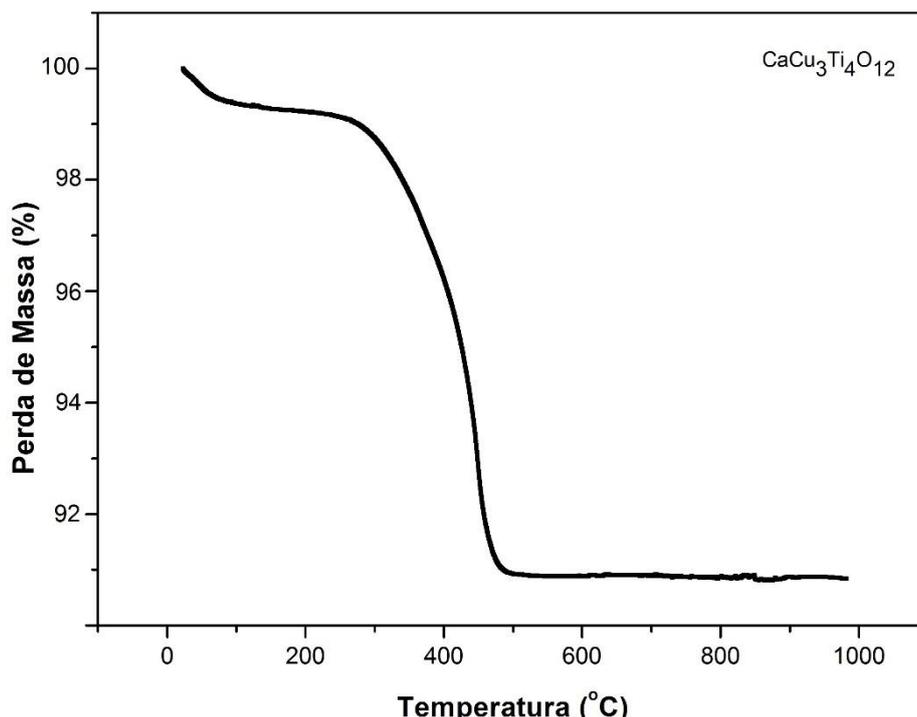
Neste capítulo encontram-se os resultados obtidos por meio da síntese das amostras obtidas pelo método tradicional de mistura de óxidos para o CCTO não-dopado, dopado com cobalto e co-dopado com cobalto e cromo sinterizados em atmosfera ambiente em diferentes temperaturas.

5.1. 1ª Etapa - Definição da concentração de Cobalto

5.1.1. Análises Termogravimétricas (DTA/TG/DTG)

Após a síntese dos pós de CCTO não-dopado e dopados com cobalto foram retiradas alíquotas dos pós após a etapa de secagem em estufa para a execução das análises termogravimétricas, TG, para determinar as possíveis perdas de massa.

Figura 13: Curva de TG da mistura de reagentes precursores para a síntese de CCTO não-dopado.



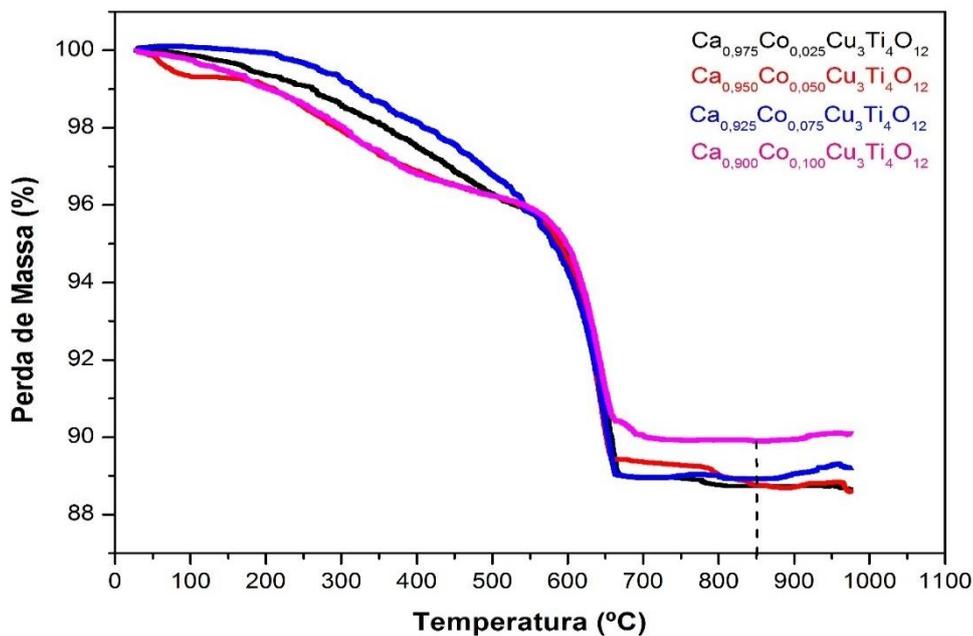
Fonte: Dados da autora.

A Figura 13 apresenta a curva de termogravimetria da mistura dos pós precursores óxidos (CaCO₃, CuO e TiO₂), observa-se 3 etapas distintas no processo de decomposição térmica dos precursores óxidos:

- 1ª Etapa: Entre 50°C e 300°C aproximadamente perda de aproximadamente 1% de massa atribuído à remoção de umidade, seja esta proveniente do meio ou mesmo resquícios da moagem por via úmida.
- 2ª Etapa: Entre 300°C e 500°C atribui-se à decomposição do CaCO_3 (carbonato de cálcio) e o início da formação de um composto termoestável que pode estar associado ao início da cristalização da estrutura do CCTO.
- 3ª Etapa: a partir de 500°C observa-se a estabilização da perda de massa o que sugere a formação da solução sólida da estrutura cristalina pertencente ao CCTO.

De forma análoga os pós precursores de CCTO:Co (CaCO_3 , CuO , TiO_2 e Co_2O_3) foram submetidos à análise termogravimétrica para definição da temperatura de estabilização da perda de massa dos pós precursores. A Figura 14 apresenta as curvas de TG para amostras de $\text{Ca}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ com valores de x variando em 0,025, 0,050, 0,075 e 0,100 mol de cobalto.

Figura 14: Curva de TG da mistura de pós precursores $\text{Ca}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ com cobalto variando de 0,025 a 0,100 mol.



Fonte: Dados da autora.

Ao compararmos as curvas de TG dos materiais dopados com cobalto e a curva referente ao material cerâmico não-dopado, observa-se que houve um aumento na temperatura de estabilização da perda de massa. É possível visualizar as três etapas descritas do material não-dopado em cada uma das amostras dopadas, demonstrando que a inserção do dopante deslocou o comportamento térmico das amostras para temperaturas consideravelmente maiores.

Com base nas curvas de termogravimetria dos pós precursores previamente moídos, secos e desaglomerados, definiu-se a temperatura de 850°C para o processo de calcinação dos pós. Esta temperatura foi definida por se tratar de uma região termoestável para cada uma das amostras dopadas. Após a definição da temperatura de calcinação os pós foram queimados e conformados em pastilhas para posterior sinterização e determinação da densidade pelo método de imersão baseado no princípio de Arquimedes.

5.1.2. Densificação

A densidade relativa dos corpos cerâmicos sinterizados foi calculada utilizando o valor de densidade teórica do CCTO. Na Tabela 3 encontram-se os valores obtidos para as amostras dopadas com cobalto. Com base na Tabela 3 foi possível verificar que a concentração X3, apresentou maior percentual de densificação para as pastilhas conformadas e sinterizadas por 2 horas na temperatura de 950°C. O mesmo comportamento foi observado em amostras sinterizadas por 2 horas na temperatura de 1050°C. Com exceção da amostra X3 sinterizada à 950°C, as demais amostras apresentaram maior percentual de densificação quando submetidas a temperaturas mais altas.

Tabela 3: Percentual de densidade relativa para cada concentração X1, X2, X3 e X4, dopadas inicialmente nas concentrações molares de 0,025, 0,050, 0,075 e 0,100 mols de Cobalto respectivamente, em diferentes temperaturas de sinterização por 2 horas.

Composição	Sinterização	Densidade Relativa (%)
X1	950°C	78,72±0,91
X2		76,94±0,12
X3		94,65±0,33
X4		80,68±1,54
X1	1000°C	91,63±0,65
X2		85,67±0,23
X3		87,98±2,01
X4		83,89±0,21
X1	1050°C	89,10±0,33
X2		88,91±0,51
X3		92,78±0,05
X4		82,95±0,29

*Todos os percentuais foram calculados com densidade teórica do CCTO igual à 5,0336 g/cm³.

n=3/grupo

Fonte: Dados da autora.

Desta maneira, a fim de eleger a concentração de cobalto que ocasionou maior percentual de densificação das amostras sintetizadas, definiu-se que para a dupla dopagem a concentração de Cobalto fixa seria de 0,075 mols de cobalto para substituição de cálcio no sítio A. Para análise do comportamento térmico das amostras co-dopadas utilizou-se a análise termogravimétrica (TG), análise térmica diferencial (DTA), derivada da curva termogravimétrica (DTG) e análise dilatométrica.

5.2. 2ª Etapa – Dupla dopagem com cobalto e cromo

5.2.1. Análises Termogravimétricas (DTA/TG/DTG)

Nesta etapa com base nos resultados obtidos com maior percentual de densificação para as cerâmicas dopadas com cobalto em substituição ao cálcio situado no sítio A, $\text{Ca}_{0,925}\text{Co}_{0,075}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, foram elaboradas sínteses das cerâmicas duplamente dopadas com cobalto e cromo. Seguindo a fórmula estequiométrica com concentração de cobalto fixa, $\text{Ca}_{0,925}\text{Co}_{0,075}\text{Cu}(\text{Ti}_{1-y}\text{Co}_y)_4\text{O}_{12}$, e com valores de y igual à 0,025, 0,050, 0,075 e 0,100% mol de cromo conforme as informações presentes na Tabela 4. Afim de realizar comparação entre os resultados obtidos e os valores para a amostra livre de dopantes foi efetuada ainda a síntese de CCTO não-dopado (A0).

Tabela 4: Composições sintetizadas de amostra CCTO co-dopado.

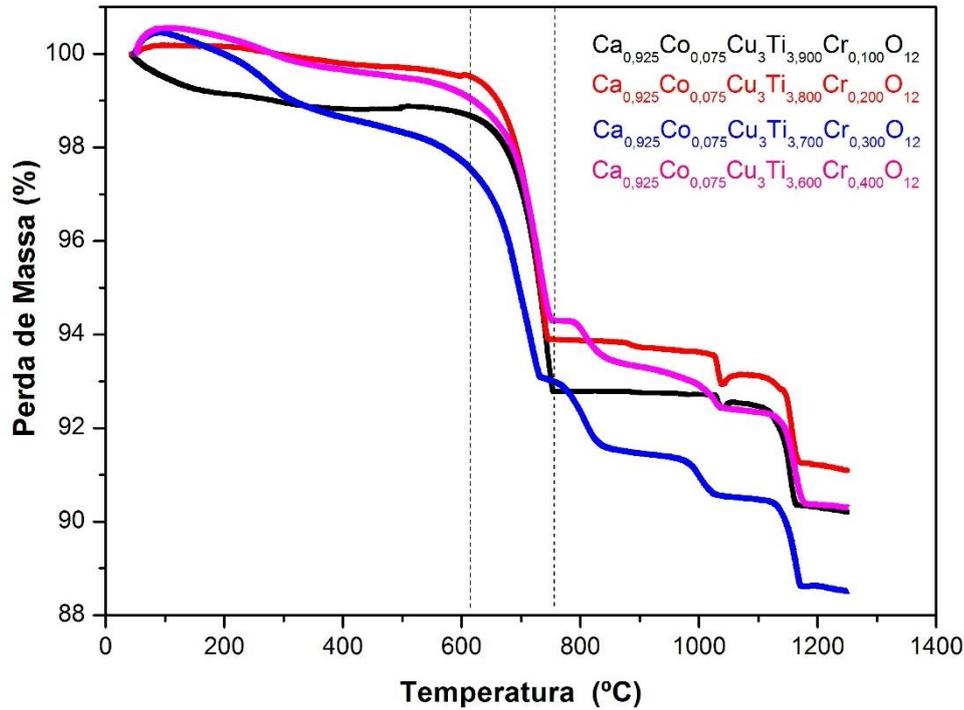
Código	Fórmula Química
A0	$\text{Ca Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$
A1	$\text{Ca}_{0,925}\text{Co}_{0,075}\text{Cu}_3(\text{Ti}_{0,975}\text{Cr}_{0,025})_4\text{O}_{12}$
A2	$\text{Ca}_{0,925}\text{Co}_{0,075}\text{Cu}_3(\text{Ti}_{0,950}\text{Cr}_{0,050})_4\text{O}_{12}$
A3	$\text{Ca}_{0,925}\text{Co}_{0,075}\text{Cu}_3(\text{Ti}_{0,925}\text{Cr}_{0,075})_4\text{O}_{12}$
A4	$\text{Ca}_{0,925}\text{Co}_{0,075}\text{Cu}_3(\text{Ti}_{0,900}\text{Cr}_{0,100})_4\text{O}_{12}$

Fonte: Dados da autora.

Os pós precursores de CCTO:CoCr (CaCO_3 , CuO , TiO_2 , Co_2O_3 e Cr_2O_3) foram submetidos a análises termogravimétricas (TG) e análise térmica diferencial (DTA) após a etapa de secagem do método de síntese de mistura de óxidos. As Figuras 14, 15 e 16 apresentam as curvas de TG, DTG e DTA respectivamente para cada uma das amostras co-dopadas.

Observa-se que há uma leve perda de massa inicial, esse decaimento encontra-se associado à remoção tanto da umidade absorvida pela amostra quanto dos resquícios de álcool isopropílico proveniente da moagem por via úmida e encontra-se compreendida no intervalo entre 50°C e aproximadamente 650°C. As três etapas descritas para o processo de decomposição térmica descritas para o CCTO não-dopado foram evidenciadas até a temperatura de 1050°C. Entre 620°C e aproximadamente 750°C observa-se a maior perda de massa atribuída a formação do óxido de cobre (CuO), titanato de cálcio (CaTiO_3) e remoção de dióxido de carbono (CO_2) conforme descrito por Zaman (2016) e representada na Figura 15.

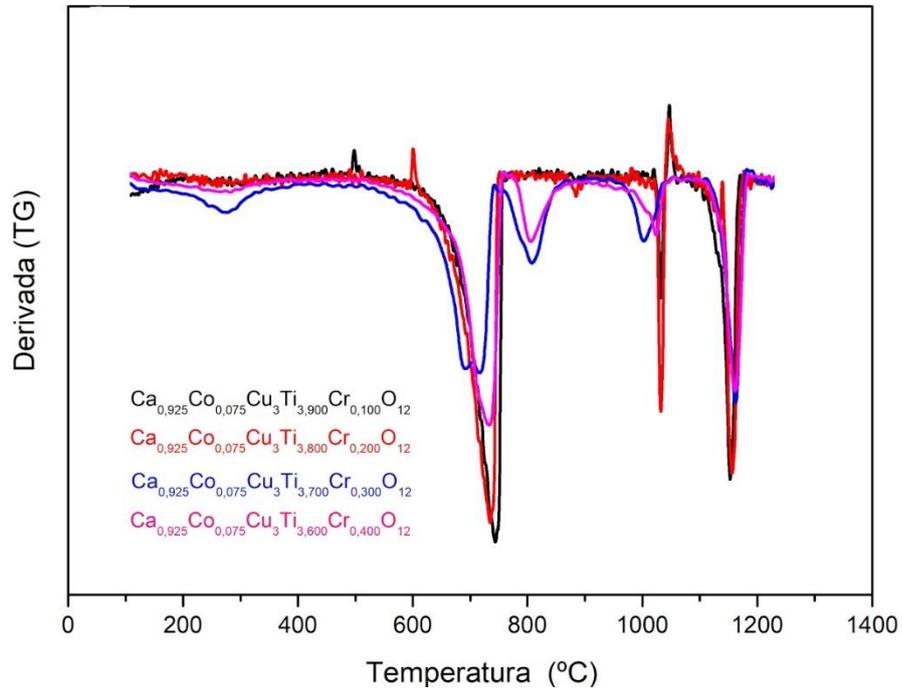
Figura 15: Curvas de análise termogravimétrica para a mistura de reagentes precursores (CaCO_3 , CuO , TiO_2 , Co_2O e Cr_2O_3) para amostras co-dopadas com taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$, em atmosfera de ar de 50°C à 1250°C .



Fonte: Dados da autora.

A derivada de uma curva de TG, fornece uma curva de DTG, onde determinados eventos térmicos que não se encontram facilmente visualizados em uma curva de TG, são expressos por picos de maior intensidade (DENARI, 2013). Com base na DTG de todas as amostras presentes na Figura 15 observa-se que entre 600 e 800°C há um pico de maior intensidade que implica na ocorrência de uma maior taxa de perda de massa o que é atribuído à decomposição de carbonato de cálcio (CaCO_3) em óxido de cálcio (CaO) e liberação de gás carbônico (CO_2). A redução do cobre de Cu^{2+} para Cu^{1+} pode ser observada entre 1100 e 1200°C onde há uma redução da massa de cerca de 3% conforme ilustrado nas curvas de TG presentes na Figura 15 (ZAMAN, 2016).

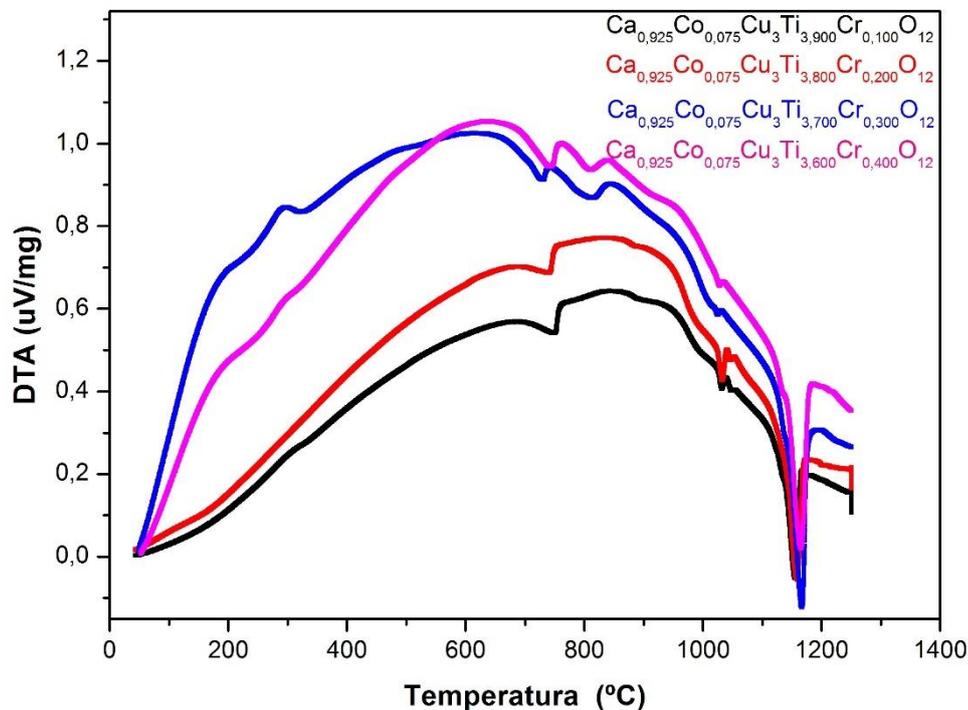
Figura 16: Curvas de derivada da análise termogravimétrica para a mistura de reagentes precursoros (CaCO_3 , CuO , TiO_2 , Co_2O e Cr_2O_3) para amostras co-dopadas com taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$, em atmosfera de ar de 50°C à 1250°C .



Fonte: Dados da autora.

A Figura 17 apresenta curvas de análise térmica diferencial (DTA) utilizadas na caracterização dos eventos térmicos que ocorrem durante o aquecimento de uma amostra, visto que, picos positivos caracterizam a ocorrência de eventos exotérmicos, onde há liberação de calor para o meio e picos negativos caracterizam a ocorrência de eventos endotérmicos, onde há absorção de energia na forma de calor. Com base nessas informações conclui-se que a região termoestável após o pico endotérmico referente a redução do cobre encontra-se atribuída à fusão do material acima de 1200°C .

Figura 17: Curvas de análise térmica diferencial para as misturas de reagentes precursores (CaCO_3 , CuO , TiO_2 , Co_2O e Cr_2O_3) para amostras co-dopadas com taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$, em atmosfera de ar de 50°C à 1250°C .



Fonte: Dados da autora.

Desta maneira podemos inferir que em 850°C , temperatura de calcinação escolhida com base na curva de TG, não ocorreram eventos térmicos, o que caracteriza essa faixa como uma região de estabilização, termoestável, para a maioria das amostras duplamente dopadas.

Os pós foram calcinados em forno de alta temperatura em atmosfera ambiente por 2 horas à 850°C com taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Seguindo o protocolo do método mistura de óxidos, após a etapa de calcinação, os pós foram conformados em pastilhas para cada uma das concentrações representadas na Tabela 4, a temperatura de sinterização foi então estipulada com base nos dados obtidos nos ensaios dilatométricos para cada uma das concentrações.

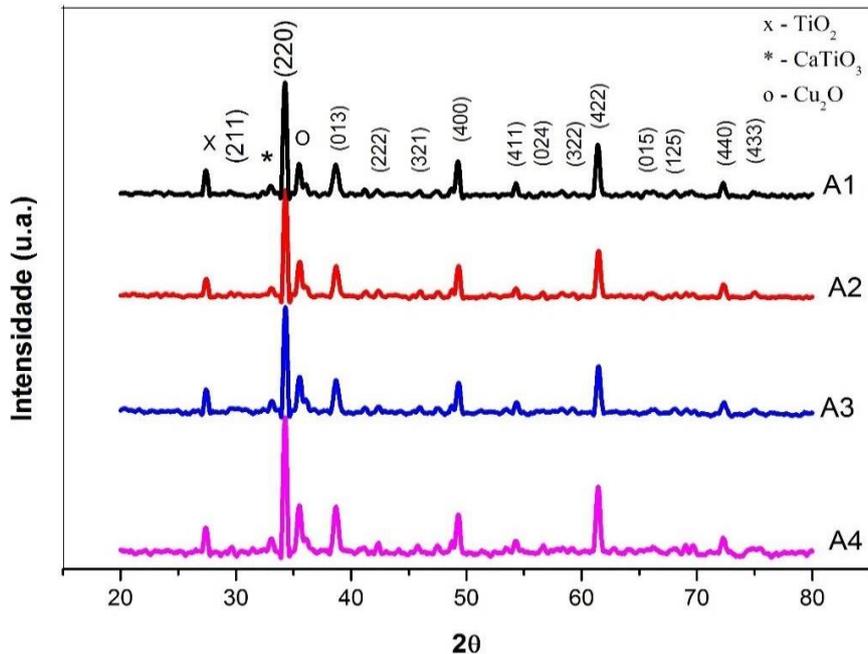
Os pós calcinados à 850°C foram caracterizados estruturalmente por meio da técnica de difração de raios X visando a confirmação da obtenção da fase de interesse pertencente ao CCTO por meio do mecanismo de síntese utilizado.

5.2.2. Difração de Raio-X (DRX)

Os difratogramas para as amostras calcinadas à 850°C por 2 horas em atmosfera ambiente apresentaram a presença de picos referentes a estrutura cristalina do CCTO. O mesmo comportamento foi observado para cada uma das amostras duplamente dopadas. A Figura 19 ilustra os difratogramas obtidos para cada uma das concentrações de pós após a etapa de calcinação.

Com base na ficha cristalográfica JCPDS N°.75-2188 (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*), a qual é atribuída à estrutura cristalina perovskita característica do material cerâmico CCTO com grupo espacial $Im\bar{3}$, os picos referentes aos planos do padrão de difração foram indexados. Todas as concentrações apresentaram presença dos precursores e de fases secundárias, a saber, óxido de cobre, dióxido de titânio e titanato de cálcio, representadas nos difratogramas. Conforme os difratogramas presentes na Figura 18 observa-se que o material apresentou ordenamento a longo alcance com coexistência de fases secundárias.

Figura 18: Padrões de difração de raios X para amostras de $\text{Ca}_{0,925}\text{Co}_{0,075}\text{Cu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Cr}_x)_4\text{O}_{12}$ com x: 0,025, 0,050, 0,075 e 0,100 mol de cromo para A1, A2, A3 e A4.



Fonte: Dados da autora.

Com base nos resultados de difração de raios X observa-se que a temperatura de 850°C proporcionou difratogramas onde é evidenciada a presença de fases secundárias e precursores de óxido de cobre (CuO), óxido de titânio (TiO₂) e titanato de cálcio (CaTiO₃).

Singh (2016) desenvolveu um novo mecanismo para a síntese de CCTO dopado com tungstênio (W) onde o material obtido apresentou fases secundárias (CuO e CaTiO₃) sinterizado à 1050°C durante 30 horas. Notou-se que à medida em que a concentração de W era aumentada, o valor da resistência no contorno de grão era reduzido.

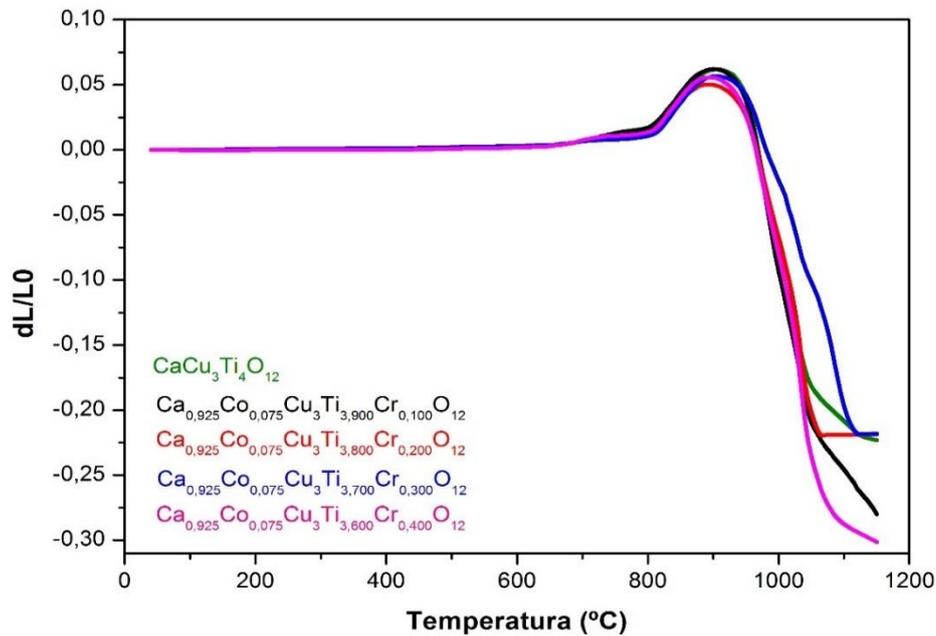
As amostras sintetizadas após a etapa de secagem dos pós para remoção da umidade foram caracterizadas por meio da técnica de dilatométrica para definição das temperaturas de sinterizações dos materiais duplamente dopados.

5.2.3. Dilatometria

Após a determinação da temperatura de calcinação com auxílio das análises termogravimétricas e análise térmica diferencial foram efetuados testes dilatométricos em corpos cilíndricos conformados a partir dos reagentes precursores moídos, secos e desaglomerados.

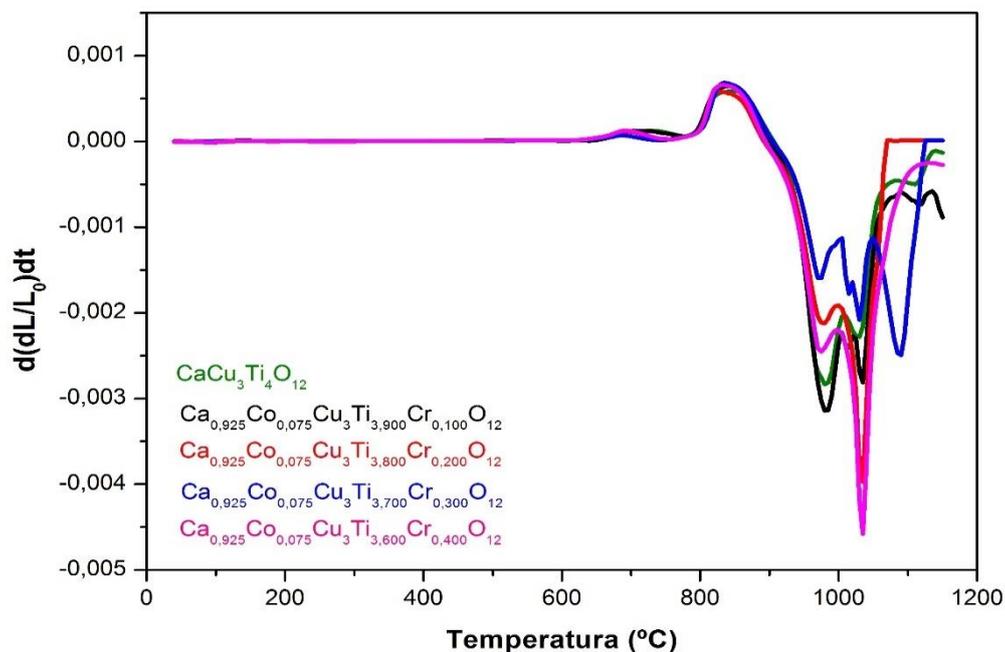
A técnica de análise dilatométrica é geralmente utilizada no processo de definição da temperatura de sinterização de uma amostra cerâmica (RIBEIRO, 2000), com o auxílio dos dados obtidos nas curvas de dilatométrica foram definidas as temperaturas de sinterização para o tratamento térmico de todas as amostras sintetizadas de CCTO não-dopado e CCTO:CoCr. As Figuras 19 e 20 ilustram curvas dilatométricas dos compactos e derivada das curvas dilatométricas referentes às amostras co-dopadas e amostra sem dopagem (A0) respectivamente. Por meio das curvas é possível extrair a temperatura de início da sinterização (T_{is}), temperatura de máxima retração linear ($T_{m\acute{a}x}$) e retração linear nas temperaturas eleitas para o tratamento térmico das amostras.

Figura 19: Retração linear em função da temperatura para amostras de CCTO não-dopado (A0) e $\text{Ca}_{0,925}\text{Co}_{0,075}\text{Cu}_3(\text{Ti}_{1-y}\text{Co}_y)_4\text{O}_{12}$ com valores de y igual à 0,025, 0,050, 0,075 e 0,100 mol de cromo para A1, A2, A3 e A4 respectivamente com taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ até a temperatura de 1050°C .



Fonte: Dados da autora.

Figura 20: Taxa de retração linear em função da temperatura para amostras de CCTO não-dopado (A0) e $\text{Ca}_{0,925}\text{Co}_{0,075}\text{Cu}_3(\text{Ti}_{1-y}\text{Co}_y)_4\text{O}_{12}$ com valores de y igual à 0,025, 0,050, 0,075 e 0,100 mol de cromo para A1, A2, A3 e A4 respectivamente com taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ até a temperatura de 1050°C .



Fonte: Dados da autora.

A Tabela 5, apresenta os dados extraídos de cada uma das curvas de ensaios dilatométricos efetuados de 40 à 1150°C com taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ em atmosfera

ambiente. Após o cálculo da derivada da curva de retração linear, observa-se um pico presente em todas as amostras próximo à 980°C que provavelmente está atribuído à presença de aglomerados no processo de preparação das amostras o que após o processo de sinterização resultou na formação de intra-aglomerados e inter-aglomerados (MOURA FILHO, 2003).

O aumento de concentração cromo não interferiu significativamente na temperatura de início da sinterização, porém para as amostras com concentrações acima de 0,050 mol de cromo a temperatura onde a taxa de retração linear foi máxima apresentaram aumento de cerca de 50 à 100°C.

Tabela 5: Resultados da dilatometria expressos em temperatura de início da sinterização (T_{is}), temperatura de máxima retração linear ($T_{m\acute{a}x}$) e contração linear ($Y_{temperatura}$) para as temperaturas de 1000, 1050 e 1100°C.

Amostra	T_{is} (°C)	$T_{m\acute{a}x}$ (°C)	Y_{1000}	Y_{1050}	Y_{1100}
A0	910	985	-0,0824	-0,1814	-0,2081
A1	900	985	-0,0937	-0,2093	-0,2456
A2	890	1035	-0,0678	-0,2012	-0,2189
A3	910	1085	-0,0236	-0,1014	-0,1969
A4	900	1035	-0,0807	-0,2350	-0,2876

Fonte: Dados da autora.

Com base nos resultados de temperatura de máxima retração linear, para o processo de densificação dos corpos cerâmicos foram eleitas, portanto, as temperaturas de sinterização de 1000, 1050 e 1100°C por 2 horas, ressaltando que para a temperatura de 1100°C todas as amostras apresentaram maiores valores em módulo de contração linear.

Os pós calcinados de amostras não-dopadas e co-dopadas foram conformados em pastilhas, prensados e levados ao forno de alta temperatura para a etapa de sinterização por 2 horas nas temperaturas de 1000, 1050 e 1100°C com taxa de aquecimento de 5°C/min em atmosfera ambiente.

5.2.4. Densificação

As pastilhas sinterizadas passaram pelo processo de lixamento com uso de lixas d'água de 220, 300, 400, 600, 800, 1000 e 1200 a fim de reduzir a rugosidade e atingir a simetria entre as faces.

A Tabela 6 apresenta as os percentuais de densidade à verde (compacto não sinterizado após a prensagem isostática), densidade da peça sinterizada com base em sua massa e volume e densidade relativa calculada pelo método baseado no Princípio de Arquimedes calculadas conforme as fórmulas descritas na seção de metodologia experimental.

Tabela 6: Medidas de densidades à verde e relativa para cada concentração em diferentes temperaturas de sinterização por 2 horas após a dupla dopagem com cobalto e cromo.

Composição	Temperatura de Sinterização	Densidade à verde (%)	Densidade Relativa (%)
A0	1000 °C	47,61±0,03	82,54±0,19
A1		47,80±0,01	95,97±0,16
A2		49,03±0,05	89,80±0,01
A3		47,14±0,02	85,69±0,06
A4		48,02±0,06	83,88±0,06
A0	1050 °C	48,01±0,02	85,31±0,10
A1		48,73±0,03	94,67±0,14
A2		47,80±0,06	91,26±0,11
A3		46,58±0,05	86,87±0,03
A4		46,24±0,06	83,17±0,03
A0	1100 °C	48,11±0,03	88,45±0,11
A1		49,23±0,02	87,86±0,01
A2		48,21±0,04	91,82±0,03
A3		48,26±0,06	91,17±0,11
A4		48,45±0,03	95,96±0,01

*Os percentuais de densificação do material foram calculados a partir da densidade teórica do CCTO igual à 5,0336g/cm³.

n=3/grupo

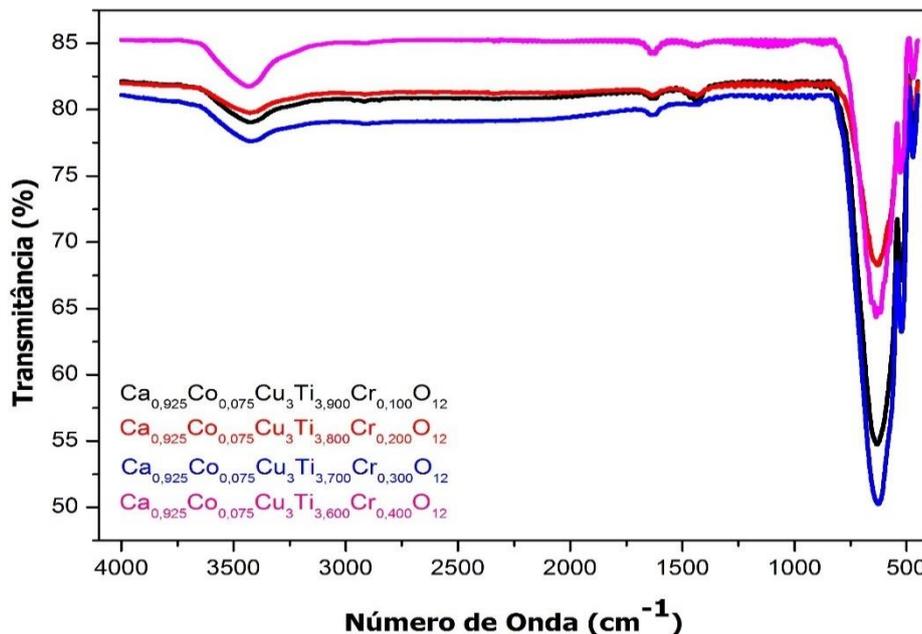
Fonte: Dados da autora.

Com base nos dados expostos na Tabela 6, é possível observar que a temperatura de 1100°C propiciou maiores valores de densificação para a maioria das pastilhas após o patamar de 2 horas de sinterização, com exceção das amostras de composição A1 e sinterizada à 1000°C. Este resultado encontra-se de acordo com os resultados obtidos pela técnica de dilatométrica onde para a temperatura de 1100°C foi encontrado os maiores valores de contração linear.

5.2.5. Espectroscopia Infravermelho (FT-IV)

Os pós obtidos após a decomposição térmica dos precursores das amostras calcinadas à 850°C por 2h, foram caracterizados por espectroscopia vibracional na região do infravermelho variando de 450 a 4000 cm^{-1} . Por meio dessa análise é possível identificar algumas das ligações existentes nos pós calcinados. Esta técnica é utilizada de maneira a complementar as informações obtidas pelas técnicas de difração de raios X e espectroscopia Raman. A Figura 21, ilustra os espectros obtidos para cada uma das amostras sintetizadas na região entre 450 e 4000 cm^{-1} .

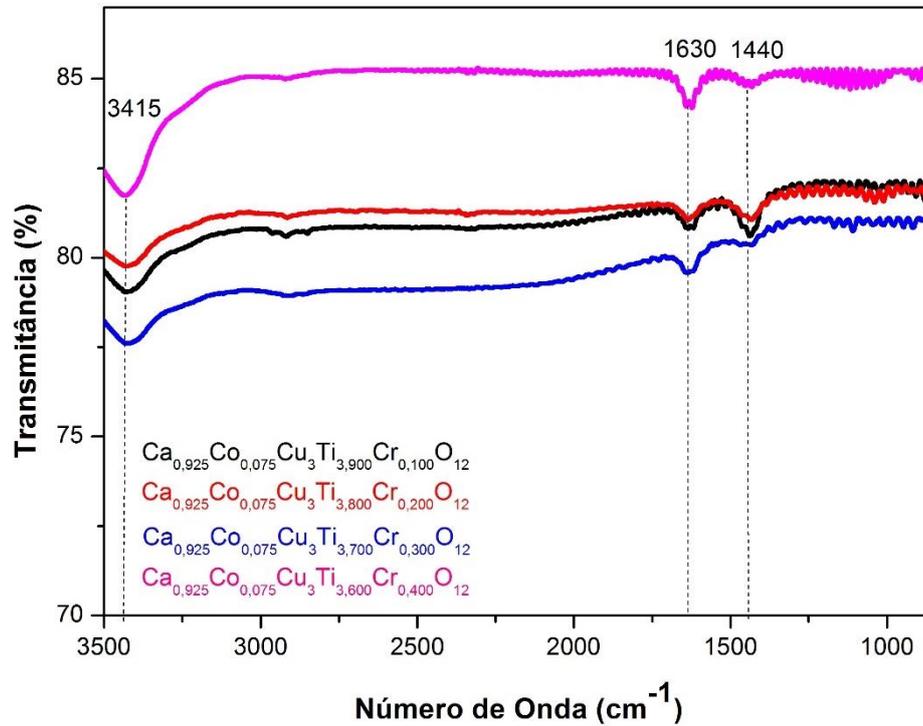
Figura 21: Espectros de FT-IV de pós de $\text{Ca}_{0,925}\text{Co}_{0,075}\text{Cu}_3(\text{Ti}_{1-y}\text{Cr}_y)_4\text{O}_{12}$ com A1, A2, A3 e A4 co-dopados com cromo em $y=0,025, 0,050, 0,075$ e $0,100$ mol respectivamente calcinados à 850°C por 2 horas.



Fonte: Dados da autora.

Observa-se nos espectros obtidos que a absorção na região de 3400 cm^{-1} e 1600 cm^{-1} encontra-se associada às vibrações de deformação axial nos átomos de hidrogênio ao oxigênio (OH), essa banda pode ser atribuída à presença de umidade proveniente do ambiente e adsorvida no material após a calcinação e/ou superfície das pastilhas de KBr elaboradas para a execução da análise de Espectroscopia na Região do Infravermelho, de acordo com Negreiros, 2014. Jesurani e colaboradores (2011) sintetizaram CCTO por meio do método químico sol-gel e encontraram bandas em 3422 e 1617 cm^{-1} que foram atribuídos ao estiramento de OH em moléculas de água. As bandas de absorção próximo de 1500 cm^{-1} podem ainda indicar a presença de grupos carbonatos. A Figura 22, apresenta de maneira mais clara a região entre 3500 e 850 cm^{-1} .

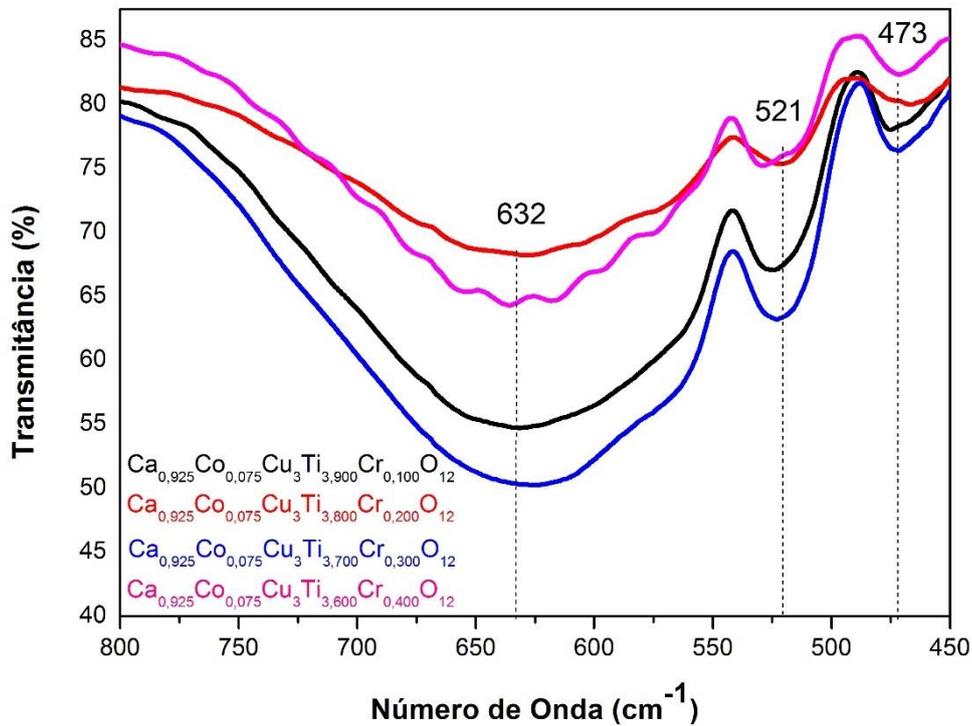
Figura 22: Região de 3500 a 850 cm^{-1} dos espectros de FT-IV de pós de $\text{Ca}_{0,925}\text{Co}_{0,075}\text{Cu}_3(\text{Ti}_{1-y}\text{Cr}_y)_4\text{O}_{12}$ com A1, A2, A3 e A4 co-dopados com cromo em $y=0,025, 0,050, 0,075$ e $0,100$ mol respectivamente calcinados à 850°C por 2 horas.



Fonte: Dados da autora.

Com o intuito de facilitar a visualização de bandas referentes à presença de ligações entre metal e oxigênio (M-O) construiu-se a Figura 23 com espectro de absorção entre 450 cm^{-1} e 800 cm^{-1} . A região de 632 cm^{-1} é geralmente atribuída à presença de geometria piramidal e octaédrica que provavelmente pode estar relacionada à presença do titânio penta-coordenado (TiO_5) e hexa-coordenado (TiO_6) conforme descrito por Salomão (2016).

Figura 23: Região de 800 a 450 cm^{-1} dos espectros de FT-IV de pós de $\text{Ca}_{0,925}\text{Co}_{0,075}\text{Cu}_3(\text{Ti}_{1-y}\text{Cr}_y)_4\text{O}_{12}$ com A1, A2, A3 e A4 co-dopados com cromo em $y=0,025, 0,050, 0,075$ e $0,100$ mol respectivamente calcinados à 850°C por 2 horas.



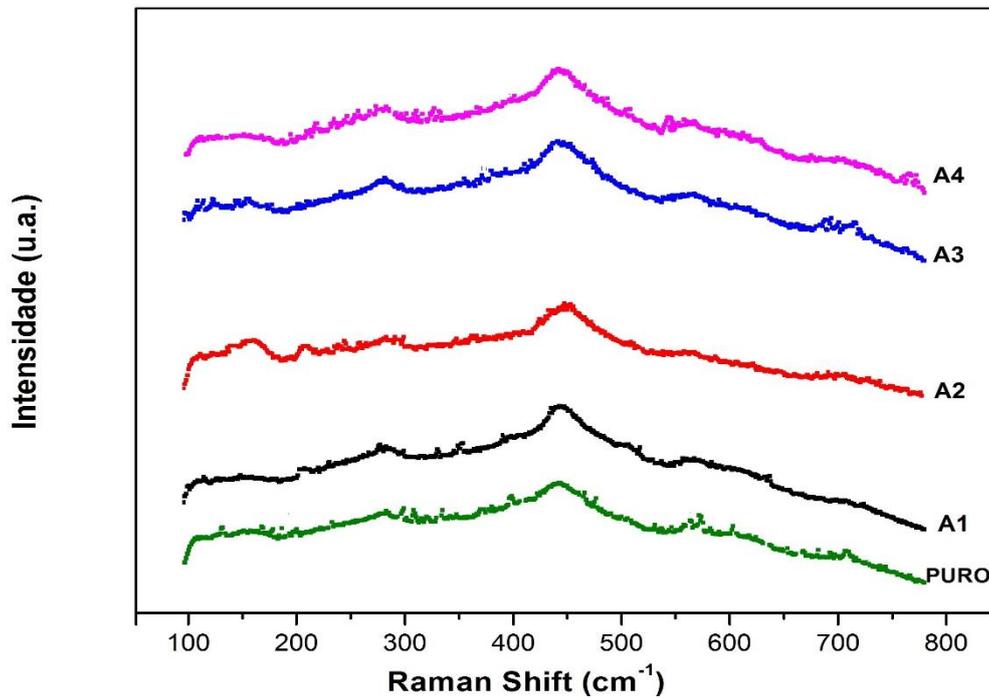
Fonte: Dados da autora.

Esses resultados corroboram com os espectros de difração de raios X obtidos para os pós sintetizados via método de mistura de óxidos e calcinados à 850°C por 2 horas, os quais indicaram a presença da estrutura cristalina pertencente ao CCTO, o qual apresenta ligações entre titânio e oxigênio. A espectroscopia de absorção na região do infravermelho, porém, não é autossuficiente para a confirmação da presença de ligações de metal oxigênio motivo este que justifica o uso da espectroscopia Raman.

5.2.6. Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi aplicada para caracterização do material calcinado. De acordo com a teoria de grupo o CCTO apresenta um total de 24 modos vibracionais, dos quais 8 são ativos no Raman ($2A_g+2E_g+4F_g$) (KOLEV, 2002, SALOMÃO, 2016). A Figura 24 ilustra os espectros de Raman obtido pela análise do pó de CCTO não-dopado após a etapa de calcinação.

Figura 24: Espectros de espalhamento Raman dos pós $\text{Ca}_{0,925}\text{Co}_{0,075}\text{Cu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Cr}_x)_4\text{O}_{12}$ com x igual à 0,000, 0,025, 0,050, 0,075 e 0,100 para as amostras A0 (não-dopado), A1, A2, A3 e A4 respectivamente calcinadas à 850°C por 2 horas com taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$.



Fonte: Dados da autora.

Para uma melhor visualização das bandas foram indexados picos referentes a ligações que possuem modos vibracionais ativos encontrados para a técnica de espectroscopia Raman. A Tabela 7 apresenta uma comparação entre os modos vibracionais teóricos e os resultados experimentais para amostras de CCTO não-dopado e co-dopados visualizados nos espectros presentes na Figura 24, visto que o comportamento para o material dopado apresentou comportamento similar para os diferentes espectros coletados pela técnica Raman independente da concentração de cromo em cada amostra.

Tabela 7: Modos vibracionais detectados por espectroscopia Raman para as amostras co-dopadas e valor teórico.

Modo Vibracional	Teórico	CCTO não-dopado	Co-dopagem
		Experimental	Experimental
A _g	428	435	436
A _g	512	507	507
E _g	318	316	321
E _g	548	-	-
F _g	280	278	280
F _g	405	405	403
F _g	574	570	569
F _g	708	708	712

Fonte: Dados teóricos retirados de Kolev (2002) e He *(2002) e dados da autora.

Conforme demonstrado na Tabela 7 observa-se que os modos vibracionais identificados para as amostras não-dopadas e co-dopadas apresentaram de acordo com os valores teóricos encontrados na literatura. A banda referente à 548 cm^{-1} não foi observada.

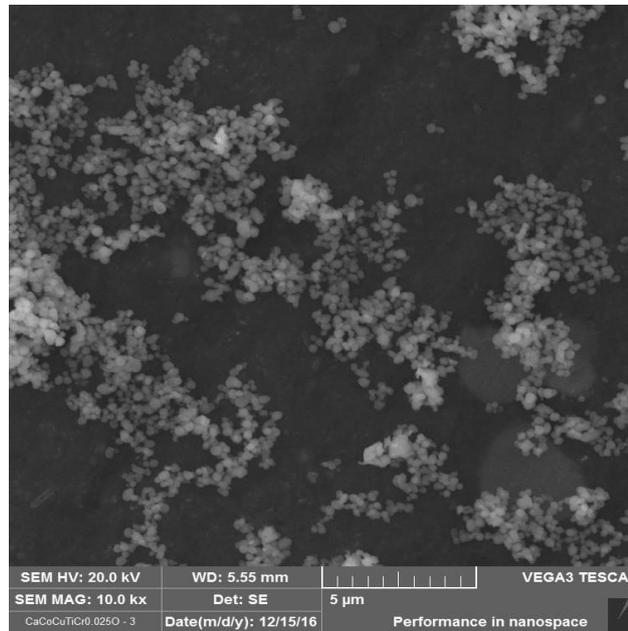
Portanto, com base nos resultados de difração de raios X, espectroscopia de absorção na região do infravermelho e espectroscopia Raman observa-se que a síntese pelo método de mistura de óxidos após a etapa de calcinação à $850^{\circ}\text{C}/2\text{h}$ proporcionou a obtenção de materiais cerâmicos contendo a fase pertencente ao titanato de cobre e cálcio e presença de fases secundárias. Após as análises de caracterização estrutural foram efetuadas micrografias do pó e das pastilhas afim de visualizar a morfologia e calcular o tamanho médio de grão das pastilhas sinterizadas à $1000, 1050$ e 1100°C .

5.2.7. Microscopia Eletrônica de Varredura

A síntese pelo método de reação em estado sólido propiciou a obtenção de partículas com formato esférico conforme ilustrados nas micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As imagens foram coletadas após a etapa de calcinação do processo por 2 horas à 850°C . As Figuras 25, 26, 27 e 28 apresentam as micrografias obtidas para as amostras de pós calcinados duplamente dopadas com aumento de $10.000\times$. O formato esférico das partículas encontra-se sugerido nas micrografias dos pós, observa-se comportamento similar para todos independente da concentração do dopante apresentaram aglomerados de partículas,

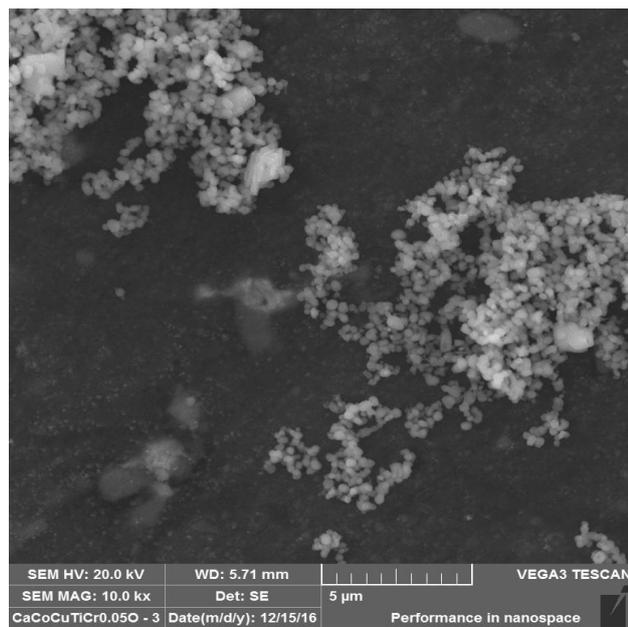
incapacitando desta maneira a afirmação de dados referentes ao tamanho de médio de partículas.

Figura 25: Amostra co-dopada de $\text{Ca}_{0,925}\text{Co}_{0,075}\text{Cu}_3(\text{Ti}_{0,950}\text{Cr}_{0,025})_4\text{O}_{12}$ (A1).



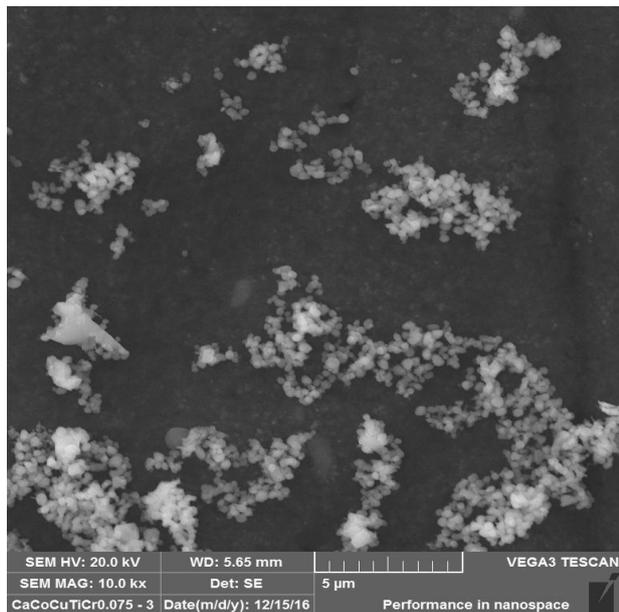
Fonte: Dados da Autora.

Figura 26: Amostra co-dopada de $\text{Ca}_{0,925}\text{Co}_{0,075}\text{Cu}_3(\text{Ti}_{0,950}\text{Cr}_{0,050})_4\text{O}_{12}$ (A2).



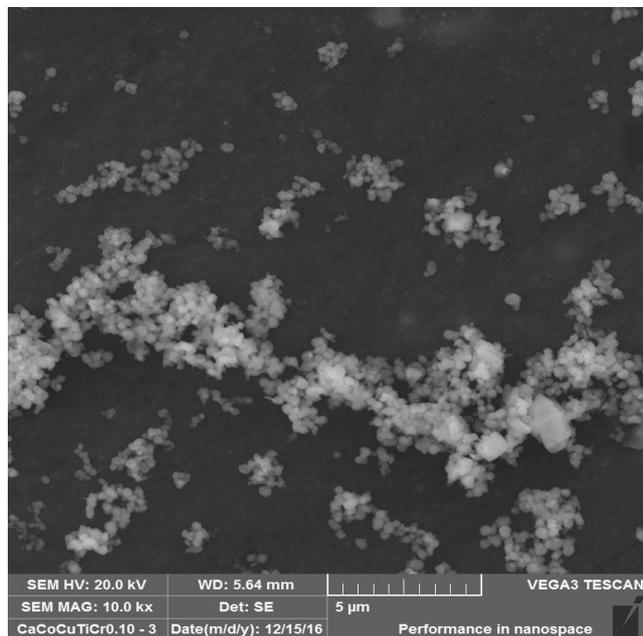
Fonte: Dados da Autora.

Figura 27: Amostra co-dopada de $\text{Ca}_{0,925}\text{Co}_{0,075}\text{Cu}_3(\text{Ti}_{0,950}\text{Cr}_{0,075})_4\text{O}_{12}$ (A3).



Fonte: Dados da Autora.

Figura 28: Amostra co-dopada de $\text{Ca}_{0,925}\text{Co}_{0,075}\text{Cu}_3(\text{Ti}_{0,950}\text{Cr}_{0,100})_4\text{O}_{12}$ (A4).

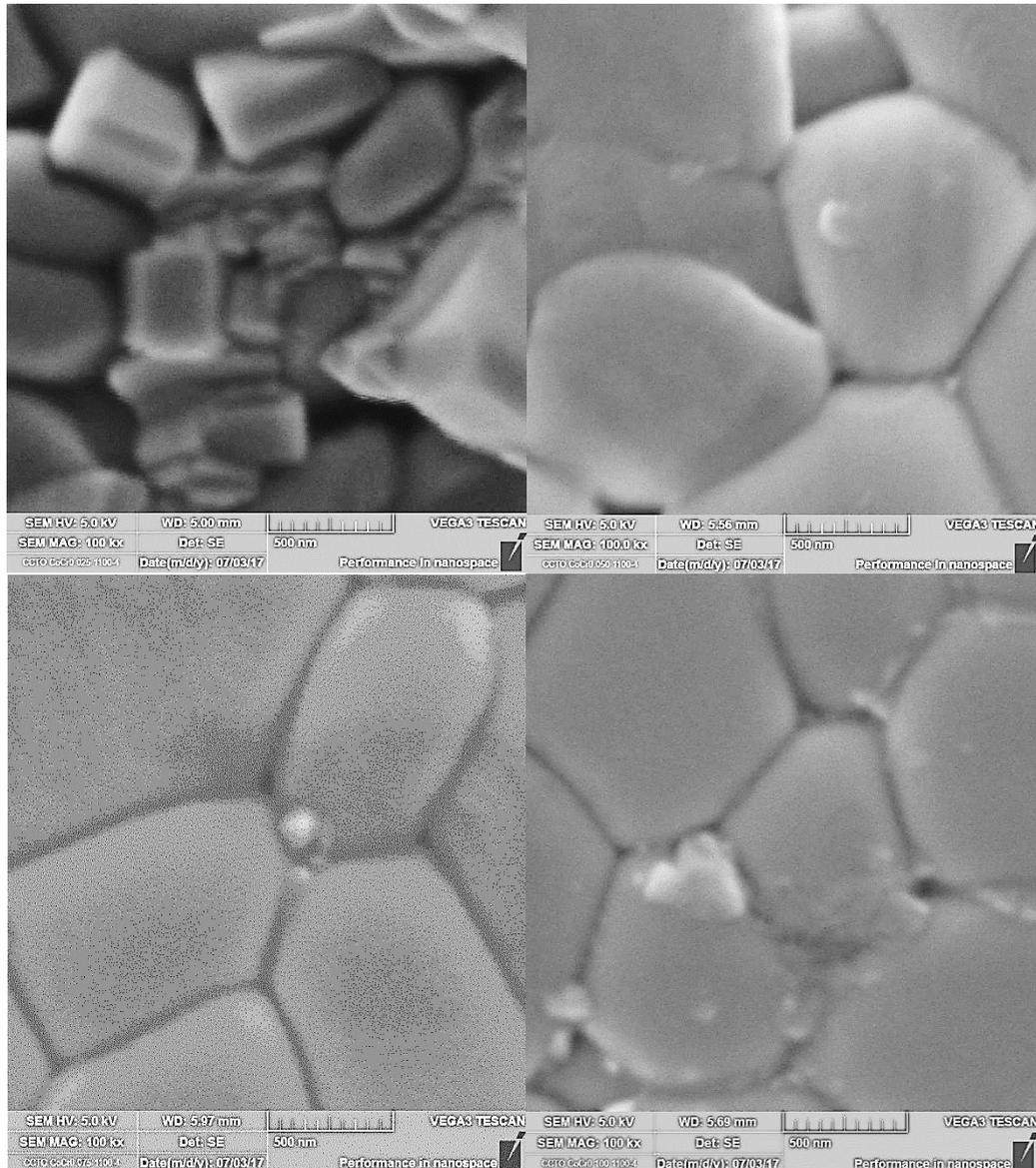


Fonte: Dados da Autora.

A fim de determinar o tamanho médio do grão para as pastilhas sinterizadas foram efetuadas micrografias de amostras sinterizadas que foram submetidas ao processo de lixamento, polimento e submetidas a um ataque térmico com o intuito de evidenciar os

contornos de grão. Para uma melhor visualização as amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro.

Figura 29: Micrografias de pastilhas de CCTO co-dopado (0,075mol Co: 0,025, 0,050, 0,075 e 0,100 mol de Cr) demonstrando a influência da concentração de dopante em amostras tratadas termicamente à 1100°C por 2 horas com taxa de aquecimento de 5°C/minuto.



Fonte: Dados da Autora.

Micrografias das amostras com ampliação de 10, 50 e 100 kx foram utilizadas para o cálculo do tamanho médio de grão com base no método planimétrico utilizando, portanto, micrografias de diferentes regiões das pastilhas sinterizadas. A Tabela 8 apresenta os tamanhos médios de grão obtidos e utilizados para o cálculo do potencial de barreira durante o processo de caracterização do comportamento elétrico da amostra.

Tabela 8: Tamanho médio de grão em função da temperatura de sinterização e concentração de dopante.

Composição	Sinterização	Tamanho médio de Grão (μm)
A0	1000 °C	0,82±0,20
A1		0,70±0,08
A2		-
A3		-
A4		-
A0	1050 °C	0,99±0,07
A1		0,84±0,06
A2		0,90±0,07
A3		-
A4		-
A0	1100 °C	1,35±0,11
A1		0,95±0,07
A2		1,15±0,09
A3		0,98±0,07
A4		1,11±0,08

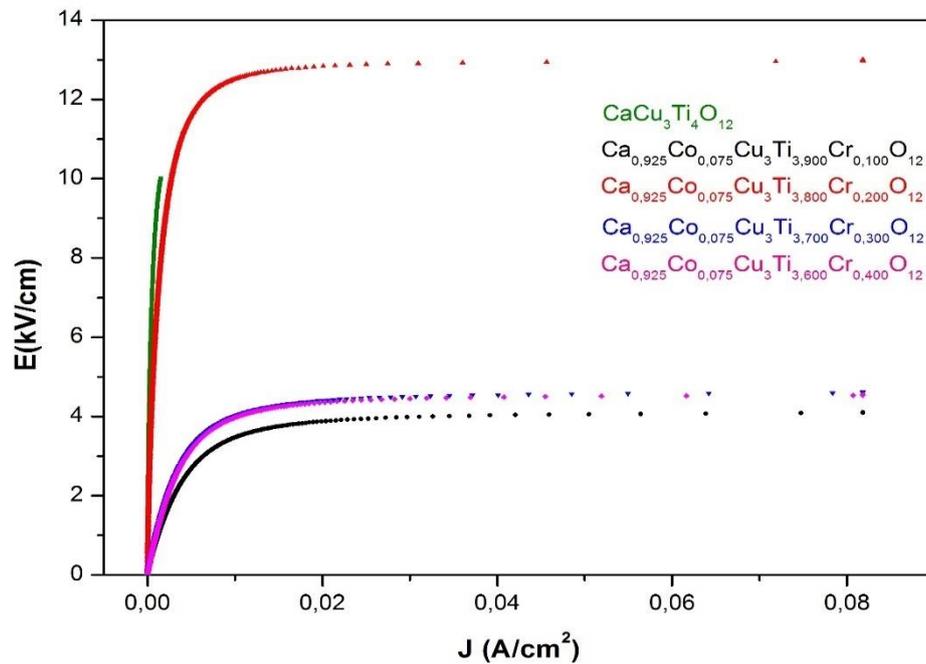
n=3/grupo

Fonte: Dados da autora.

5.2.8. Medidas de Tensão Corrente

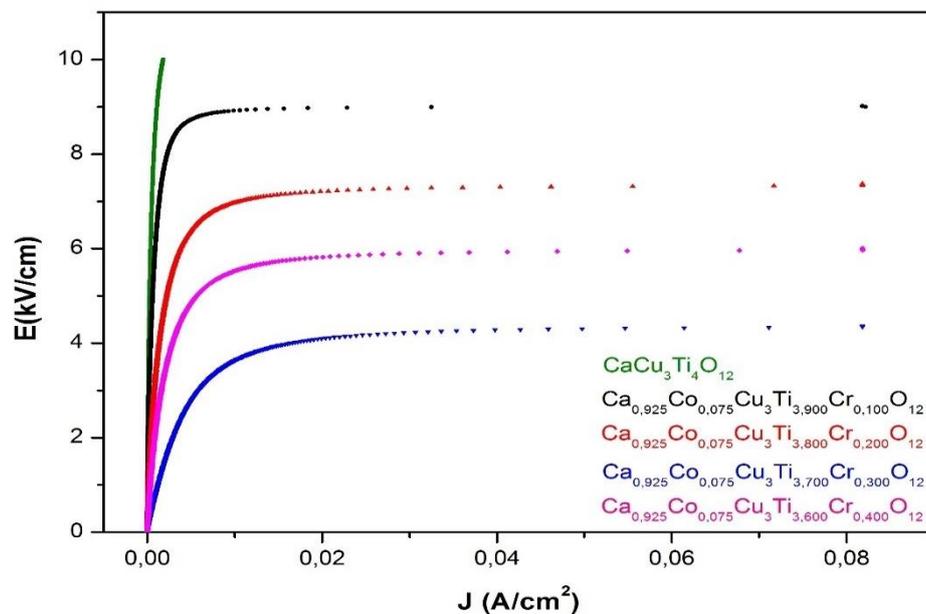
As Figuras 30, 31 e 32 retratam o comportamento de cada uma das amostras (dopadas e não-dopadas) sinterizadas à 1000, 1050 e 1100°C respectivamente. Com base nos gráficos é possível observar que a adição de cromo ocasionou diminuição linear da tensão de ruptura dos materiais, visto a diminuição do valor do campo elétrico aplicado. As amostras não-dopadas não apresentaram ruptura com aplicação da tensão máxima do equipamento de 1100 V à temperatura ambiente.

Figura 30: Curva de tensão corrente para amostras de CCTO não-dopado (A0), $\text{Ca}_{0,925}\text{Co}_{0,075}\text{Cu}_3(\text{Ti}_{1-y}\text{Cr}_y)_4\text{O}_{12}$ com valores de y igual à 0,025 (A1), 0,050, (A2) 0,075 (A3) e 0,100 (A4) mol sinterizados à 1000°C com medidas efetuadas à temperatura ambiente.



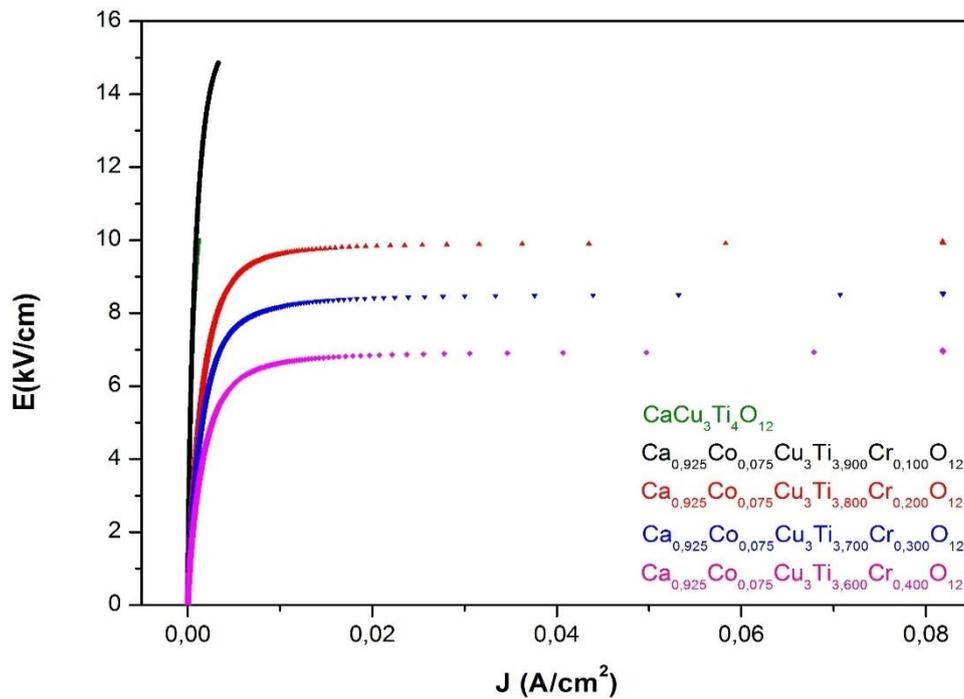
Fonte: Dados da autora.

Figura 31: Curva de tensão corrente para amostras de CCTO não-dopado (A0), $\text{Ca}_{0,925}\text{Co}_{0,075}\text{Cu}_3(\text{Ti}_{1-y}\text{Cr}_y)_4\text{O}_{12}$ com valores de y igual à 0,025 (A1), 0,050, (A2) 0,075 (A3) e 0,100 (A4) mol sinterizados à 1050°C com medidas efetuadas à temperatura ambiente.



Fonte: Dados da autora.

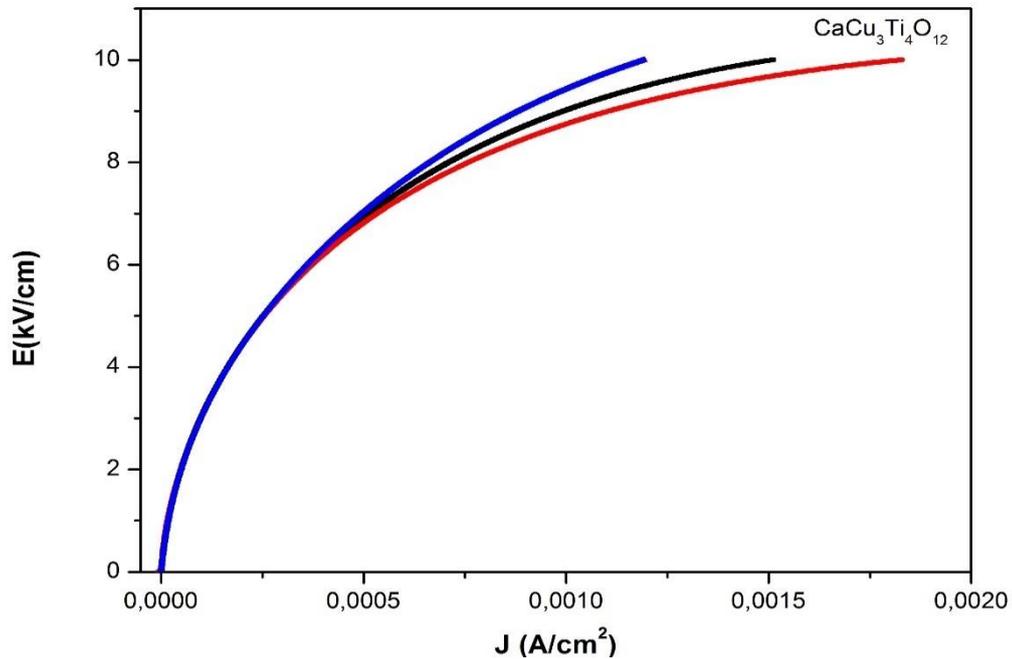
Figura 32: Curva de tensão corrente para amostras de CCTO não-dopado (A0), $\text{Ca}_{0,925}\text{Co}_{0,075}\text{Cu}_3(\text{Ti}_{1-y}\text{Cr}_y)_4\text{O}_{12}$ com valores de y igual à 0,025 (A1), 0,050, (A2) 0,075 (A3) e 0,100 (A4) mol sinterizados à 1100°C com medidas efetuadas à temperatura ambiente.



Fonte: Dados da autora.

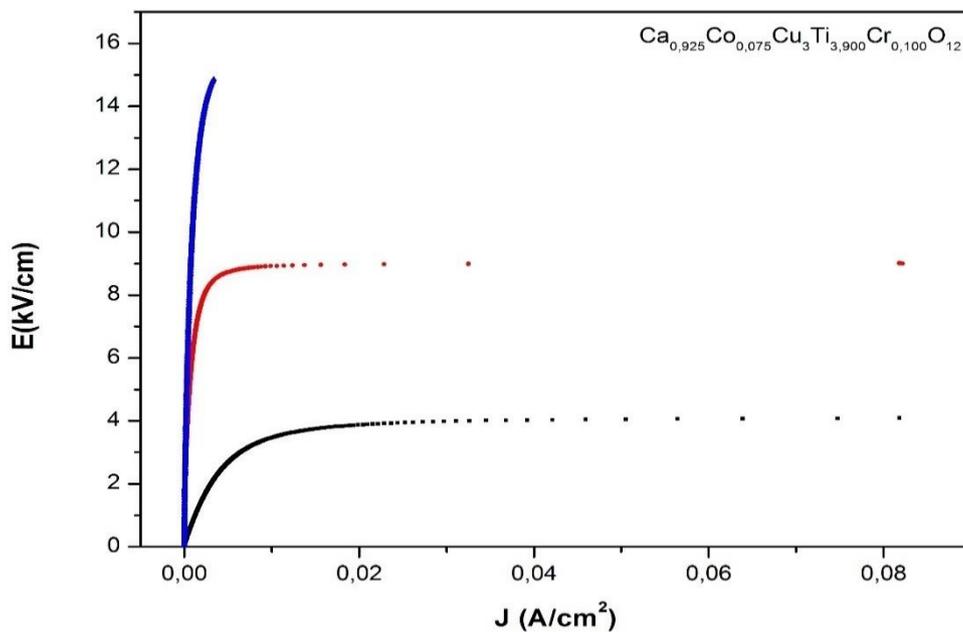
Com o intuito de verificar a influência da temperatura de sinterização no comportamento elétrico das amostras sintetizadas foram submetidas a variação do campo elétrico em função da temperatura para cada uma das amostras. As Figuras 33 a 37 apresentam o comportamento por amostra, onde observa-se que as cerâmicas não apresentaram correlação bem estabelecida entre o comportamento elétrico e a temperatura de sinterização.

Figura 33: Curva de tensão corrente para amostras de CCTO não-dopado (A0) de pastilhas sinterizadas à 1000 (curva em preto), 1050 (curva em vermelho) e 1100°C (Curva em azul) com medidas efetuadas à temperatura ambiente.



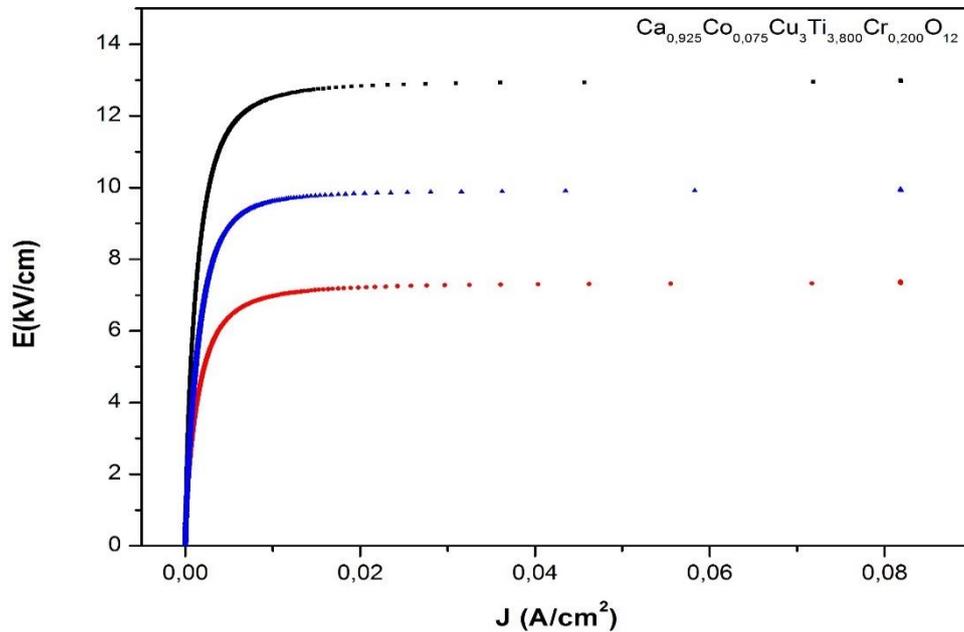
Fonte: Dados da autora.

Figura 34: Curva de tensão corrente para amostras de concentração A1, $\text{Ca}_{0,925}\text{Co}_{0,075}\text{Cu}_3(\text{Ti}_{0,975}\text{Cr}_{0,025})_4\text{O}_{12}$, de pastilhas sinterizadas à 1000 (curva em preto), 1050 (curva em vermelho) e 1100°C (Curva em azul) com medidas efetuadas à temperatura ambiente.



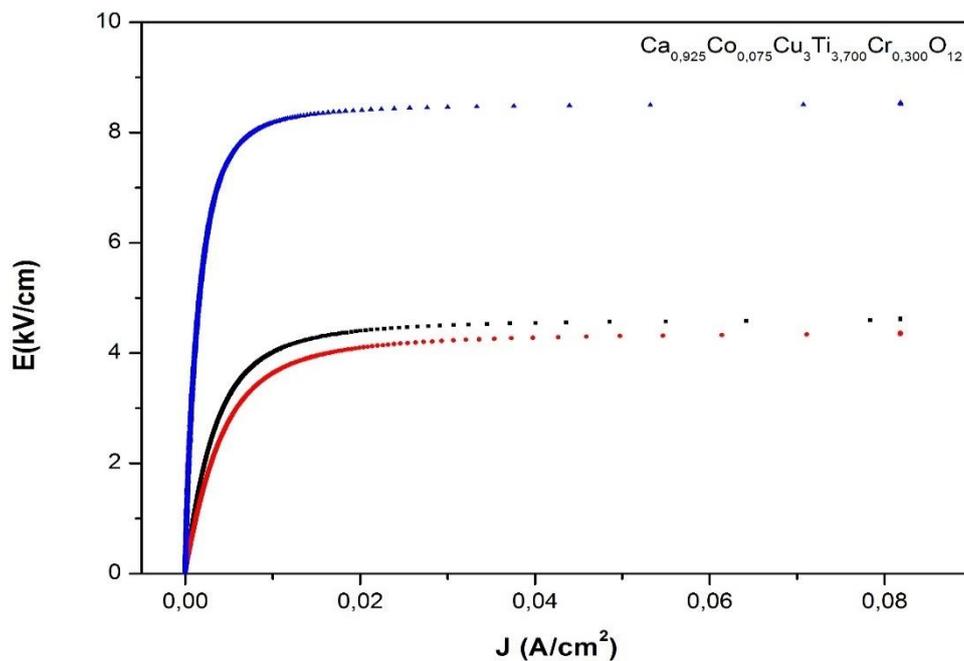
Fonte: Dados da autora.

Figura 35: Curva de tensão corrente para amostras de concentração A2, $\text{Ca}_{0,925}\text{Co}_{0,075}\text{Cu}_3(\text{Ti}_{0,950}\text{Cr}_{0,050})_4\text{O}_{12}$, de pastilhas sinterizadas à 1000 (curva em preto), 1050 (curva em vermelho) e 1100°C (Curva em azul) com medidas efetuadas à temperatura ambiente.



Fonte: Dados da autora.

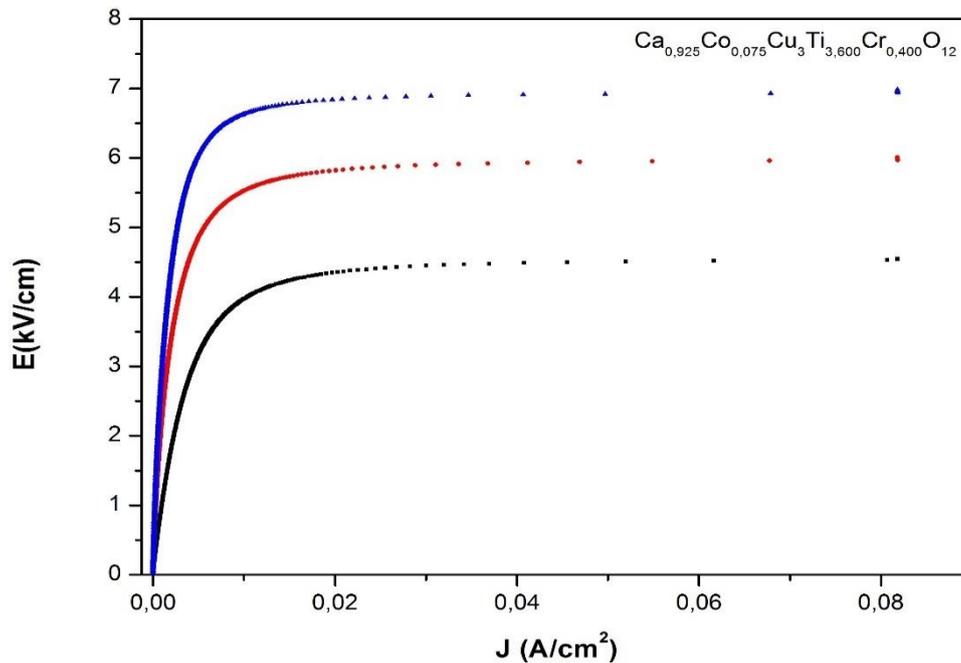
Figura 36: Curva de tensão corrente para amostras de concentração A3, $\text{Ca}_{0,925}\text{Co}_{0,075}\text{Cu}_3(\text{Ti}_{0,920}\text{Cr}_{0,075})_4\text{O}_{12}$, de pastilhas sinterizadas à 1000 (curva em preto), 1050 (curva em vermelho) e 1100°C (Curva em azul) com medidas efetuadas à temperatura ambiente.



Fonte: Dados da autora.

]

Figura 37: Curva de tensão corrente para amostras de concentração A4, Ca 0,925 Co 0,075Cu3 (Ti0,900 Cr0,100) 4 O12, de pastilhas sinterizadas à 1000 (curva em preto), 1050 (curva em vermelho) e 1100°C (Curva em azul) com medidas efetuadas à temperatura ambiente.



Fonte: Dados da autora.

A determinação do coeficiente linear para as amostras não-dopadas não foi possível à temperatura ambiente. A Tabela 9 apresenta os valores de tensão de ruptura (E_r), coeficiente de não linearidade (α), corrente de fuga (I_f), tensão de barreira (V_b) e densidade relativa para as amostras não-dopadas e co-dopadas sinterizadas à 1000, 1050 e 1100°C medidas à temperatura ambiente de 28°C. Para as amostras sinterizadas à 1050°C é possível visualizar que à medida em que a concentração de cromo aumentou o coeficiente de não linearidade obteve redução, comportamento similar à tensão de ruptura, desta maneira observa-se que a concentração de cromo foi inversamente proporcional à tensão de ruptura das amostras independente da temperatura de sinterização.

As Tabelas 10 a 13 apresentam os dados de caracterização elétrica obtidos para as diferentes temperaturas de medida de tensão corrente, a saber, temperatura ambiente (28°C), 60, 90, 120 e 150°C. Com exceção das amostras de CCTO não-dopado e CCTO:CoCr sinterizadas à 1000°C observa-se que o material não-dopado apresentou maiores valores de coeficiente de linearidade (entre 1,29 e 5,37) quando comparadas às amostras duplamente dopadas. O aumento da temperatura diminuiu o valor de α para a maioria das amostras analisadas salvo algumas exceções de medidas efetuadas à 150°C. É possível inferir, portanto que o aumento da temperatura proporcionou um aumento da condutividade do material, o que

pode ser confirmado com base na diminuição do valor do campo elétrico de ruptura à medida em que a temperatura de medição foi aumentada.

Afim de facilitar a visualização da influência da temperatura no coeficiente de não linearidade (α) foi elaborada a Tabela 14, a qual apresenta os valores de coeficiente de não linearidade para cada uma das temperaturas utilizadas durante a análise de tensão-corrente. Observa-se, portanto, que a temperatura influenciou negativamente no valor dos coeficientes de não linearidade obtidos.

Tabela 9: Tensão de ruptura (E_r), coeficiente de não linearidade (α), corrente de fuga (I_f), tensão de barreira (V_b) para as amostras não-dopadas e co-dopadas sinterizadas à 1000, 1050 e 1100°C medidas à temperatura ambiente de 28°C.

Sinterização	Amostra	E_r [V/cm]	Alfa	I_f [A]	V_b [V]
1000°C	A0	827,27	-	1,52E-04	6,81E-02
	A1	11432,43	0,30	1,25E-04	1,08E+00
	A2	6485,29	3,51	1,31E-04	
	A3	1086,54	1,75	1,50E-04	
	A4	1030,61	1,71	1,53E-04	
1050°C	A0	8742,73	-	-	8,66E-01
	A1	6245,45	6,58	1,18E-04	5,23E-01
	A2	3427,27	3,26	1,33E-04	3,10E-01
	A3	836,54	1,57	1,53E-04	
	A4	2267,33	2,58	1,41E-04	
1100°C	A0	9428,18	-	1,13E-04	1,28E+00
	A1	10418,92	-	1,26E-04	6,91E-01
	A2	4533,33	3,06	1,39E-04	5,23E-01
	A3	3836,36	3,04	1,38E-04	3,77E-01
	A4	3008,93	2,93	1,39E-04	3,33E-01

Fonte: Dados da autora.

Tabela 10: Tensão de ruptura (E_r), coeficiente de não linearidade (α), corrente de fuga (I_f) e tensão de barreira (V_b) para as amostras não-dopadas e co-dopadas sinterizadas à 1000, 1050 e 1100°C medidas à temperatura de 60°C.

Sinterização	Amostra	E_r [V/cm]	Alfa	I_f [A]	V_b [V]
1000°C	A0	327,27	1,23	1,55E-04	2,69E-02
	A1	6243,24	4,18	1,32E-04	5,90E-01
	A2	2382,35	1,98	1,48E-04	-
	A3	394,23	1,32	1,54E-04	-
	A4	387,76	1,29	1,58E-04	-
1050°C	A0	5290,91	5,37	1,21E-04	5,24E-01
	A1	5618,18	3,37	6,01E-04	4,71E-01
	A2	1481,82	2,05	1,47E-04	1,34E-01
	A3	317,31	1,27	1,47E-04	-
	A4	762,38	1,56	1,55E-04	-
1100°C	A0	6081,82	4,84	1,27E-04	8,24E-01
	A1	6662,16	3,76	1,35E-04	4,42E-01
	A2	1685,71	1,90	1,47E-04	1,95E-01
	A3	1381,82	1,94	1,50E-04	1,36E-01
	A4	1116,07	1,83	1,48E-04	1,24E-01

Fonte: Dados da autora.

Tabela 11: Tensão de ruptura (E_r), coeficiente de não linearidade (α), corrente de fuga (I_f) e tensão de barreira (V_b) para as amostras não-dopadas e co-dopadas sinterizadas à 1000, 1050 e 1100°C medidas à temperatura de 90°C.

Sinterização	Amostra	E_r [V/cm]	Alfa	I_f [A]	V_b [V]
1000°C	A0	190,91	1,25	1,56E-04	1,57E-02
	A1	3500,00	2,87	1,40E-04	3,31E-01
	A2	1014,71	1,43	1,54E-04	
	A3	115,38	1,12	1,72E-04	
	A4	173,47	1,14	1,60E-04	
1050°C	A0	3072,73	3,38	1,31E-04	3,04E-01
	A1	1281,82	2,05	1,49E-04	1,07E-01
	A2	636,36	1,48	1,52E-04	5,75E-02
	A3	163,46	1,18	1,64E-04	
	A4	287,13	1,21	1,53E-04	
1100°C	A0	3609,09	3,18	1,36E-04	4,89E-01
	A1	2986,49	2,58	1,43E-04	1,98E-01
	A2	723,81	1,36	1,54E-04	8,36E-02
	A3	554,55	1,35	1,57E-04	5,46E-02
	A4	419,64	1,27	1,53E-04	4,65E-02

Fonte: Dados da autora.

Tabela 12: Tensão de ruptura (E_r), coeficiente de não linearidade (α), corrente de fuga (I_f) e tensão de barreira (V_b) para as amostras não-dopadas e co-dopadas sinterizadas à 1000, 1050 e 1100°C medidas à temperatura de 120°C.

Sinterização	Amostra	E_r [V/cm]	Alfa	I_f [A]	V_b [V]
1000°C	A0	127,27	1,31	1,47E-04	1,05E-02
	A1	1189,19	1,60	1,51E-04	1,12E-01
	A2	426,47	1,19	1,56E-04	
	A3	86,54	1,17	1,53E-04	
	A4	91,84	1,13	1,65E-04	
1050°C	A0	1227,27	2,03	6,34E-05	1,22E-01
	A1	572,73	1,48	1,54E-04	4,80E-02
	A2	263,64	1,19	1,56E-04	2,38E-02
	A3	86,54	1,20	1,52E-04	
	A4	128,71	1,15	1,46E-04	
1100°C	A0	2163,64	2,33	1,47E-04	2,93E-01
	A1	1689,19	2,08	1,47E-04	1,12E-01
	A2	276,19	1,19	1,56E-04	3,19E-02
	A3	227,27	1,15	1,58E-04	2,24E-02
	A4	187,50	1,14	1,62E-04	2,08E-02

Fonte: Dados da autora.

Tabela 13: Tensão de ruptura (E_r), coeficiente de não linearidade (α), corrente de fuga (I_f) e tensão de barreira (V_b) para as amostras não-dopadas e co-dopadas sinterizadas à 1000, 1050 e 1100°C medidas à temperatura de 150°C.

Sinterização	Amostra	E_r [V/cm]	Alfa	I_f [A]	V_b [V]
1000°C	A0	90,91	1,28	1,62E-04	7,49E-03
	A1	1040,54	1,72	1,54E-04	9,83E-02
	A2	176,47	1,11	1,75E-04	
	A3	57,69	1,23	1,83E-04	
	A4	61,22	1,19	1,76E-04	
1050°C	A0	1100,00	1,69	1,51E-04	1,09E-01
	A1	190,91	1,22	1,62E-04	1,60E-02
	A2	100,00	1,17	1,70E-04	9,04E-03
	A3	57,69	1,32	1,71E-04	
	A4	69,31	1,21	1,61E-04	
1100°C	A0	818,18	1,76	1,52E-04	1,11E-01
	A1	675,68	1,44	1,54E-04	4,48E-02
	A2	142,86	1,11	1,62E-04	1,65E-02
	A3	100,00	1,09	1,61E-04	9,84E-03
	A4	89,29	1,14	1,62E-04	9,89E-03

Fonte: Dados da autora.

Tabela 14: Coeficiente de não linearidade (α) em função da temperatura durante a medida de tensão corrente.

Sinterização	Amostra	28°C	60°C	90°C	120°C	150°C
1000°C	A0	-	1,23	1,25	1,32	1,28
	A1	0,30	4,18	2,87	1,60	1,72
	A2	3,51	1,98	1,43	1,19	1,11
	A3	1,75	1,32	1,12	1,17	1,23
	A4	1,71	1,29	1,14	1,13	1,19
1050°C	A0	-	5,37	3,38	2,03	1,69
	A1	6,58	3,37	2,05	1,48	1,22
	A2	3,26	2,05	1,48	1,19	1,17
	A3	1,57	1,27	1,18	1,20	1,32
	A4	2,58	1,56	1,21	1,15	1,21
1100°C	A0	-	4,84	3,18	2,33	1,76
	A1	-	3,76	2,58	2,08	1,44
	A2	3,06	1,90	1,36	1,19	1,11
	A3	3,04	1,94	1,35	1,14	1,09
	A4	2,93	1,83	1,27	1,14	1,14

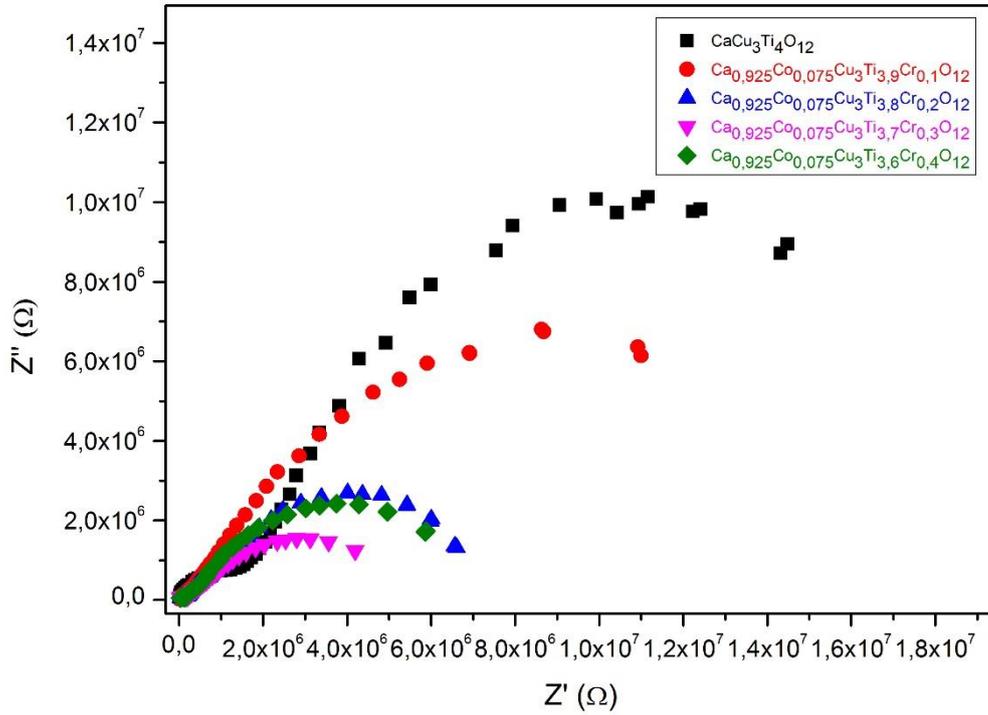
Fonte: Dados da autora.

De acordo com Liu (2001) varistores de baixa tensão possuem o valor do coeficiente de não linearidade (α) de 1,2 a 13, valores esses que foram encontrados à temperatura ambiente (28°C).

5.2.9. Espectroscopia de Impedância

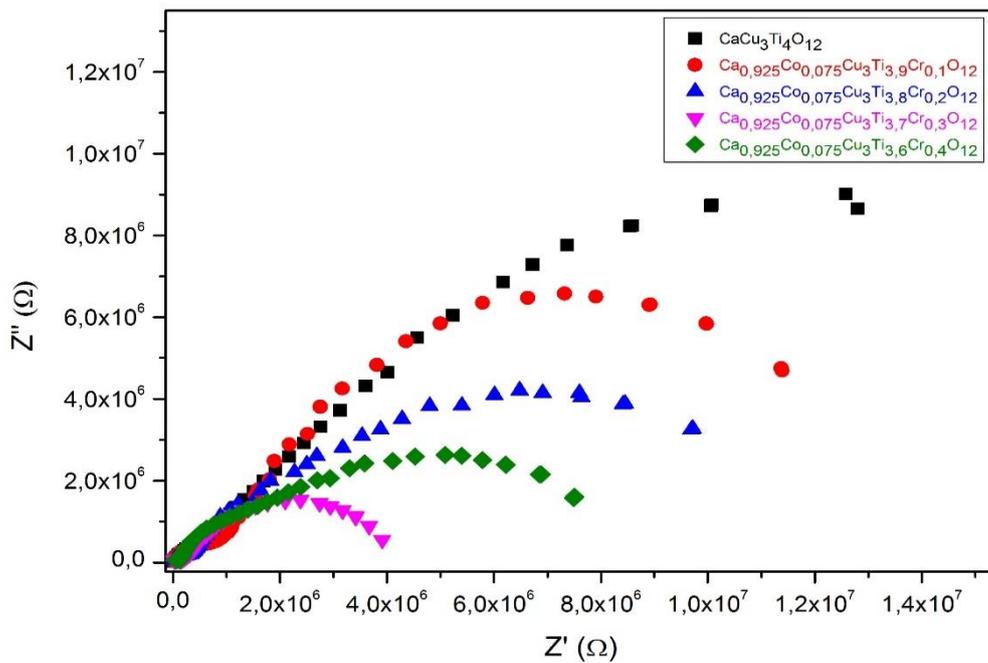
Inicialmente foram construídos diagramas Nyquist utilizando os dados coletados por meio da técnica de espectroscopia de impedância em baixa frequência, visto que o material não apresentou resposta para a leitura em alta frequência. As Figuras 38 a 40 apresentam os dados coletados à temperatura ambiente para cada amostra sintetizada agrupadas com base na temperatura de sinterização dos compactos. As amostras sintetizadas apresentaram maior resistência quando não-dopadas, indicando, portanto, que a substituição do titânio pelo cromo ocasionou um aumento da condutividade das amostras.

Figura 38: Diagrama Nyquist para amostras sinterizadas à 1000°C por 2 horas com taxa de aquecimento de 5°C/min.



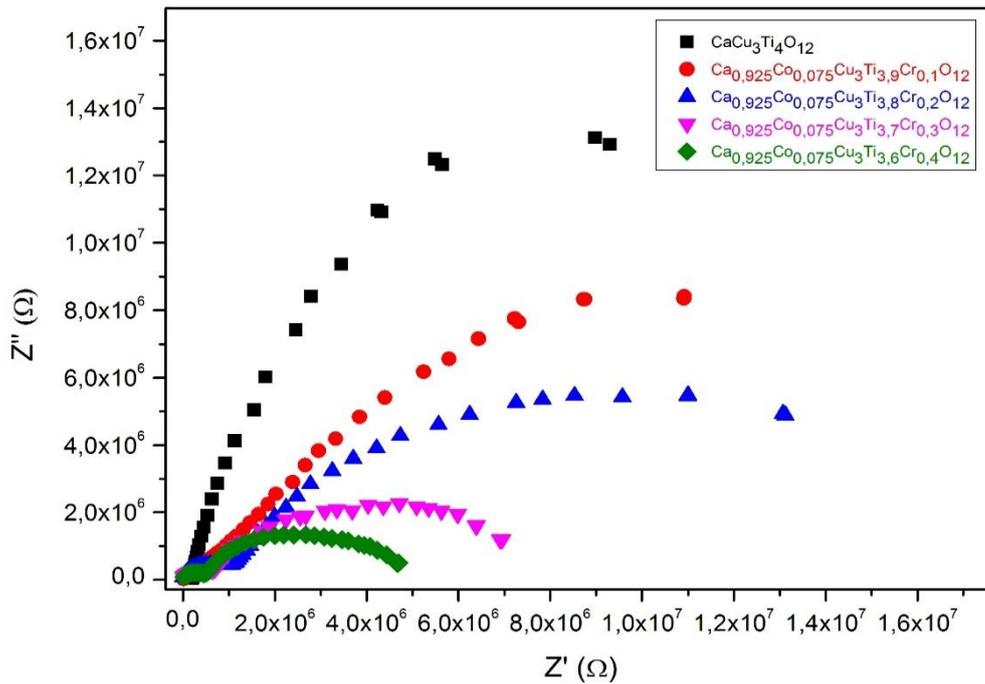
Fonte: Dados da autora.

Figura 39: Diagrama Nyquist para amostras sinterizadas à 1050°C por 2 horas com taxa de aquecimento de 5°C/min.



Fonte: Dados da autora.

Figura 40: Diagrama Nyquist para amostras sinterizadas à 1100°C por 2 horas com taxa de aquecimento de 5°C/min.

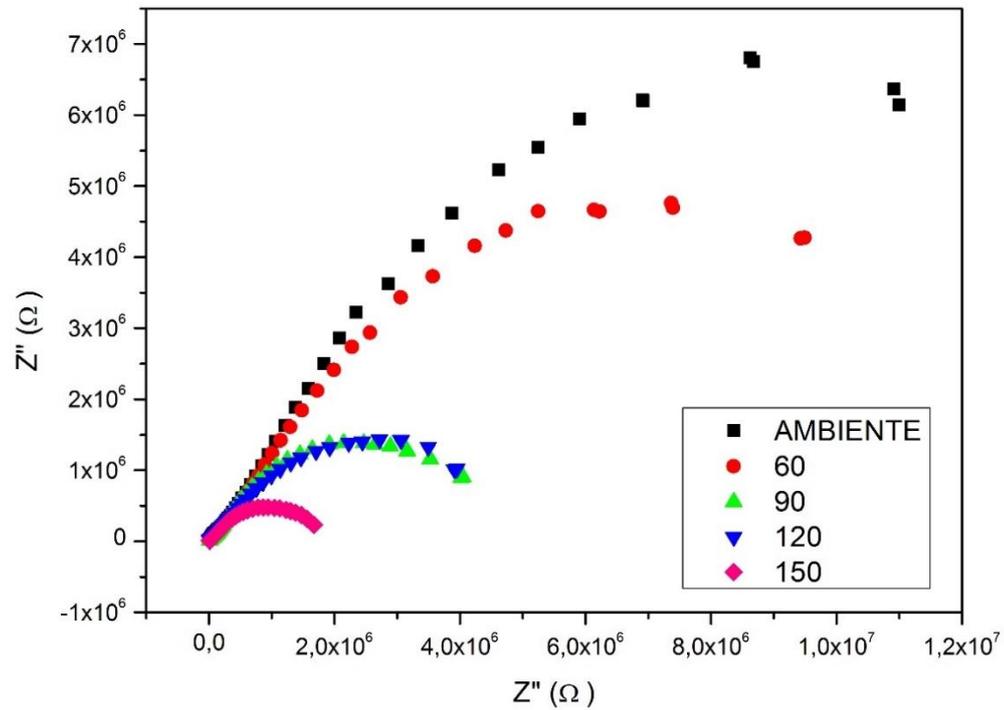


Fonte: Dados da autora.

Ao fornecer energia térmica para as amostras há então um impulso para que a condução elétrica ocorra dentro do material, desta maneira foi possível observar que as amostras quando submetidas a maiores temperaturas durante a medida de espectroscopia de impedância, apresentaram redução dos semicírculos, correspondentes a resistência do grão e contorno de grão. As Figuras 41 até 52 apresentam espectros de impedância realizados nas amostras à temperatura ambiente, 60, 90, 120 e 150°C.

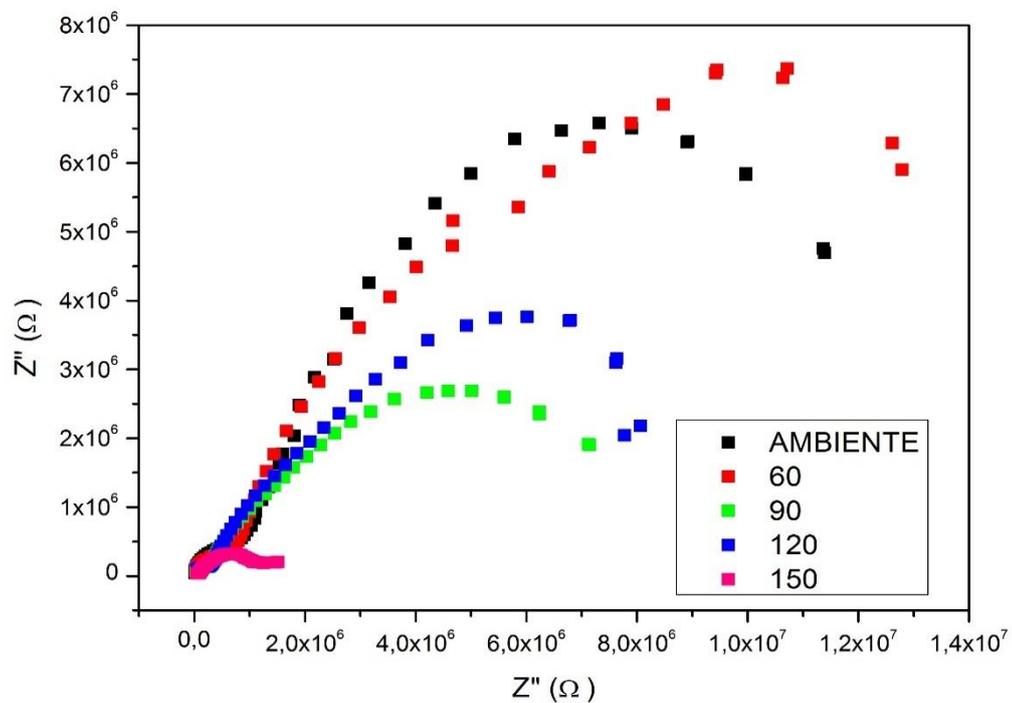
Ao fornecer energia térmica para o material provoca-se um aumento no número de portadores de carga e consequentemente de sua mobilidade ao longo do material cerâmico. Este aumento da temperatura do sistema, portanto ocasionou um crescimento das vibrações da rede, denominados fônons. Segundo Gonçalves (2017) a elevação da temperatura torna mais frequentes os espalhamentos diminuindo, portanto, a mobilidade dos portadores fato este que se encontra compensado uma vez que quanto maior a energia térmica do sistema, maior o número de portadores promovidos da banda de valência para a banda de condução, aumentando a condutividade e por consequência diminuindo a resistividade do material.

Figura 41: Espectros de impedância para medidas realizadas em diferentes temperaturas para a amostra A1, $\text{Ca}_{0,925}\text{Co}_{0,075}\text{Cu}_3(\text{Ti}_{0,975}\text{Cr}_{0,025})_4\text{O}_{12}$, sinterizada à 1000°C por 2 horas.



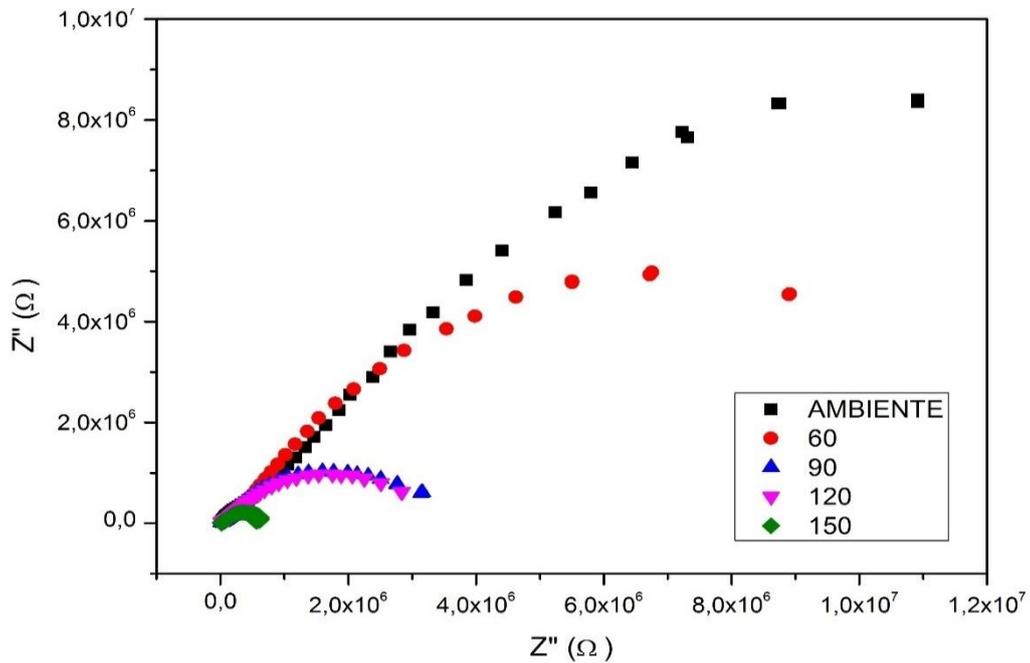
Fonte: Dados da autora.

Figura 42: Espectros de impedância para medidas realizadas em diferentes temperaturas para a amostra A1, $\text{Ca}_{0,925}\text{Co}_{0,075}\text{Cu}_3(\text{Ti}_{0,975}\text{Cr}_{0,025})_4\text{O}_{12}$, sinterizada à 1050°C por 2 horas.



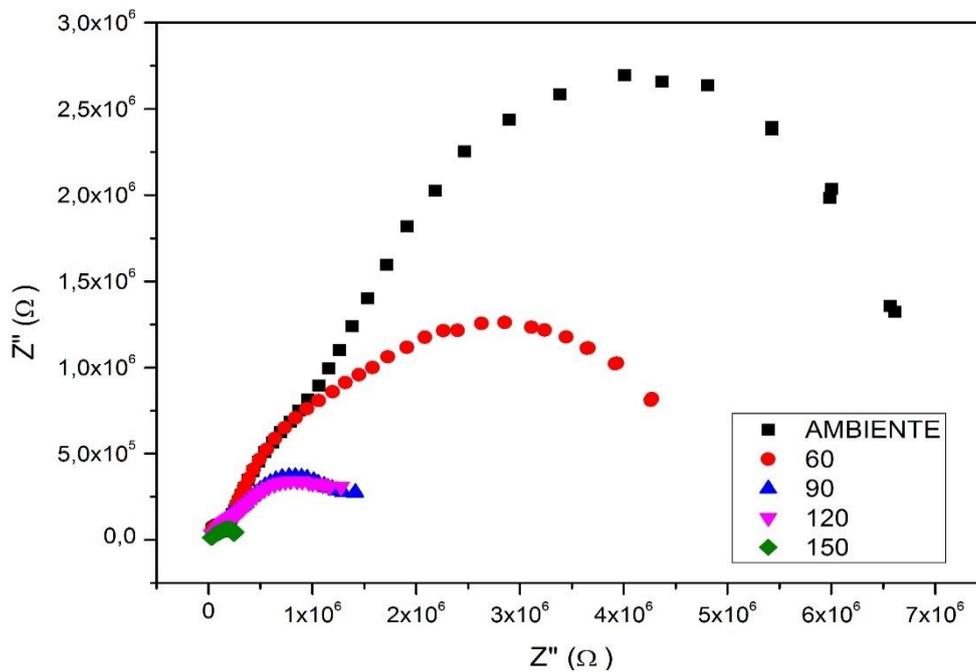
Fonte: Dados da autora.

Figura 43: Espectros de impedância para medidas realizadas em diferentes temperaturas para a amostra A1, $\text{Ca}_{0,925}\text{Co}_{0,075}\text{Cu}_3(\text{Ti}_{0,975}\text{Cr}_{0,025})_4\text{O}_{12}$, sinterizada à 1100°C por 2 horas.



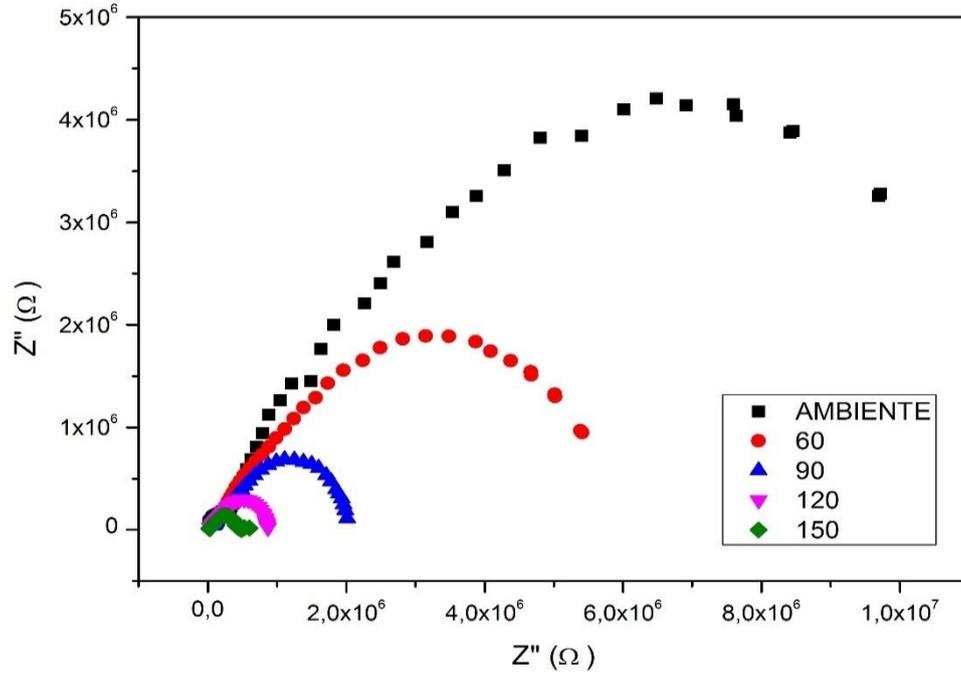
Fonte: Dados da autora.

Figura 44: Espectros de impedância para medidas realizadas em diferentes temperaturas para a amostra A2, $\text{Ca}_{0,925}\text{Co}_{0,075}\text{Cu}_3(\text{Ti}_{0,950}\text{Cr}_{0,050})_4\text{O}_{12}$, sinterizada à 1000°C por 2 horas.



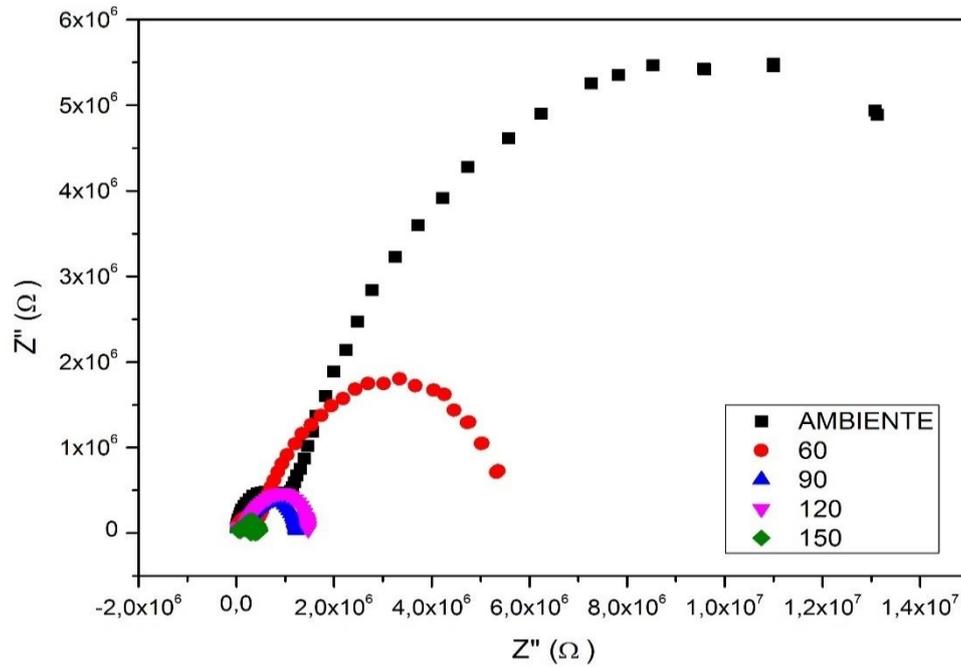
Fonte: Dados da autora.

Figura 45: Espectros de impedância para medidas realizadas em diferentes temperaturas para a amostra A2, $\text{Ca}_{0,925}\text{Co}_{0,075}\text{Cu}_3(\text{Ti}_{0,950}\text{Cr}_{0,050})_4\text{O}_{12}$, sinterizada à 1050°C por 2 horas.



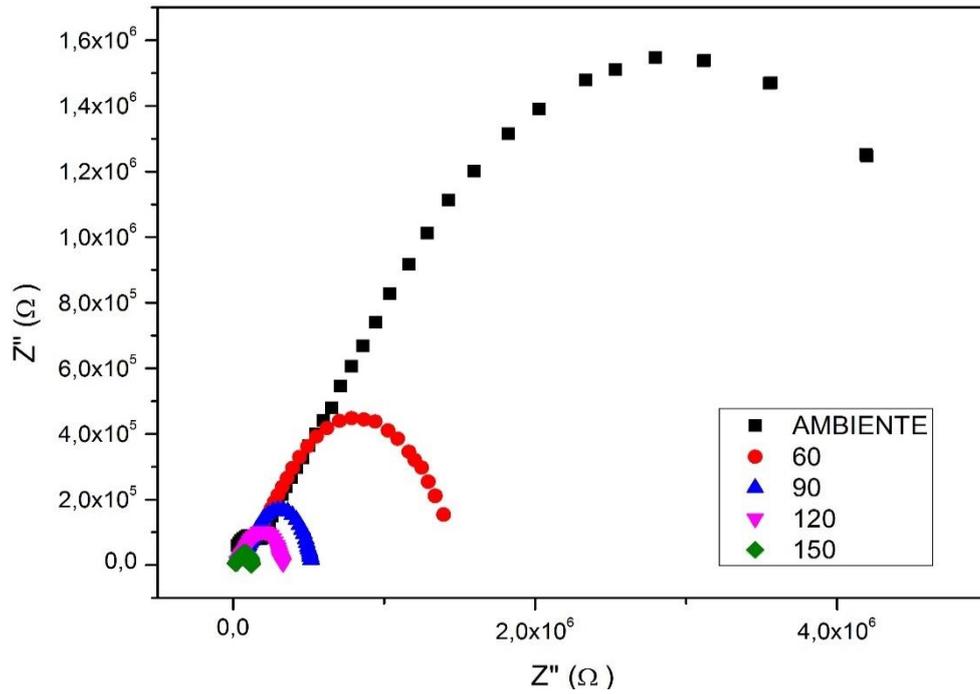
Fonte: Dados da autora.

Figura 46: Espectros de impedância para medidas realizadas em diferentes temperaturas para a amostra A2, $\text{Ca}_{0,925}\text{Co}_{0,075}\text{Cu}_3(\text{Ti}_{0,950}\text{Cr}_{0,050})_4\text{O}_{12}$, sinterizada à 1100°C por 2 horas.



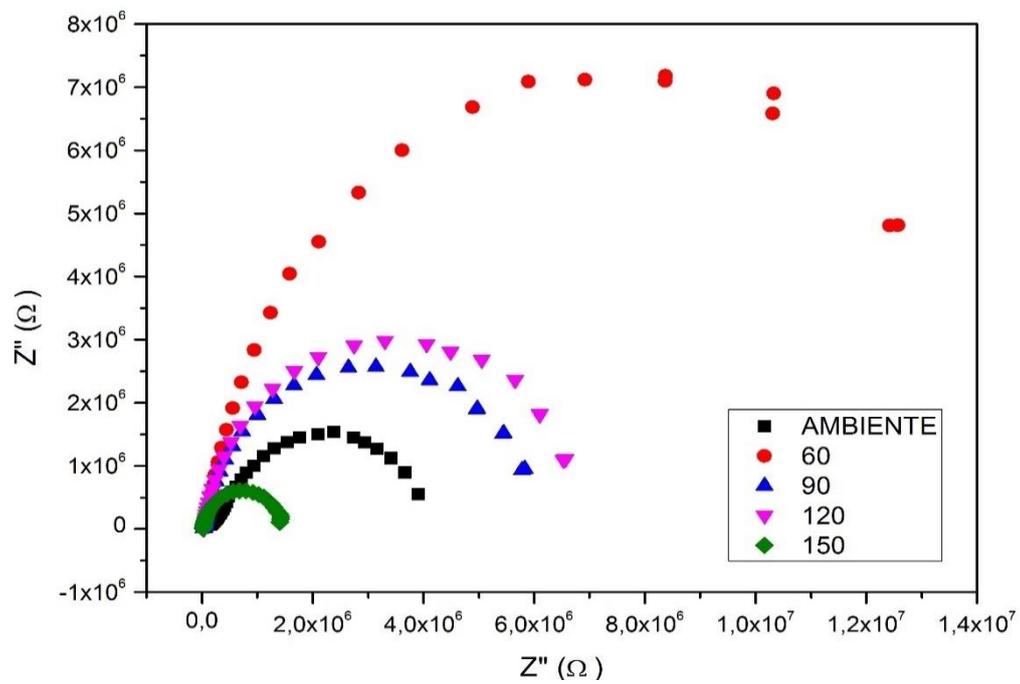
Fonte: Dados da autora.

Figura 47: Espectros de impedância para medidas realizadas em diferentes temperaturas para a amostra A3, $\text{Ca}_{0,925}\text{Co}_{0,075}\text{Cu}_3(\text{Ti}_{0,925}\text{Cr}_{0,075})_4\text{O}_{12}$, sinterizada à 1000°C por 2 horas.



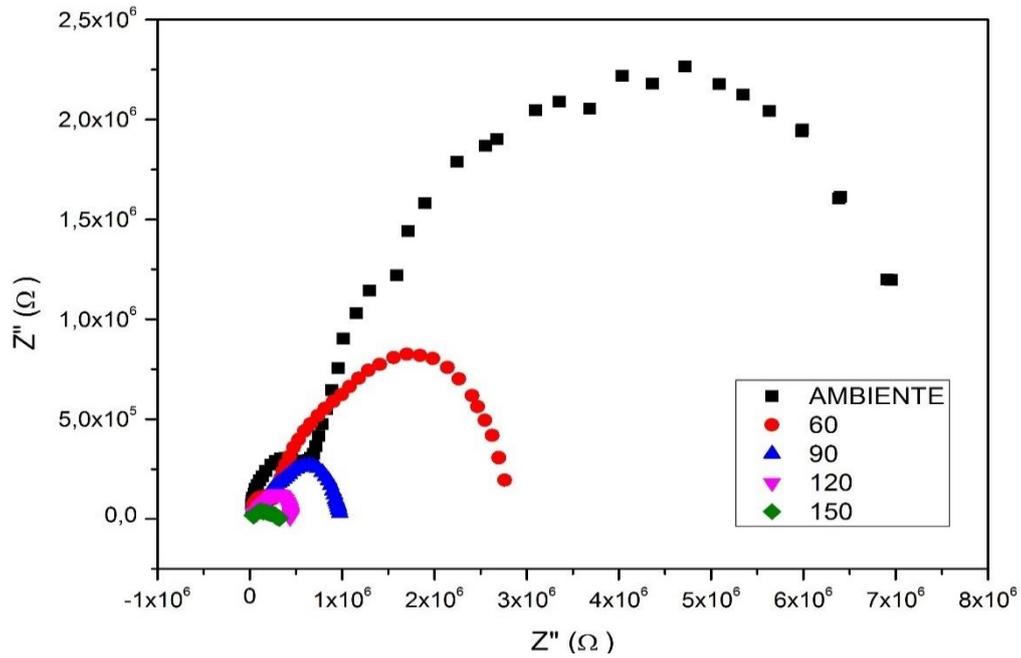
Fonte: Dados da autora.

Figura 48: Espectros de impedância para medidas realizadas em diferentes temperaturas para a amostra A3, $\text{Ca}_{0,925}\text{Co}_{0,075}\text{Cu}_3(\text{Ti}_{0,925}\text{Cr}_{0,075})_4\text{O}_{12}$, sinterizada à 1050°C por 2 horas.



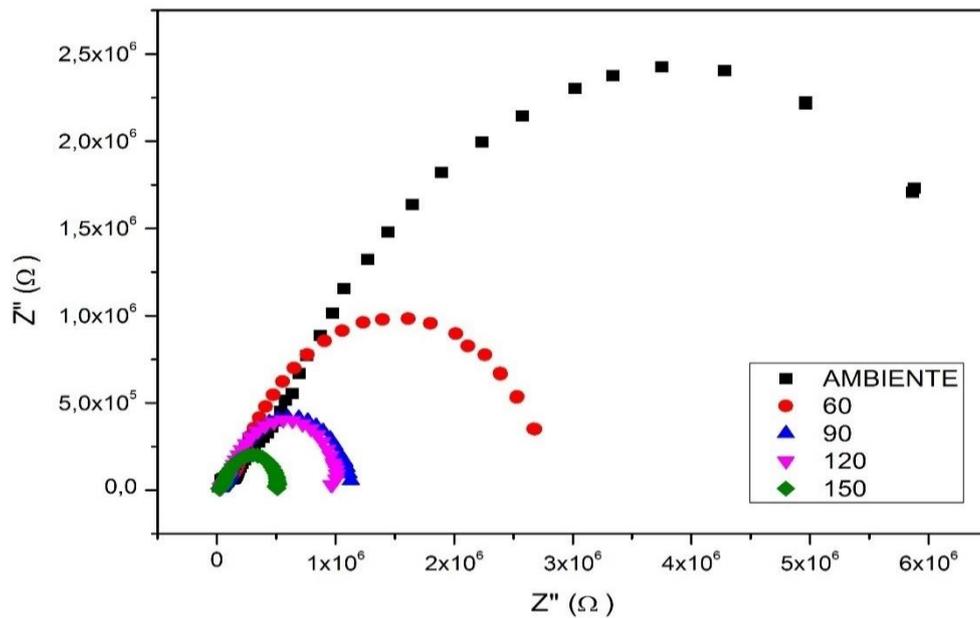
Fonte: Dados da autora.

Figura 49: Espectros de impedância para medidas realizadas em diferentes temperaturas para a amostra A3, $\text{Ca}_{0,925}\text{Co}_{0,075}\text{Cu}_3(\text{Ti}_{0,925}\text{Cr}_{0,075})_4\text{O}_{12}$, sinterizada à 1100°C por 2 horas.



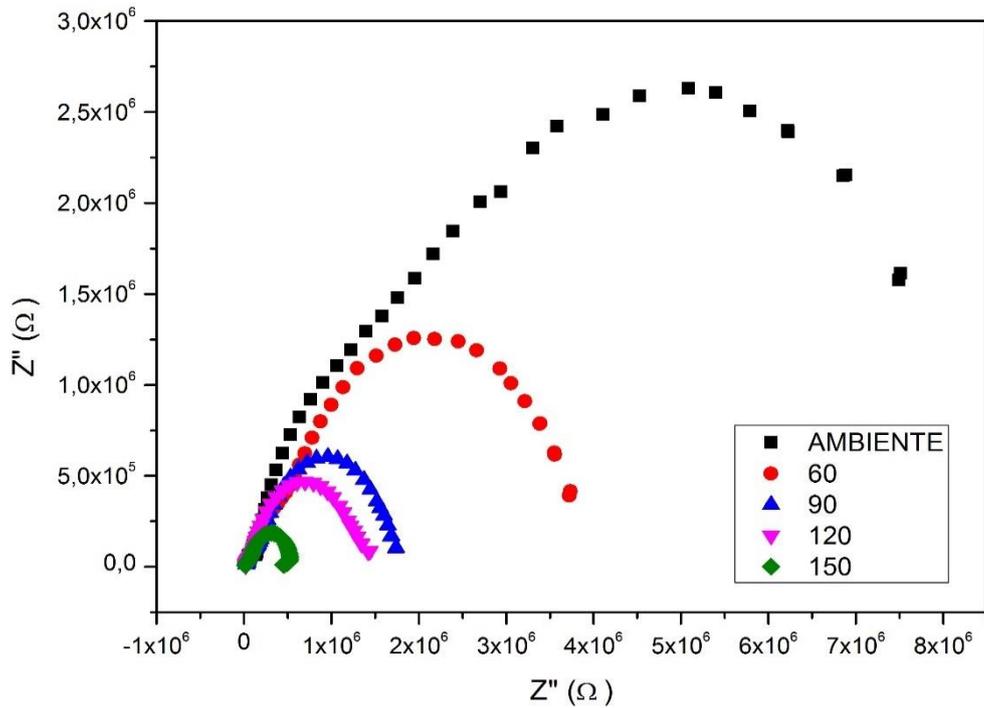
Fonte: Dados da autora.

Figura 50: Espectros de impedância para medidas realizadas em diferentes temperaturas para a amostra A4, $\text{Ca}_{0,925}\text{Co}_{0,075}\text{Cu}_3(\text{Ti}_{0,900}\text{Cr}_{0,100})_4\text{O}_{12}$, sinterizada à 1000°C por 2 horas



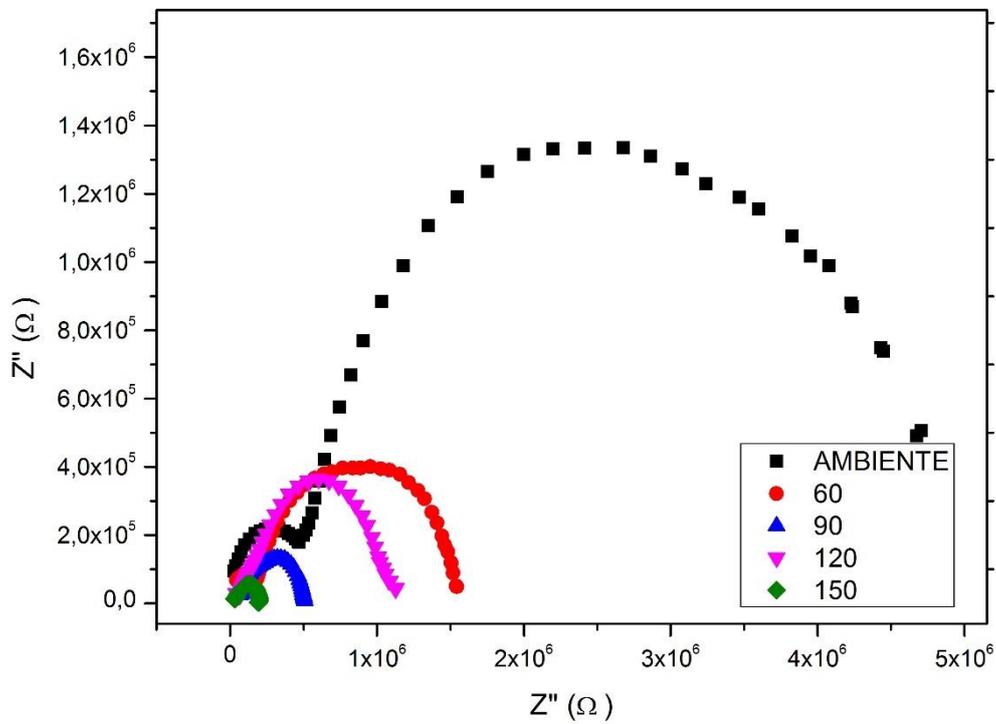
Fonte: Dados da autora.

Figura 51: Espectros de impedância para medidas realizadas em diferentes temperaturas para a amostra A4, $\text{Ca}_{0,925}\text{Co}_{0,075}\text{Cu}_3(\text{Ti}_{0,900}\text{Cr}_{0,100})_4\text{O}_{12}$, sinterizada à 1050°C por 2 horas.



Fonte: Dados da autora.

Figura 52: Espectros de impedância para medidas realizadas em diferentes temperaturas para a amostra A4, $\text{Ca}_{0,925}\text{Co}_{0,075}\text{Cu}_3(\text{Ti}_{0,900}\text{Cr}_{0,100})_4\text{O}_{12}$, sinterizada à 1100°C por 2 horas.



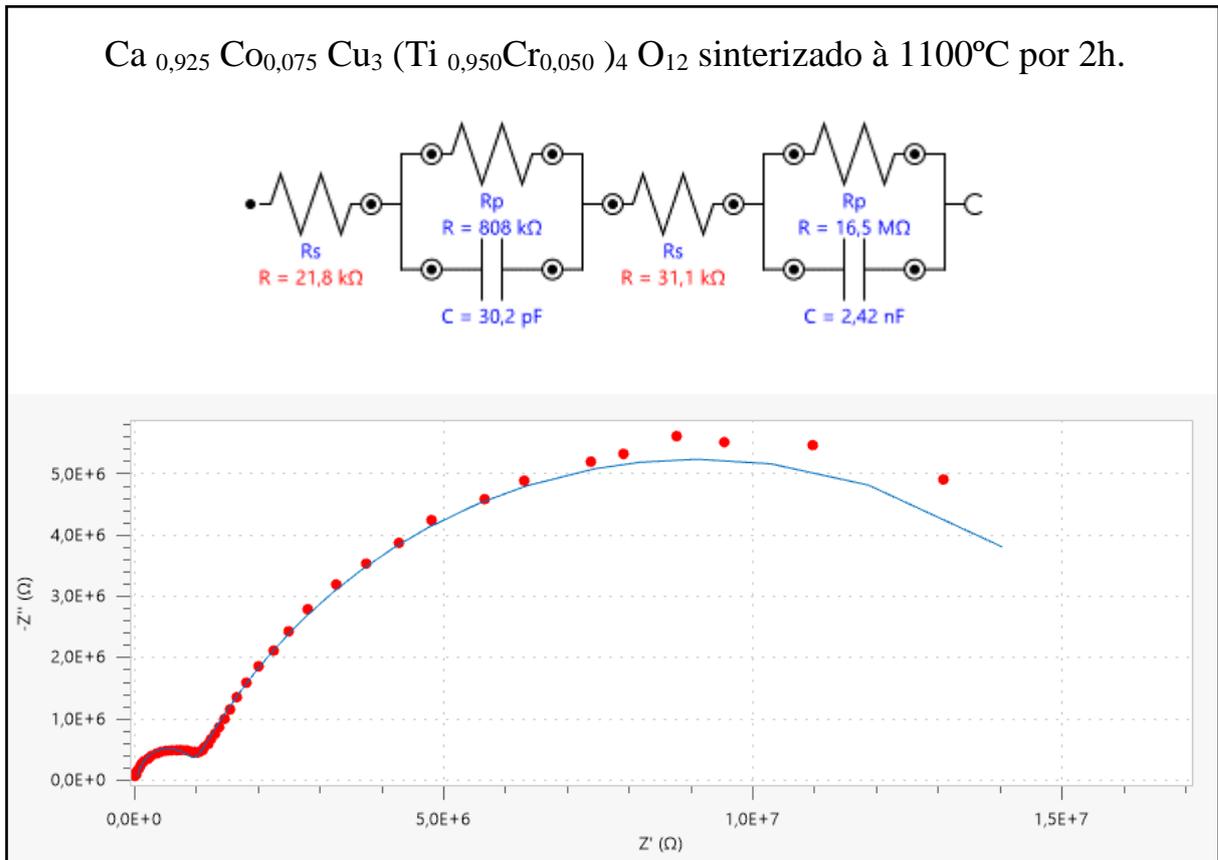
Fonte: Dados da autora.

O comportamento elétrico das amostras sinterizadas por 2 horas no patamar de 1100°C foi avaliado por meio do software de análise de dados de espectroscopia de impedância NOVA 2.1. Por meio de um ajuste foi possível encontrar o circuito equivalente das amostras analisadas a temperatura ambiente. A Figura 53 apresenta o circuito equivalente encontrado para a amostra de CCTO co-dopada com cobalto 0,075 mol e cromo 0,050 mol sinterizada por 2 horas à 1100°C e analisada à temperatura ambiente. Por meio do software foi possível efetuar o ajuste com base nos pontos experimentais conforme ilustrado nas Figura 53, 54 e 55. Observa-se que as amostras apresentaram comportamento similar com uma associação de um resistor em série com capacitor em paralelo a um segundo resistor tanto para o grão (primeira associação) e para o contorno do grão (segunda associação). De acordo com os resultados expressos pela análise de espectroscopia de impedância, observa-se que o valor da resistência do grão em série com o sistema apresentou valor inferior à resistência do contorno de grão (21,8 k Ω grão e 31,1 k Ω contorno de grão), visto que para a execução da simulação são efetuadas análises individuais para cada semicírculo inicialmente, podendo, portanto, separar as contribuições individuais do grão e contorno de grão.

O aumento da concentração de cromo promoveu um aumento na resistência conforme representado nos circuitos equivalentes, porém os maiores valores foram encontrados para temperatura de 1100°C da amostra $\text{Ca}_{0,925}\text{Co}_{0,075}\text{Cu}_3(\text{Ti}_{0,925}\text{Cr}_{0,075})_4\text{O}_{12}$ denominada A3.

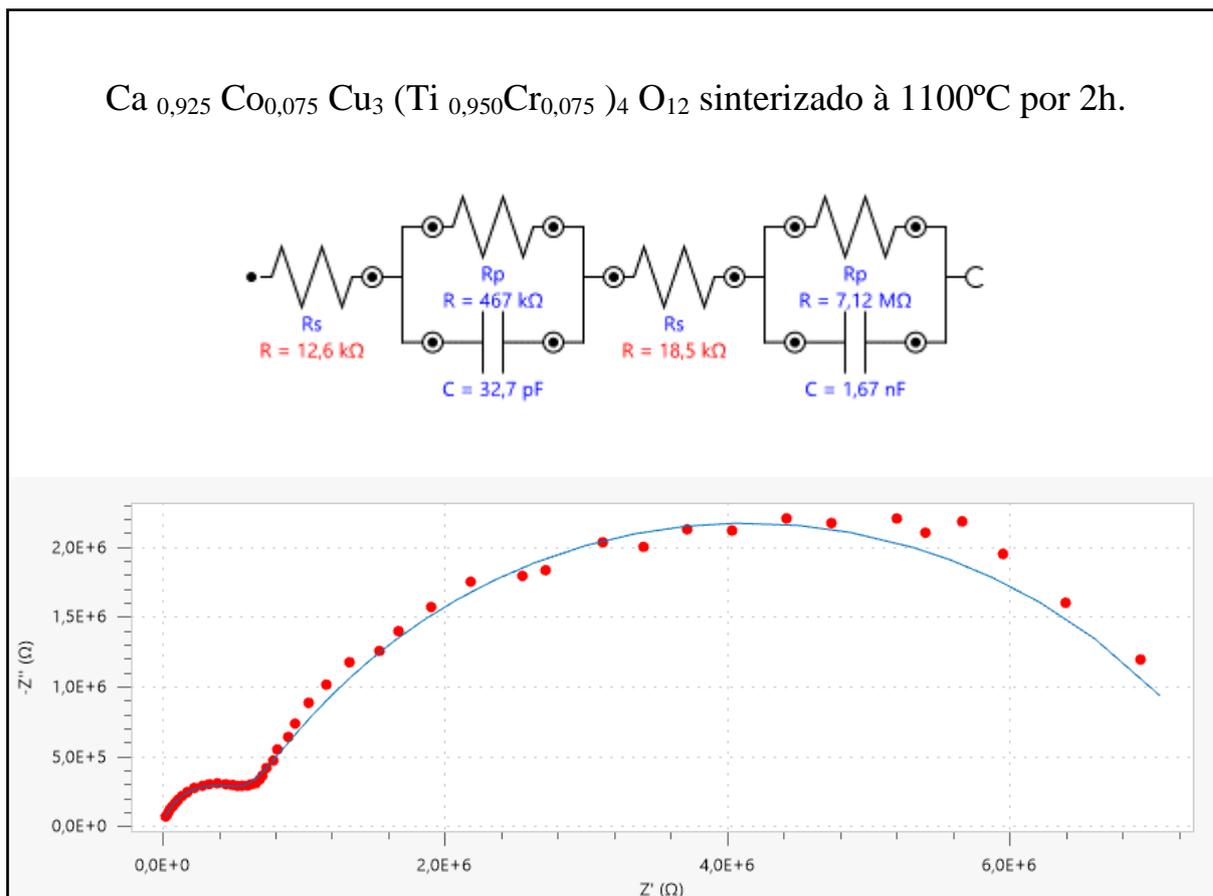
Com base nos valores de capacitância, observa-se ainda que o contorno de grão apresentou valores elevados quando comparado aos valores encontrados para a região do grão (ordem de pF = 10^{-12} F para o grão e de nF = 10^{-9} F para os contornos de grão) para as amostras sinterizadas por 2 horas na temperatura de 1100°C. Amostras não-dopadas e dopadas com 0,025 mol de cromo não foram analisadas devido à contribuição do eletrodo que impossibilitou a simulação utilizando o software NOVA 2.1.1, porém observou-se por meio dos diagramas Nyquist que essas amostras apresentaram maior resistência na região pertencente ao contorno, sendo este influenciado pela contribuição do eletrodo conforme ilustrado nos gráficos presentes na Figura 40.

Figura 53: Circuito equivalente para amostra CCTO:CoCr 0,050 sinterizado à 1100°C por 2 horas.



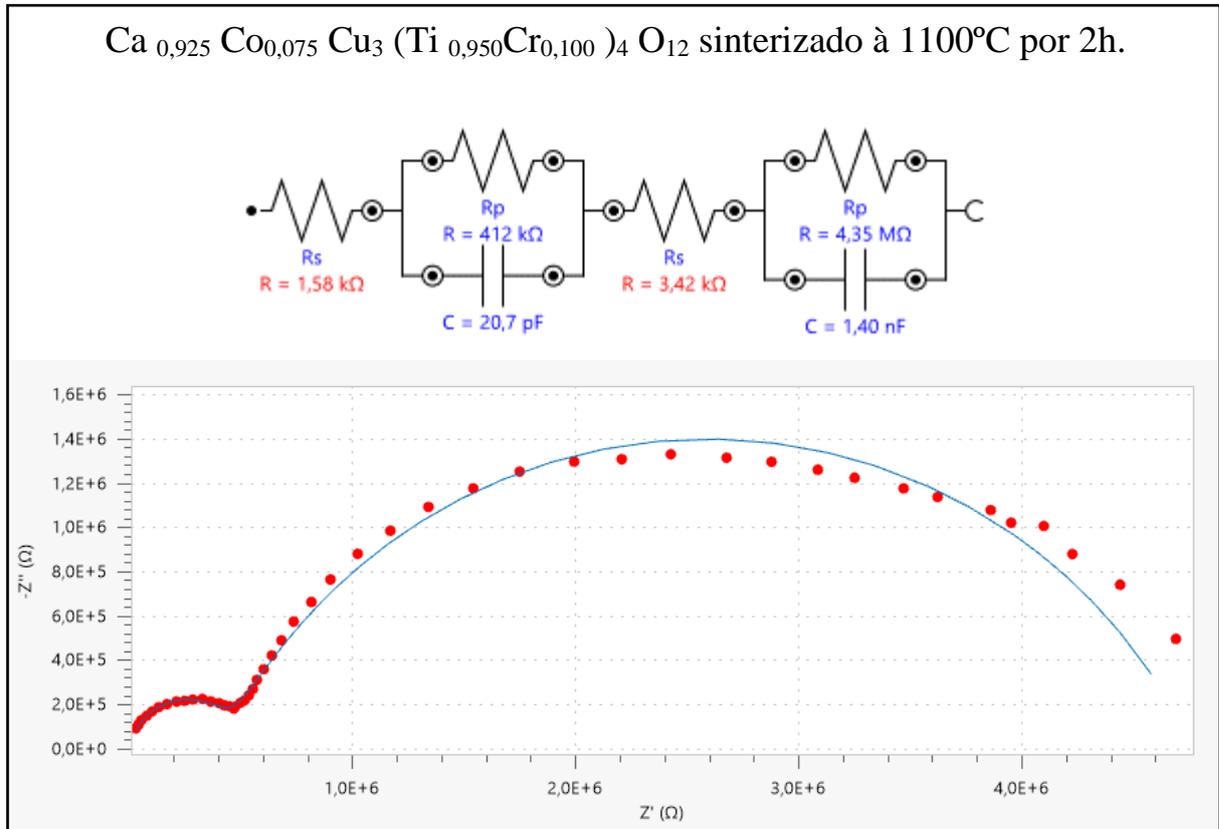
Fonte: Dados da autora.

Figura 54: Circuito equivalente para amostra de CCTO:CoCr 0,075 sinterizado à 1100°C por 2 horas.



Fonte: Dados da autora.

Figura 55: Circuito equivalente para amostra de CCTO:CoCr 0,100 sinterizado à 1100°C por 2 horas.



Fonte: Dados da autora.

5.2.10. Influência da Temperatura

A espectroscopia de impedância com variação da temperatura de medida permitiu o cálculo da energia de ativação dos materiais sintetizados, esta energia representa o valor de energia necessário para que o material inicie o processo de condução. Para este cálculo é, portanto, utilizada a equação de Arrhenius, a qual encontra-se descrita na equação 33.

$$\sigma = \sigma_0 e^{\frac{-E_a}{k_B \cdot T}} \quad (33)$$

Onde σ representa a condutividade do material, σ_0 é a condutividade elétrica quando a temperatura tende ao infinito, E_a , representa a energia de ativação do processo de condução, k_B , a constante de Boltzmann e T a temperatura em Kelvin em que a análise foi efetuada. Segundo a equação de Arrhenius, observa-se que há dependência da condutividade (σ) de uma determinada espécie iônica com a temperatura. A fim de estimar o valor da energia de ativação para cada uma das amostras duplamente dopadas aplicou-se o logaritmo na equação de Arrhenius a fim de linearizar a função. Desta maneira, obtêm-se que:

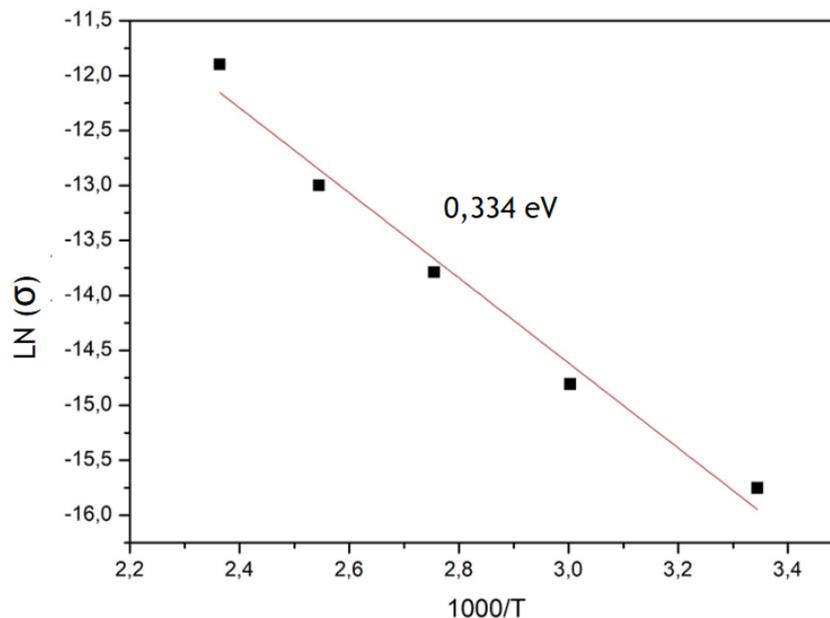
$$\ln\sigma - \ln\sigma_0 = \ln\left(e^{\frac{-Ea}{k_B.T}}\right) \quad (34)$$

$$\ln\sigma = \frac{-Ea}{k_B.T} + \ln\sigma_0 \quad (35)$$

Com base nessa manipulação matemática e baseando-se na equação da reta ($y=ax +b$), foram construídos gráficos $\frac{1}{T}$ (eixo x) e $\ln\sigma$ (eixo y), comparando, portanto, com a equação 35, a qual representa a forma linearizada da equação de Arrhenius deste modo podemos inferir que a energia de ativação (Ea) encontra-se representada pelo valor do coeficiente angular da reta (a) multiplicado pela constante de Boltzmann.

Utilizando os dados coletados por meio da técnica de espectroscopia de impedância e com base nos gráficos de condutividade em função da temperatura foram calculadas as energias de ativação para os materiais duplamente dopados sintetizados via método tradicional de mistura de óxidos. A Figura 56 apresenta a energia calculada para a amostra A3, $\text{Ca}_{0,925}\text{Co}_{0,075}\text{Cu}_3(\text{Ti}_{0,925}\text{Cr}_{0,075})_4\text{O}_{12}$, tratada termicamente por 2 horas à 1100°C, o mesmo procedimento foi repetido para cada uma das amostras duplamente dopadas sinterizadas à 1100°C. A Tabela 15 apresenta os valores obtidos de energia de ativação para os diferentes tratamentos térmicos e concentração de dopantes.

Figura 56: Condutividade em função da temperatura para o cálculo da Energia de Ativação de amostra de CCTO duplamente dopado com concentração de cromo igual à 0,075 mol sinterizada à 1100°C por 2 horas.



Fonte: Dados da autora.

Tabela 15: Energia de ativação (E_a) calculada com base na equação de Arrhenius para amostras duplamente dopadas sinterizadas à 1000, 1050 e 1100°C.

Amostra	Código	Temperatura de Sinterização (°C)	E_a (eV)
$\text{Ca}_{0,925}\text{Co}_{0,075}\text{Cu}_3(\text{Ti}_{0,975}\text{Cr}_{0,025})_4\text{O}_{12}$	A1	1000	0,160
$\text{Ca}_{0,925}\text{Co}_{0,075}\text{Cu}_3(\text{Ti}_{0,950}\text{Cr}_{0,050})_4\text{O}_{12}$	A2		0,270
$\text{Ca}_{0,925}\text{Co}_{0,075}\text{Cu}_3(\text{Ti}_{0,925}\text{Cr}_{0,075})_4\text{O}_{12}$	A3		0,302
$\text{Ca}_{0,925}\text{Co}_{0,075}\text{Cu}_3(\text{Ti}_{0,900}\text{Cr}_{0,100})_4\text{O}_{12}$	A4		0,210
$\text{Ca}_{0,925}\text{Co}_{0,075}\text{Cu}_3(\text{Ti}_{0,975}\text{Cr}_{0,025})_4\text{O}_{12}$	A1	1050	0,169
$\text{Ca}_{0,925}\text{Co}_{0,075}\text{Cu}_3(\text{Ti}_{0,950}\text{Cr}_{0,050})_4\text{O}_{12}$	A2		0,282
$\text{Ca}_{0,925}\text{Co}_{0,075}\text{Cu}_3(\text{Ti}_{0,925}\text{Cr}_{0,075})_4\text{O}_{12}$	A3		0,077
$\text{Ca}_{0,925}\text{Co}_{0,075}\text{Cu}_3(\text{Ti}_{0,900}\text{Cr}_{0,100})_4\text{O}_{12}$	A4		0,220
$\text{Ca}_{0,925}\text{Co}_{0,075}\text{Cu}_3(\text{Ti}_{0,975}\text{Cr}_{0,025})_4\text{O}_{12}$	A1	1100	0,234
$\text{Ca}_{0,925}\text{Co}_{0,075}\text{Cu}_3(\text{Ti}_{0,950}\text{Cr}_{0,050})_4\text{O}_{12}$	A2		0,284
$\text{Ca}_{0,925}\text{Co}_{0,075}\text{Cu}_3(\text{Ti}_{0,925}\text{Cr}_{0,075})_4\text{O}_{12}$	A3		0,334
$\text{Ca}_{0,925}\text{Co}_{0,075}\text{Cu}_3(\text{Ti}_{0,900}\text{Cr}_{0,100})_4\text{O}_{12}$	A4		0,236

Fonte: Dados da autora.

A energia de ativação apresentou variação dos valores conforme a dopagem e temperatura de sinterização empregada durante a síntese das pastilhas de CCTO duplamente dopadas. O baixo valor de energia de ativação (E_a) para a amostra sinterizada à 1050°C por 2 horas provavelmente encontra-se atribuído à interferência do eletrodo de prata. Afim de verificar as contribuições individuais de grão e contorno de grão para a energia de ativação total exibida pelo material, Tabela 15, construiu-se a Tabela 16, onde a energia de ativação exibida pelo grão e contorno de grão foram calculadas com base nos gráficos de impedância cujos semicírculos correspondentes foram evidenciados nos diagramas Nyquist.

Observa-se que as energias de ativação exibidas pelos contornos de grão apresentaram maiores valores para todas amostras em que a separação das contribuições individuais foi possível. Com base na Tabela 16 pode-se ainda inferir que o aumento da temperatura de sinterização ocasionou aumento da energia de ativação tanto no grão quanto nos contornos de grão para todas as amostras sintetizadas, fato este que corrobora com o comportamento total do material exibido na Tabela 15.

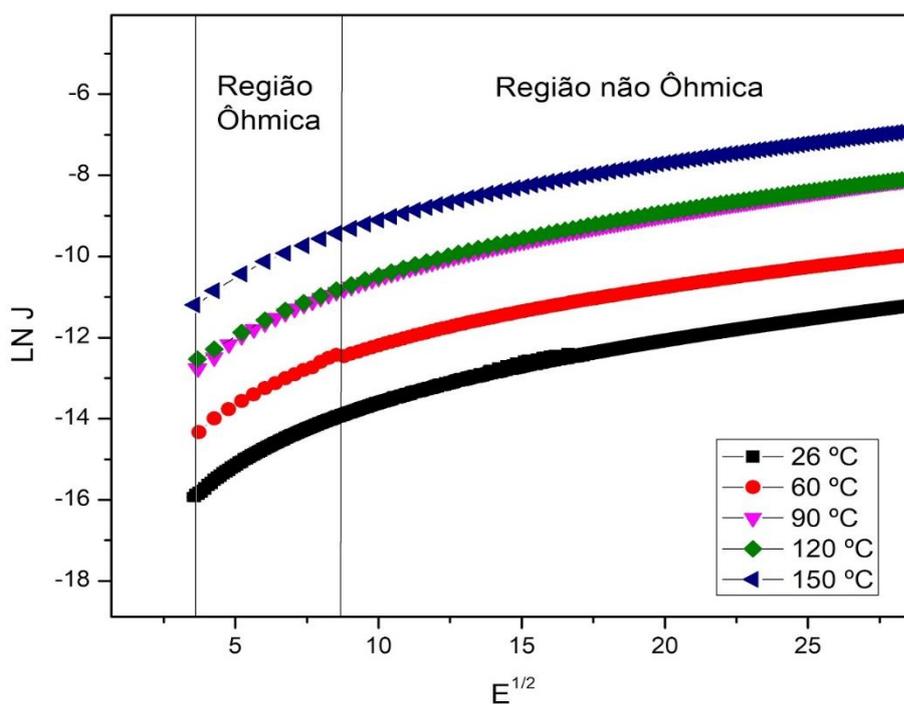
Tabela 16: Energias de ativação (E_a) do grão e contorno de grão calculadas com base na equação de Arrhenius para amostras duplamente dopadas sinterizadas à 1000, 1050 e 1100°C.

Amostra	Temperatura	E_a Grão [eV]	E_a Contorno de Grão [eV]
$\text{Ca}_{0,925}\text{Co}_{0,075}\text{Cu}_3(\text{Ti}_{0,975}\text{Cr}_{0,025})_4\text{O}_{12}$		-	-
$\text{Ca}_{0,925}\text{Co}_{0,075}\text{Cu}_3(\text{Ti}_{0,950}\text{Cr}_{0,050})_4\text{O}_{12}$	1000	0,114	0,212
$\text{Ca}_{0,925}\text{Co}_{0,075}\text{Cu}_3(\text{Ti}_{0,925}\text{Cr}_{0,075})_4\text{O}_{12}$		0,201	0,311
$\text{Ca}_{0,925}\text{Co}_{0,075}\text{Cu}_3(\text{Ti}_{0,900}\text{Cr}_{0,100})_4\text{O}_{12}$		0,147	0,204
$\text{Ca}_{0,925}\text{Co}_{0,075}\text{Cu}_3(\text{Ti}_{0,975}\text{Cr}_{0,025})_4\text{O}_{12}$		-	-
$\text{Ca}_{0,925}\text{Co}_{0,075}\text{Cu}_3(\text{Ti}_{0,950}\text{Cr}_{0,050})_4\text{O}_{12}$	1050	0,200	0,265
$\text{Ca}_{0,925}\text{Co}_{0,075}\text{Cu}_3(\text{Ti}_{0,925}\text{Cr}_{0,075})_4\text{O}_{12}$		-	-
$\text{Ca}_{0,925}\text{Co}_{0,075}\text{Cu}_3(\text{Ti}_{0,900}\text{Cr}_{0,100})_4\text{O}_{12}$		-	-
$\text{Ca}_{0,925}\text{Co}_{0,075}\text{Cu}_3(\text{Ti}_{0,975}\text{Cr}_{0,025})_4\text{O}_{12}$		-	-
$\text{Ca}_{0,925}\text{Co}_{0,075}\text{Cu}_3(\text{Ti}_{0,950}\text{Cr}_{0,050})_4\text{O}_{12}$	1100	0,214	0,294
$\text{Ca}_{0,925}\text{Co}_{0,075}\text{Cu}_3(\text{Ti}_{0,925}\text{Cr}_{0,075})_4\text{O}_{12}$		0,232	0,352
$\text{Ca}_{0,925}\text{Co}_{0,075}\text{Cu}_3(\text{Ti}_{0,900}\text{Cr}_{0,100})_4\text{O}_{12}$		0,225	0,273

Fonte: Dados da autora.

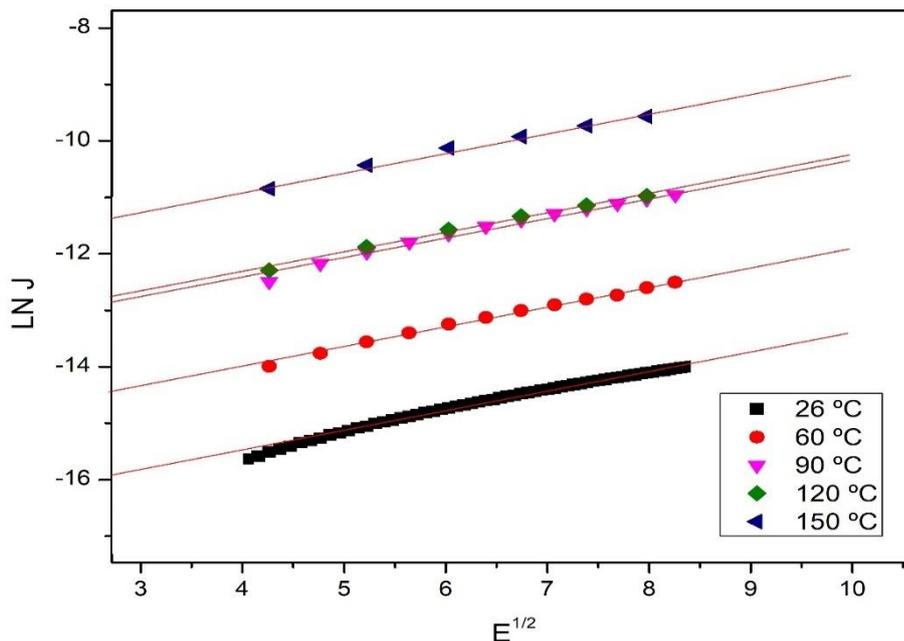
As Figuras 57 e 58 apresentam os resultados das medidas elétricas em função da temperatura para a amostra de CCTO não-dopado (A0) sinterizada à 1100°C por duas horas em ar atmosférico. Por meio dos gráficos é possível observar que o aumento da temperatura em que as medidas de tensão corrente foram efetuadas ocasionou uma diminuição do campo elétrico, ou seja, a um aumento de condutividade com a temperatura, este resultado encontra-se de acordo com os estudos acerca de sistemas de $\text{SnO}_2+\text{CoO}+\text{ZnO}$ sintetizados por Moura Filho (2003).

Figura 57: Curva de tensão corrente para a amostra de CCTO não-dopado sinterizada a 1100°C por 2h em diferentes temperaturas.



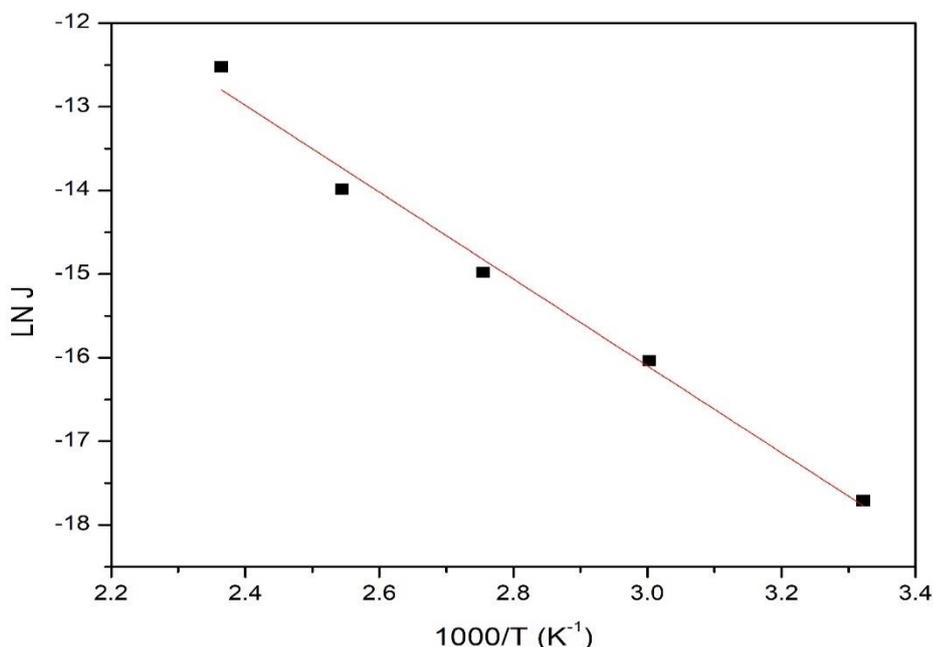
Fonte: Dados da autora

Figura 58: Extrapolação da região ôhmica das curvas $\ln J \times E^{1/2}$ em diferentes temperaturas para valores de $E=0$ da amostra de CCTO não-dopado sinterizada a 1100°C por 2h.



Fonte: Dados da Autora.

Figura 59: Extrapolação das curvas $\ln J \times 1000/T$ em diferentes temperaturas para a amostra de CCTO não-dopado sinterizada a 1100°C por 2h.

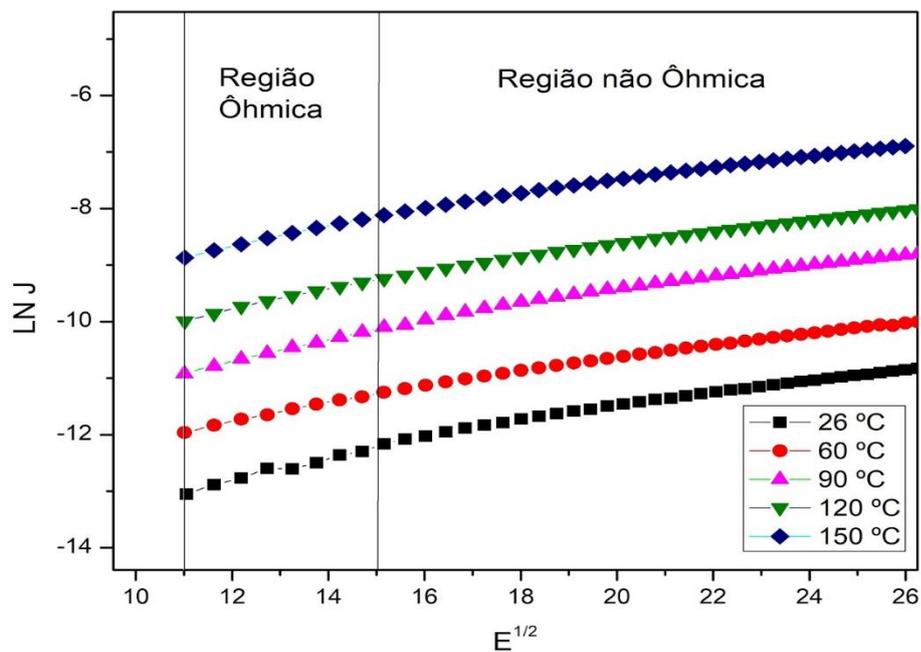


Fonte: Dados da Autora

O mesmo procedimento foi repetido para as diferentes concentrações de dopagem das amostras sinterizadas em atmosfera ambiente com taxa de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até atingir o patamar de 1100°C por 2 horas. As Figuras 60 a 71 ilustram o tratamento dos dados das

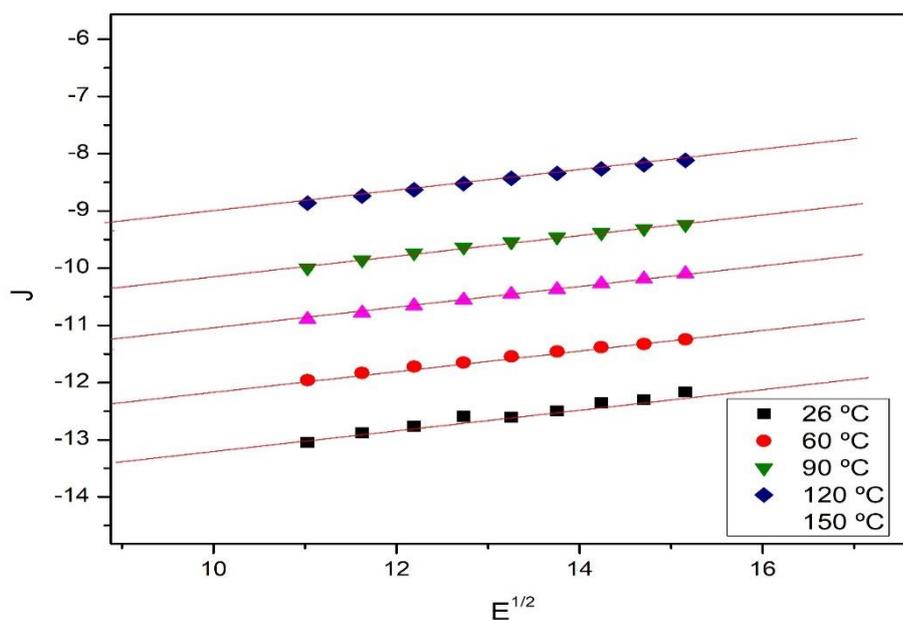
medidas de tensão corrente utilizados para determinação da altura (Φ_B) e largura (β) da barreira potencial por meio das inclinações das curvas $\ln J \times E^{1/2}$, sendo estas representadas na Tabela 17.

Figura 60: Curva de tensão corrente para a amostra de $\text{Ca}_{0,925}\text{Co}_{0,075}\text{Cu}_3(\text{Ti}_{0,975}\text{Cr}_{0,025})_4\text{O}_{12}$ (A1) sinterizada a 1100°C por 2h em diferentes temperaturas.



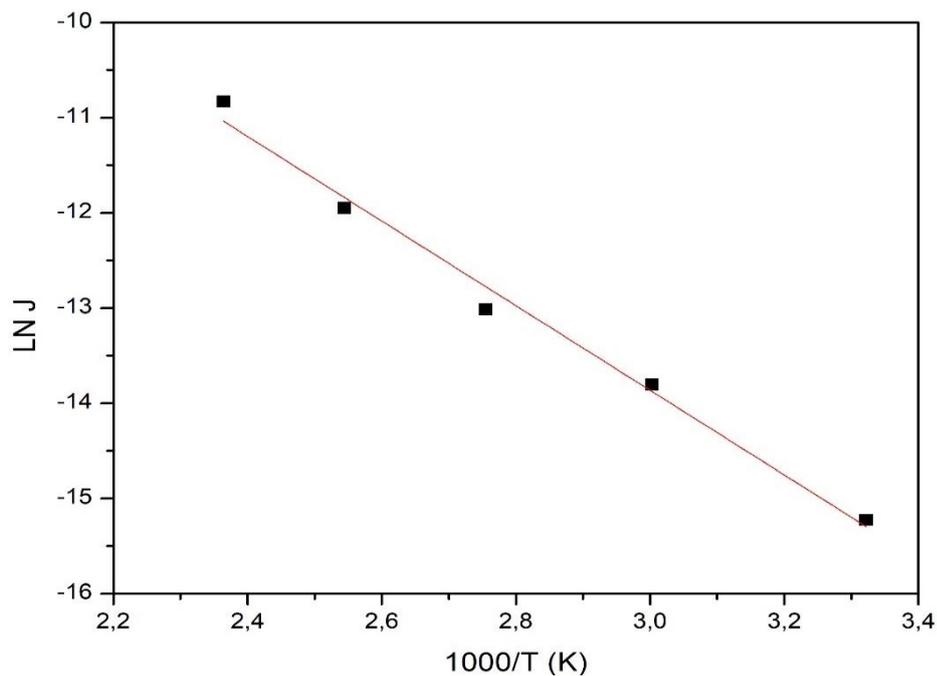
Fonte: Dados da autora

Figura 61: Extrapolação da região ôhmica das curvas $\ln J \times E^{1/2}$ em diferentes temperaturas para valores de $E=0$ da amostra de $\text{Ca}_{0,925}\text{Co}_{0,075}\text{Cu}_3(\text{Ti}_{0,975}\text{Cr}_{0,025})_4\text{O}_{12}$ (A1) sinterizada a 1100°C por 2h.



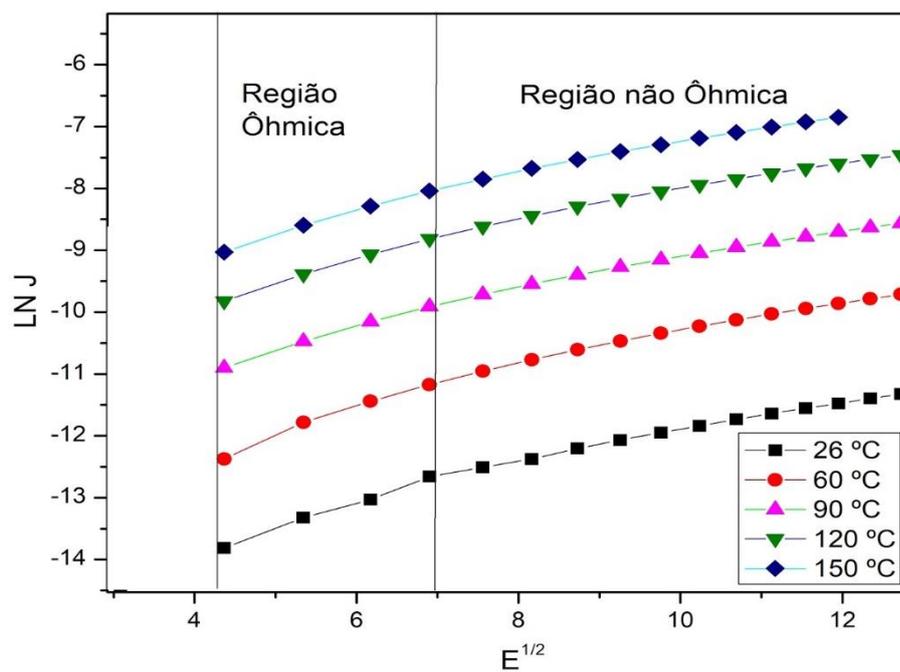
Fonte: Dados da Autora.

Figura 62: Extrapolação das curvas $\ln J \times 1000/T$ em diferentes temperaturas para a amostra de $\text{Ca}_{0,925}\text{Co}_{0,075}\text{Cu}_3(\text{Ti}_{0,975}\text{Cr}_{0,025})_4\text{O}_{12}$ (A1) sinterizada a 1100°C por 2h.



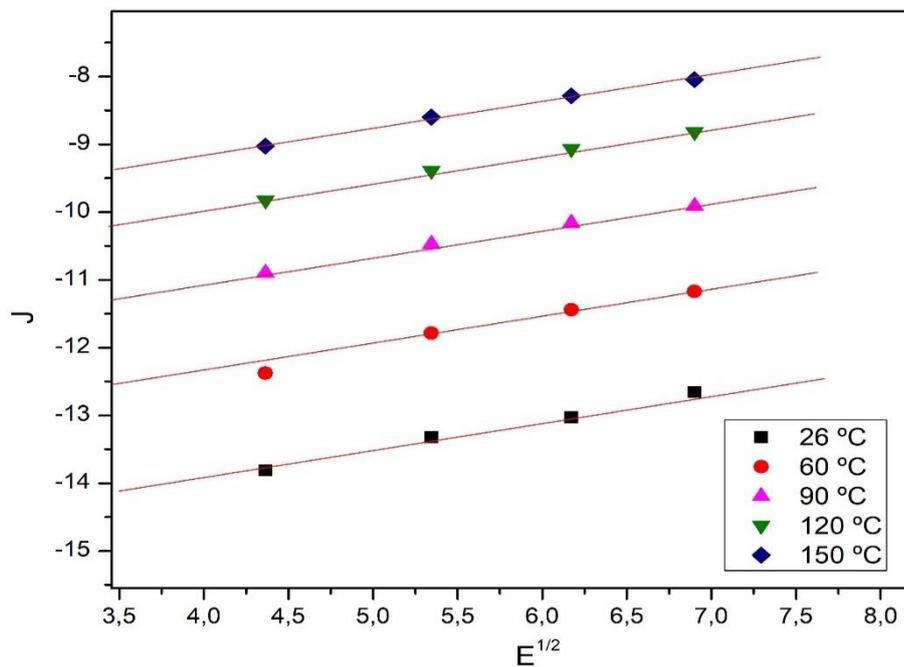
Fonte: Dados da Autora

Figura 63: Curva de tensão corrente para a amostra de $\text{Ca}_{0,925}\text{Co}_{0,075}\text{Cu}_3(\text{Ti}_{0,950}\text{Cr}_{0,050})_4\text{O}_{12}$ (A2) sinterizada a 1100°C por 2h em diferentes temperaturas.



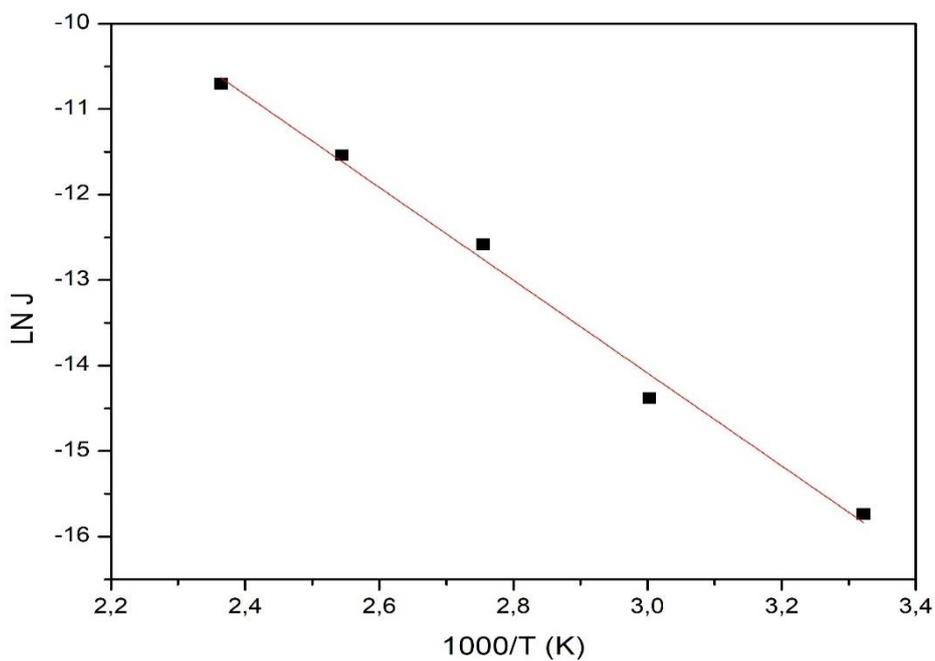
Fonte: Dados da autora

Figura 64: Extrapolação da região ôhmica das curvas $\ln J \times E^{1/2}$ em diferentes temperaturas para valores de $E=0$ da amostra de $\text{Ca}_{0,925}\text{Co}_{0,075}\text{Cu}_3(\text{Ti}_{0,950}\text{Cr}_{0,050})_4\text{O}_{12}$ (A2) sinterizada a 1100°C por 2h.



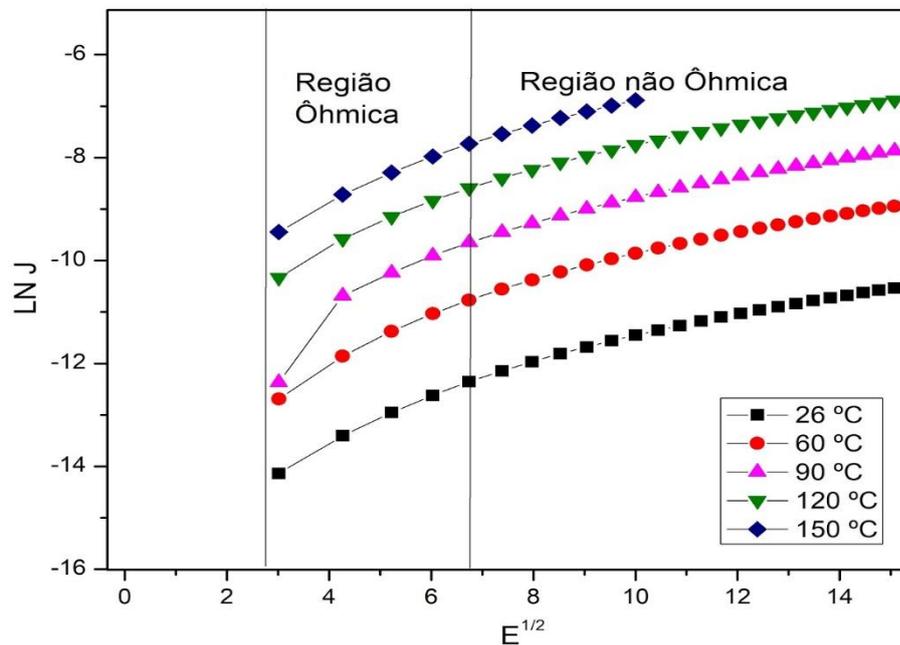
Fonte: Dados da Autora.

Figura 65: Extrapolação das curvas $\ln J \times 1000/T$ em diferentes temperaturas para a amostra de $\text{Ca}_{0,925}\text{Co}_{0,075}\text{Cu}_3(\text{Ti}_{0,950}\text{Cr}_{0,050})_4\text{O}_{12}$ (A2) sinterizada a 1100°C por 2h.



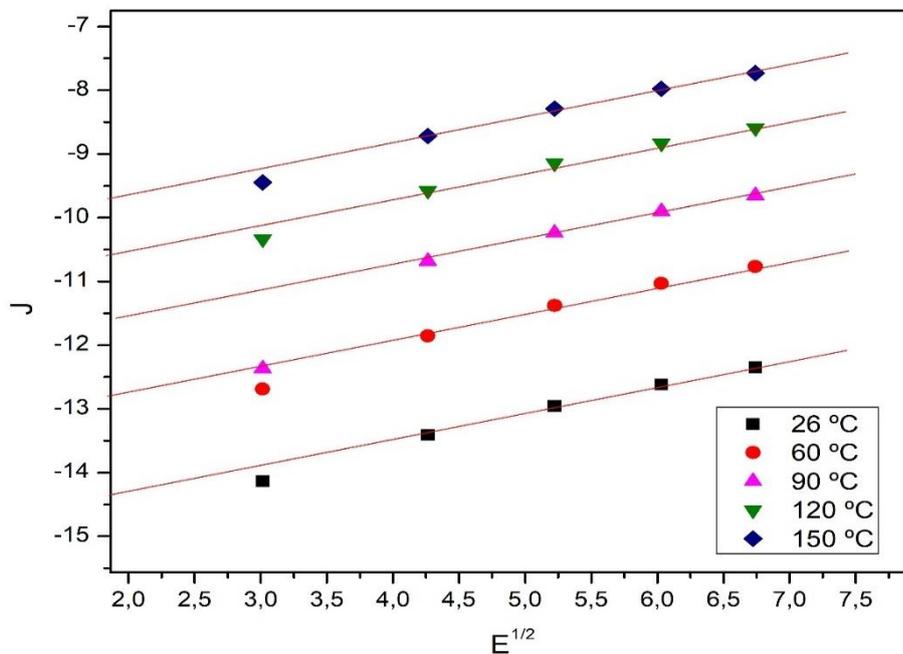
Fonte: Dados da Autora

Figura 66: Curva de tensão corrente para a amostra de $\text{Ca}_{0,925}\text{Co}_{0,075}\text{Cu}_3(\text{Ti}_{0,925}\text{Cr}_{0,075})_4\text{O}_{12}$ (A3) sinterizada a 1100°C por 2h em diferentes temperaturas.



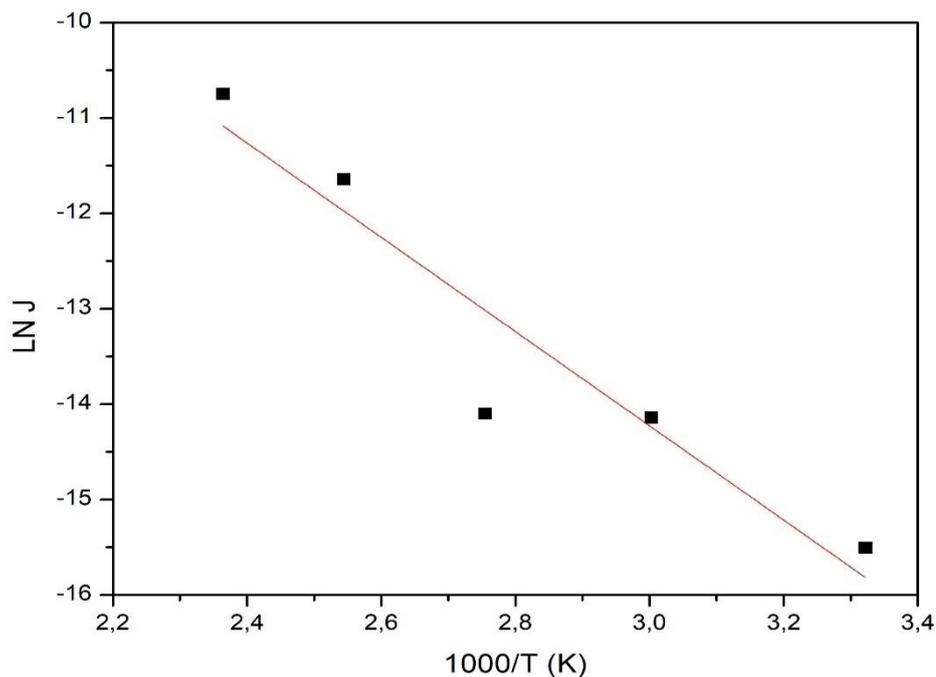
Fonte: Dados da autora

Figura 67: Extrapolação da região ôhmica das curvas $\ln J \times E^{1/2}$ em diferentes temperaturas para valores de $E=0$ da amostra de $\text{Ca}_{0,925}\text{Co}_{0,075}\text{Cu}_3(\text{Ti}_{0,925}\text{Cr}_{0,075})_4\text{O}_{12}$ (A3) sinterizada a 1100°C por 2h.



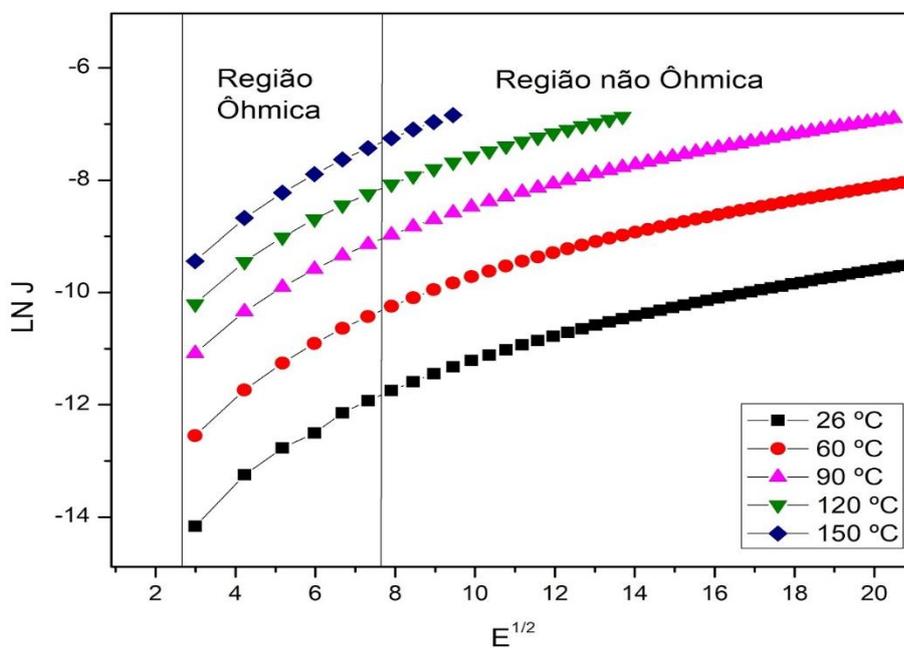
Fonte: Dados da Autora.

Figura 68: Extrapolação das curvas $\ln J \times 1000/T$ em diferentes temperaturas para a amostra de $\text{Ca}_{0,925} \text{Ca}_{0,075} \text{Co}_{0,075} \text{Cu}_3 (\text{Ti}_{0,925} \text{Cr}_{0,075})_4 \text{O}_{12}$ (A3) sinterizada a 1100°C por 2h.



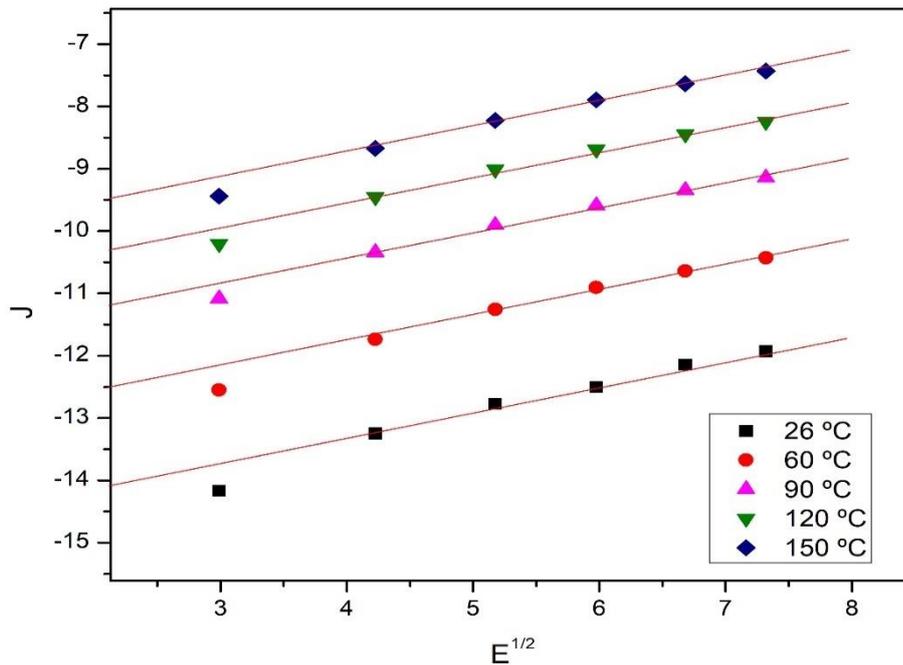
Fonte: Dados da Autora

Figura 69: Curva de tensão corrente para a amostra de $\text{Ca}_{0,925} \text{Co}_{0,075} \text{Cu}_3 (\text{Ti}_{0,900} \text{Cr}_{0,100})_4 \text{O}_{12}$ (A4) sinterizada a 1100°C por 2h em diferentes temperaturas.



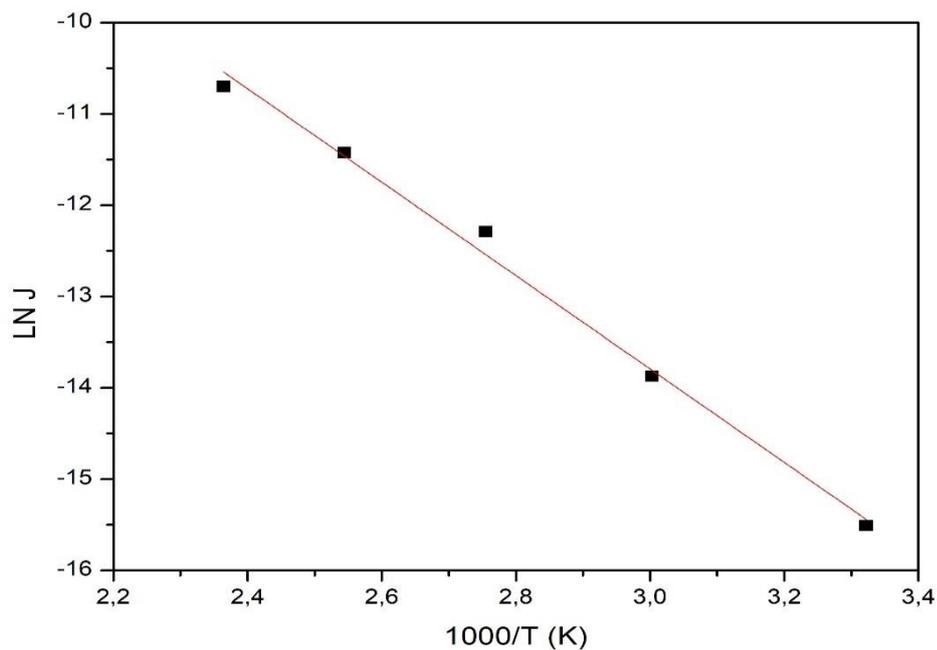
Fonte: Dados da autora.

Figura 70: Extrapolação da região ôhmica das curvas $\ln J \times E^{1/2}$ em diferentes temperaturas para valores de $E=0$ da amostra de $\text{Ca}_{0,925}\text{Co}_{0,075}\text{Cu}_3(\text{Ti}_{0,900}\text{Cr}_{0,100})_4\text{O}_{12}$ (A4) sinterizada a 1100°C por 2h.



Fonte: Dados da Autora.

Figura 71: Extrapolação das curvas $\ln J \times 1000/T$ em diferentes temperaturas para a amostra de $\text{Ca}_{0,925}\text{Co}_{0,075}\text{Cu}_3(\text{Ti}_{0,900}\text{Cr}_{0,100})_4\text{O}_{12}$ (A4) sinterizada a 1100°C por 2h.



Fonte: Dados da Autora

Tabela 17: Constantes ϕ_b e β calculadas a partir das inclinações das curvas das amostras de CCTO não-dopadas e duplamente dopadas sinterizadas por 2 horas à 1100°C com taxa de aquecimento de 5°C/minuto.

Amostra	ϕ_b [eV]	β [V ^{1/2} cm ^{1/2}]
Ca Cu ₃ Ti ₄ O ₁₂	0,52	5,19
Ca _{0,925} Co _{0,075} Cu ₃ (Ti _{0,975} Cr _{0,025}) ₄ O ₁₂	0,53	4,44
Ca _{0,925} Co _{0,075} Cu ₃ (Ti _{0,950} Cr _{0,050}) ₄ O ₁₂	2,20	5,42
Ca _{0,925} Co _{0,075} Cu ₃ (Ti _{0,925} Cr _{0,075}) ₄ O ₁₂	0,59	4,93
Ca _{0,925} Co _{0,075} Cu ₃ (Ti _{0,900} Cr _{0,100}) ₄ O ₁₂	1,55	5,11

Fonte: Dados da Autora

6. CONCLUSÃO

Com base nos resultados apresentados pode-se concluir que a síntese pelo método de mistura de óxidos proporcionou a obtenção de cerâmica pura e dopada com cobalto no sítio A e cromo no sítio B com a fase pertencente ao titanato de cobre e cálcio (CCTO) e características não linear.

A dopagem no sítio A com cobalto promoveu uma maior densificação da cerâmica formando uma solução sólida com a matriz do CCTO que permitiu a escolha da concentração de 7,5% de cobalto para segunda dopagem com cromo.

A dopagem com cromo no sítio B diminuiu a tensão de ruptura quando elevamos a concentração do dopante de temperatura de sinterização não se observando um acréscimo significativo nos valores de densificação.

As amostras não-dopadas apresentaram maior resistência quando comparadas às amostras co-dopadas, indicando que possivelmente a substituição do Titânio ocasionou um aumento da condutividade das amostras diminuindo o coeficiente de não-linearidade com o aumento da concentração do dopante.

Análises de medidas de tensão corrente possibilitaram inferir que as cerâmicas dopadas com cobalto e co-dopadas com cromo apresentaram comportamento não linear cujo baixo valor do coeficiente de não-linearidade propicia a aplicação em dispositivo de proteção de corrente elétrica “Varistor” de baixa tensão em temperatura ambiente.

O comportamento elétrico da cerâmica em função do aumento da temperatura possibilita ainda sua aplicação em fusíveis termicamente reversíveis, dispositivos que funcionam por meio da abertura de um contato elétrico quando o sistema atinge determinada temperatura, protegendo, portanto, de superaquecimento dos equipamentos, desta maneira, funcionando como um dispositivo de proteção térmico.

7. TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar a influência de diferentes tempos de sinterização nas propriedades elétricas do material.
- Efetuar medidas de caracterização com força atômica a fim de verificar a superfície do material.
- Estudo das propriedades magnéticas.
- Sintetizar o CCTO com diferentes temperaturas de calcinação visando o uso de uma cerâmica monofásica.
- Aprimorar o porta-amostra de modo a eliminar o maior número possível de interferências na medida, a saber, isolar a região a ser medida, reduzir o número de conexões.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADAMS, T. B.; SINCLAIR, D.C.; WEST, A. R. Giant barrier layer capacitance effects in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. **Advanced Materials**, v. 14, n. 18, p. 1321-1323, 2002.
- ALBERS, A. P. F.; MELCHIADES, F. G.; MACHADO, R. BALDO, J. B. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X (A simple method for the characterization of clay minerals by X-ray diffraction). **Cerâmica**, v. 48, n. 305, p. 34, 2002.
- BAGNATO, V. S. O análogo mecânico da Lei de Ohm. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 16, n. 1-4, p. 129-131, 1994.
- BAUERLE, J. E. Study of solid electrolyte polarization by a complex admittance method. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 30, n. 12, p. 2657-2670, 1969.
- BARMAN, N.; TRIPATHI, S.; RAVISHANKAR. Centrosymmetric tetragonal tellurium doped calcium copper titanate and its dielectric tunability. **Solid State Communications**, v. 241, p. 7-13, 2016.
- BARMAN, N.; VARMA, K. B. R. Enhanced non-linear current-voltage response of Te-doped calcium copper titanate ceramics. **Ceramics International**, v. 43, n. 8, p. 6363-6370, 2017.
- BLEICHER, L.; SASAKI, J. M. Introdução à difração de raios-x em cristais. **Universidade Federal do Ceará**, p. 1-20, 2000.
- BOCHU, B.; DESCHIZEAUX, M. N.; JOUBERT, J. C.; COLLOMB, A.; CHENAVAS, J.; MAREZIO, M. Synthesis and characterization of series of isotype perovskite titanates of $[\text{CaCu}_3](\text{Mn}^{4+})\text{O}_{12}$. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 29, n. 2, p. 291-298, 1979.
- BOONLAKHORN, J.; PUTASAENG, B.; KIDKHUNTHOD, P.; THONGBAI, P. Improved dielectric properties of (Y+ Mg) co-doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics by controlling geometric and intrinsic properties of grain boundaries. **Materials Design**, v. 92, p. 494-498, 2016.
- BUENO, P. R.; TARARAN, R.; PARRA, R.; JOANNI, E.; RAMIREZ, M. A.; RIBEIRO, W. C.; VARELA, J. A. 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. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 42, n. 5, p. 055404, 2009.
- BUENO, P. R.; VARELA, J. A.; LONGO, E. SnO_2 , ZnO and related polycrystalline compound semiconductors: an overview and review on the voltage-dependent resistance (non-ohmic) feature". **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, n. 3, p. 505-529, 2008.
- CALLISTER, J. R. *WD Ciência e engenharia dos materiais. 5ª Edição, LTC Editora, São Paulo-SP*, 2002.
- CAO, L.; LIU, P.; ZHOU, J. P.; WANG, Y. J.; SU, L. N.; LIU, C.; BZHANG, H. W. Calcination and sintering effects on the microstructure and dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. **Journal of Ceramic Processing Research**, v. 11, n. 4, p. 453-459, 2010.

CARVALHO, E.; BERTOLETE, M.; MACHADO, I. F.; MUCILLO, E. N. S. Caracterização da perovskita $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ consolidada por sinterização assistida por campo elétrico (Characterization of the perovskite $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ consolidated by field-assisted sintering). *Cerâmica*, v. 59, p. 293-301, 2013.

CHAKHMOURADIAN, A. R.; WOODWARD, P. M. Celebrating 175 years of perovskite research: a tribute to Roger H. Mitchell. *Physics and Chemistry of Minerals*, v. 41, n. 6, p. 387-391, 2014.

CHIODELLI, G.; MASSAROTTI, V.; CAPSONI, D.; BINI, M.; AZZONI, C. B.; MOZZATI, M. C.; LUPOTTO, P. Electric and dielectric properties of pure and doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ perovskite materials. *Solid state communications*, v. 132, n. 3, p. 241-246, 2004.

CHIU, F. C. A review on conduction mechanisms in dielectric films. *Advances in Materials Science and Engineering*, v. 2014, 2014.

CRUZ, L. S.; SCIENA, C. R.; CORREA, D. S.; PARIS, E. C. **Síntese por coprecipitação de nanopartículas de hidroxiapatita e óxido cúprico para aplicação no agronegócio.** 2014

DE ALMEIDA-DIDRY, S.; AUTRET, C.; HONSTETTRE, C.; LUCAS, A.; ZAGHRIQUI, M.; PACREAU, F.; GERVAIS, F. Central role of TiO_2 anatase grain boundaries on resistivity of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -based materials probed by Raman spectroscopy. *Solid State Sciences*, v. 61, p. 102-105, 2016.

DE ALMEIDA-DIDRY, S.; AUTRET, C.; LUCAS, A.; HONSTETTRE, C.; PACREAU, F.; GERVAIS, F. Leading role of grain boundaries in colossal permittivity of doped and undoped CCTO. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 34, n. 15, p. 3649-3654, 2014.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores.** EdIPUCRS, 2007.

DENARI, G. B. **Contribuições ao ensino de análise térmica.** 2013. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

DHIRDE, A. M.; DALE, N. V.; SALEHFAR, H.; MANN, M. D.; HAN, T. H. Equivalent electric circuit modeling and performance analysis of a PEM fuel cell stack using impedance spectroscopy. *IEEE transactions on energy conversion*, v. 25, n. 3, p. 778-786, 2010.

DO CARMO, J. R. **Síntese, caracterização microestrutural e elétrica de compostos cerâmicos à base de soluções sólidas de titanato de estrôncio, titanato de cálcio e óxido de ferro.** 2011. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

DORF, R. C. **The Electrical Engineering Handbook.** 1ª ed. Boca Raton: CRC/TaylorFrancis, 2000.

FARIA, DLA de; SANTOS, L. G. C.; GONÇALVES, N. S. Uma demonstração sobre o espalhamento inelástico de luz: repetindo o experimento de Raman. *Química Nova*, v. 20, n. 3, p. 319-323, 1997.

FELIX, J. F. Síntese e Caracterização de Filmes Finos de Óxido de Zinco e Polianilina para Aplicações em Heterojunções Semicondutoras. 2009.

FELIX, A. A.; LONGO, E.; VARELA, J. A.; ORLANDI, M. O. Gas sensing and conductivity relationship on nanoporous thin films: A $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ case study. **Thin Solid Films**, v. 604, p. 69-73, 2016.

FELIX, A. A.; ORLANDI, M. O.; VARELA, J. A. Schottky-type grain boundaries in CCTO ceramics. **Solid State Communications**, v. 151, n. 19, p. 1377-1381, 2011.

FREDERICCI, C.; FERREIRA, D. C.; OLIVEIRA, M. C. B.; DA SILVEIRA PINTO, N. Aplicação da espectroscopia Raman na identificação de minerais asbestiformes. **Revista IPT: Tecnologia e Inovação**, v. 1, n. 1, 2016.

FREITAS, M. R. **Preparação e caracterização de corpos cerâmicos de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ ($x=0, 01, 0, 05$ e $0, 10$)**. Dissertação (Mestrado) – Mestrado em Ciências: Física Aplicada. Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo – USP, São Carlos, 2005.

GALLAS, J. D. F.; TAIOLI, F.; SILVA, S. M. C. P. D.; COELHO, O. G. W.; PAIM, P. S. G. Contaminação por chorume e sua detecção por resistividade. **Revista Brasileira de Geofísica**, v. 23, n. 1, p. 51-59, 2005.

GIROTTI, Emerson M.; SANTOS, Ivair A. Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos: como efetuar-las corretamente. **Química Nova**, v. 25, n. 4, p. 639-647, 2002.

GOMES, D. M. **Estudo dos mecanismos de relaxações dielétrica e mecânica na Borracha Natural**. 2008. 118 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Engenharia, Pipe, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.

GREGORY, Andrew P.; CLARKE, Robert N. A review of RF and microwave techniques for dielectric measurements on polar liquids. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**, v. 13, n. 4, p. 727-743, 2006.

GUPTA, T. K.; CARLSON, W. G. A grain boundary defect. Model for instability/stability of a ZnO varistor. **Journal of Materials Science**. C.20, p 3487, 1985.

HAACK, Micheli de Souza. Análise de materiais por espectroscopia no infravermelho dentro do sistema de gestão de qualidade conforme ABNT NBR ISO/IEC 17025. 2010.

HALLIDAY, D.; WALKER, J.; RESNICK, R. **Fundamentals of physics**. Hoboken, NJ: Wiley, 2008.

HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; MERRILL, J. **Fundamentos de Física, vol. 3 Eletromagnetismo**, 2009, LTC Editora. RJ. Cap, 26, p. 151-158.

HE, L.; NEATON, J. B.; COHEN, M. H.; VANDERBILT, D.; HOMES, C. C. First-principles study of the structure and lattice dielectric response of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. **Physical Review B**, v. 65, n. 21, p. 214112, 2002.

HIRAYAMA, N.; IIDA, T.; FUNASHIMA, H.; MORIOKA, S.; SAKAMOTO, M.; NISHIO, K.; ...HAMADA, N. First-principles study on structural and thermoelectric properties of Al-and Sb-doped Mg_2Si . **Journal of Electronic Materials**, v. 44, n. 6, p. 1656-1662, 2015.

IONASHIRO, M.; GIOLITO, I. Nomenclatura, padrões e apresentação dos resultados em análise térmica. **Cerâmica**, v. 26, n. 121, p. 17-24, 1980.

JESURANI, S.; KANAGESAN, S.; VELMURUGAN, R.; THIRUPATHI, C.; SIVAKUMAR, M.; KALAIVANI, T. Nanoparticles of the giant dielectric material, calcium copper titanate from a sol-gel technique. **Materials Letters**, v. 65, n. 21, p. 3305-3308, 2011.

JOHANNES, M. D.; PICKETT, W. E.; WEHT, R. Structural Aspects of Magnetic Coupling in $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ and $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, **Materials Research Society Proceedings** (Perovskite Materials), v. 718, p. 25-33 2003.

KARAKI, T.; YAN, K.; MIYAMOTO, T.; ADACHI, M. Lead-free piezoelectric ceramics with large dielectric and piezoelectric constants manufactured from BaTiO_3 nano-powder. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 46, n. 2L, p. L97, 2007.

KHAN, M. T.; ALI, S. M. A brief review of measuring techniques for characterization of dielectric materials. **International Journal of Information Technology and Electrical Engineering**, v. 1, n. 1, 2012.

KHARE, A.; YADAVA, S. S.; MANDAL, K. D.; MUKHOPADHYAY, N. K. Effect of sintering duration on the dielectric properties of $0.9 \text{BaTiO}_3-0.1 \text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ nanocomposite synthesized by solid state route. **Microelectronic Engineering**, v. 164, p. 1-6, 2016.

KOLEV, N.; BONTCHEV, R. P.; JACOBSON, A. J.; POPOV, V. N.; HADJIEV, V. G.; LITVINCHUK, A. P.; ILIEV, M. N. Raman Spectroscopy of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. **Physical Review B**, v. 66, n. 13, p. 132102, 2002.

LI, M.; SHEN, Z.; NYGREN, M.; FETEIRA, A.; SINCLAIR, D. C.; WEST, A. R. Origin (s) of the apparent high permittivity in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics: clarification on the contributions from internal barrier layer capacitor and sample-electrode contact effects. **Journal of Applied Physics**, v. 106, n. 10, p. 104106, 2009.

LI, T.; XUE, R.; HAO, J.; XUE, Y.; CHEN, Z. The effect of calcining temperatures on the phase purity and electric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. **Journal of Alloys and Compounds**, 509(3), 1025-1028, 2011.

LIMA, P. T. D.; BERTRAN, C. A.; THIM, G. P. Rotas de síntese e a homogeneidade dos precursores de mulita e cordierita. **Química Nova**, 1998.

LIND, A. G.; ALDRIDGE, H. L.; HATEM, C.; LAW, M. E.; JONES, K. S. Review—Dopant Selection Considerations and Equilibrium Thermal Processing Limits for $n\text{-In}_0.53\text{Ga}_0.47\text{As}$. **ECS Journal of Solid State Science and Technology**, v. 5, n. 5, p. Q125-Q131, 2016.

LIU, L.; FANG, L.; HUANG, Y.; LI, Y.; SHI, D.; ZHENG, S.; ...HU, C. Dielectric and nonlinear current-voltage characteristics of rare-earth doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. **Journal of Applied Physics**, v. 110, n. 9, p. 094101, 2011.

LIU, L.; HUANG, Y.; LI, Y.; SHI, D.; ZHENG, S.; WU, S.; ...HU, C. Dielectric and non-Ohmic properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics modified with NiO , SnO_2 , SiO_2 , and Al_2O_3 additives. **Journal of Materials Science**, v. 47, n. 5, p. 2294-2299, 2012.

LÖHNERT, R.; SCHMIDT, R.; TÖPFER, J. Effect of sintering conditions on microstructure and dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) ceramics. **Journal of electroceramics**, v. 34, n. 4, p. 241-248, 2015.

MACDONALD, J.R.; BARSOUKOV, E. "Impedance Spectroscopy: theory, experiment and applications" **John WileySons**, New York, USA, 2005.

MAGALHÃES, R. S.; JUNIOR, W. D.; SOUZA, A. E.; TEIXEIRA, S. R.; LI, M. S.; LONGO, E. Synthesis of BaTiO₃ and SrTiO₃ by microwave assisted hidrothermal method (mah) using anatase as titanium precursor. **Química Nova**, v. 40, n. 2, p. 166-170, 2017.

MAITRA, S.; MITRA, R.; BERA, K. P.; NATH, T. K. Investigation of bandgap modulation, field emission and dielectric properties of cadmium doped CaCu₃ Ti₄O₁₂. In: **AIP Conference Proceedings**. AIP Publishing, 2017. p. 140022.

MALLMANN, E. J. J.; SILVA, M. A. S.; SOMBRA, A. S. B.; BOTELHO, M. A.; MAZZETTO, S. E.; DE MENEZES, A. S.; ...FECHINE, P. B. A. Dielectric Properties of Ca_{0.7}Bi_{0.3}Ti_{0.7}Cr_{0.3}O₃ (CBTC)–CaCu₃Ti₄O₁₂ (CCTO) Composite. **Journal of Electronic Materials**, v. 44, n. 1, p. 295-302, 2015.

MATSUOKA, M.; MASUYAMA, T.; IIDA, Y. Voltage nonlinearity of zinc oxide ceramics doped with alkali earth metal oxide. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 8, n. 10, p. 1275, 1969.

MEEPORN, K.; YAMWONG, T.; PINITSOONTORN, S.; AMORNKITBAMRUNG, V.; THONGBAI, P. Grain size independence of giant dielectric permittivity of CaCu₃Ti_{4-x}Sc_xO₁₂ ceramics. **Ceramics International**, v. 40, n. 10, p. 15897-15906, 2014.

MONTEDOIA, O. R. K.; DA ROSAB, H. F.; NASCIMENTO, G. C.; FLORIANOC, F. J.; BERTANA, F. M.; DE OLIVEIRAB, A. P. N. Técnicas para Avaliação da Sinterabilidade de Materiais Cerâmicos: Um Estudo Comparativo. 2007.

MORAIS, E. A. **Incorporação de Er em SnO₂ obtido via sol-gel: uma análise de xerogéis e filmes finos**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002. doi:10.11606/D.88.2002.tde-25102005-103032.

MOURA FILHO, F. **Processamento de Cerâmicas Densas de SnO₂ dopadas com ZnO, CoO, Ta₂O₅, Cr₂O₃**. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Estadual Paulista Júlio Mesquita Filho, UNESP, Brasil, 2003.

MOURA, F.; SIMÕES, A.Z.; LONGO, E.; AGUIAR, E.C.; VARELA, J.A. Dielectric properties of soft chemical method derived CaCu₃Ti₄O₁₂ thin films onto Pt/TiO₂/Si(100) substrates. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, p. 3817-3821, 2011.

NAGATANI, T.; SAITO, S. Development of an ultra-high resolution scanning electron microscope by means of a field emission source and in-lens srsram. **Scanning Microscopy**, v. 1, n. 3, p. 901-909, 1987.

NAIDU, A. D.; SINGH, D. N. A generalized procedure for determining thermal resistivity of soils. **International Journal of Thermal Sciences**, v. 43, n. 1, p. 43-51, 2004.

NEGREIROS, A. S. **Processamento de Titanato de Cobre e Cálcio (CCTO) Pelo Método dos Precursores Poliméricos para Aplicação em Dispositivos Fotoluminescentes**. 2014. 45 f. Dissertação (Mestrado em Materiais para Engenharia) – Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2014.

NERES, T. S.; MATOS, S. J.; JESUS, L. M.; SILVA, R. S.; CARVALHO, J. F.; ARDILA, D. R.; BARBOSA, L. B. Síntese pelo método Pechini de nanopartículas de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. **Scientia Plena**, v. 8, n. 3 (b), 2012.

NI, L.; CHEN, X. M. Enhancement of giant dielectric response in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics by Zn substitution. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 93, n. 1, p. 184-189, 2010.

OLIVEIRA, Pa. W. S. **Estudo das propriedades dielétricas em micro-ondas das matrizes MgTiO_3 (MTO)- $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) e $\text{BiNbO}_4\text{-CuO}$ e sua estabilidade térmica para o uso em sistemas de comunicação**. 2015. Tese de Doutorado.

OLIVEIRA, Ronaldo Glauber Maia de. **Estudo das propriedades dielétricas e estruturais das matrizes cerâmicas $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ (NN) com aditivo de Bi_2O_3 para aplicações em componentes de rádio frequência e microondas**. 2012. Tese de Doutorado.

PADILHA, A. F. Microestrutura e Propriedades. **São Paulo: Hemus**, 1997.

PAIVA, A. K. O.; BATISTA, J. J. S.; WANDERLEY, J. B. M.; BORGES, F. M. M.; MELO, D. M. A. Comparative study of $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}(\text{Co}, \text{Mn})\text{O}_3$ perovskites obtained by the polymeric precursor method for use in combustion catalysis. **Cerâmica**, v. 60, n. 353, p. 144-148, 2014.

PEREIRA, R. A.; MENDES FILHO, A. A.; ARAÚJO, F. G. S. Influência do lantânio nas propriedades elétricas do titanato de bário obtido por síntese hidrotérmica. **Rem: Revista Escola de Minas**, v. 59, n. 2, p. 207-212, 2006.

PEREIRA, S. C.; PARANHOS, M. M.; EDUARDO, A. C.; SANTOS, M. A. B.; SIU LI, M.; LONGO, E.; ...FIGUEIREDO, A. T. Emissão luminescente no titanato de cálcio dopado com íons de terras-raras. **Cerâmica**, v. 60, n. 353, p. 77-82, 2014.

RAMÍREZ, M. A.; BUENO, P. R.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Conventional and microwave sintering of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}/\text{CaTiO}_3$ ceramic composites: non-ohmic and dielectric properties. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 41, n. 15, p. 152004, 2008.

RIBEIRO, S.; STRECKER, K.; VERNILLI JR, F. Use of dilatometry to study the effect of different additives on the sintering of Si_3N_4 . **Cerâmica**, v. 46, n. 297, p. 34-39, 2000.

SALES, A. J. M.; **Efeitos dos aditivos de cobre e zinco nas propriedades dielétricas da matriz de BiNbO_4 , para aplicações em rádio-frequência e micro-ondas**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Engenharia de Teleinformática. Universidade Federal do Ceará (UFC), 2011.

SALOMÃO, P. E. A. **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE TITANATO DE CÁLCIO E COBRE (CCTO) DOPADO COM DOADOR E ACCEPTOR DE ELÉTRONS**. 2016. 104 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa Multicêntrico de Pós-Graduação em Química de Minas Gerais, Universidade Federal de Itajubá, Itabira, 2016.

SCHMIDT, R.; STENNETT, M. C.; HYATT, N. C.; POKORNY, J.; PRADO-GONJAL, J.; LI, M.; SINCLAIR, D. C. Effects of sintering temperature on the internal barrier layer

capacitor (IBLC) structure in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 32, n. 12, p. 3313-3323, 2012.

SCHMIDT, R.; SINCLAIR, D. C. $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) ceramics for capacitor applications, *Capacitors: Theory of Operation, Behavior and Safety Regulations*, Nova Science Publishers, Inc. cap. 1, p. 1-33 2033.

SCHÄFER, W.; WEGENER, M. **Semiconductor Optics and Transport Phenomena**. New York: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2002.

SHIRANE, G.; SUZUKI, K.; TAKEDA, A. Phase transitions in solid solutions of PbZrO_3 and PbTiO_3 (II) X-ray study. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 7, n. 1, p. 12-18, 1952.

SILVA, J.; REYES, A.; ESPARZA, H.; CAMACHO, H.; FUENTES, L. BiFeO_3 : a review on synthesis, doping and crystal structure. **Integrated Ferroelectrics**, v. 126, n. 1, p. 47-59, 2011.

SINCLAIR, D. C.; ADAMS, T. B.; MORRISON, F. D.; WEST, A. R. $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: one-step internal barrier layer capacitor. **Applied Physics Letters**, v. 80, n. 12, p. 2153-2155, 2002.

SINGH, L.; SIN, B. C.; KIM, I. W.; MANDAL, K. D.; CHUNG, H.; LEE, Y. A Novel One-Step Flame Synthesis Method for Tungsten-Doped CCTO. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 99, n. 1, p. 27-34, 2016.

SMITH, A. E.; CALVARESE, T. G.; SLEIGHT, A. W.; SUBRAMANIAN, M. A. An anion substitution route to low loss colossal dielectric $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 182, n. 2, p. 409-411, 2009.

SUBRAMANIAN, M. A.; LI, D.; DUAN, N.; REISNER, B. A.; SLEIGHT, A. W. High dielectric constant in $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and $\text{ACu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$ phases. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 151, n. 2, p. 323-325, 2000.

THOMAZINI, D.; GELFUSO, M. V.; VOLPI, G. M. S.; EIRAS, J. A. Conventional and Microwave-Assisted Sintering of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Ceramics Obtained from Coprecipitated Powders. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 12, n. S1, 2015.

THONGBAI, P.; JUMPATAM, J.; PUTASAENG, B.; YAMWONG, T.; MAENSIRI, S. Microstructural evolution and Maxwell–Wagner relaxation in $\text{Ca}_{2-x}\text{Cu}_2\text{Ti}_{4-x}\text{Zr}_x\text{O}_{12}$: The important clue to achieve the origin of the giant dielectric behavior. **Materials Research Bulletin**, v. 60, p. 695-703, 2014.

TONIDANDEL, D. A. V.; ARAÚJO, A. E. A. A função delta revisitada: De Heaviside a Dirac. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 37, n. 3, p. 3306, 2015.

VALGAS, L. **INFLUÊNCIA DE VARIÁVEIS DE PROCESSAMENTO SOBRE AS PROPRIEDADES ELÉTRICAS DE VARISTORES DE SnO_2 ATOMIZADOS VIA “SPRAY DRYER”**. Tese (Doutorado) - Curso de Pós-graduação em Engenharia (PIPE), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

VASCONCELOS, J. S.; VASCONCELOS, N. S. L. S.; ZANETTI, S. M.; GOMES, J. W.; LONGO, E.; LEITE, E. R.; VARELA, J. A. $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ thin films processed in microwave oven. **Cerâmica**, v. 49, n. 309, p. 61-65, 2003.

XIE, C.; LIANG, F.; MA, M.; CHEN, X.; LU, W.; JIA, Y. Microstructure and Dielectric Properties of PTFE-Based Composites Filled by Micron/Submicron-Blended CCTO. **Crystals**, v. 7, n. 5, p. 126, 2017.

XU, D.; HE, K.; CHEN, B.; XU, C.; MU, S.; JIAO, L.; YANG, Y. Microstructure and electric characteristics of AETiO₃ (AE= Mg, Ca, Sr) doped CaCu₃Ti₄O₁₂ thin films prepared by the sol-gel method. **Progress in Natural Science: Materials International**, v. 25, n. 5, p. 399-404, 2015.

XU, Z.; QIANG, H. Enhanced dielectric properties of Zn and Mn co-doped CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 28, n. 1, p. 376-380, 2017.

YANG, W.; YU, S.; SUN, R.; DU, R. Nano- and microsite effect of CCTO fillers on the dielectric behavior of CCTO/PVDF composites. **Acta Materializa**, v. 59, n. 14, p. 5593-5602, 2011.

ZAMAN, R. A.; ALI, W. F. F. W.; ABU, M. J.; MOHAMED, J. J.; AIN, M. F.; AHMAD, Z. A. Role of mixing mediums in the synthesis of single phase CaCu₃Ti₄O₁₂ (CCTO). **Journal of Ceramic Processing Research**, v. 17, n. 6, p. 626-631, 2016.

ZHANG, W.; GONG, Y.; MELLOTT, N. P.; LIU, D.; LI, J. Synthesis of nickel doped anatase titanate a high performance anode materials for lithium ion batteries. **Journal of Power Sources**, v. 276, p. 39-45, 2015.