

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

ISABELA CRISTINA FERNANDES VAZ

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$
COM DOADORES DE ELÉTRONS Nb E Mo**

ITABIRA
2016

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

ISABELA CRISTINA FERNANDES VAZ

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$
COM DOADORES DE ELÉTRONS Nb E Mo**

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

Área de concentração: Materiais não metálicos

Orientador: Prof. Dr. Francisco Moura Filho

Coorientador: Prof. Dr. Márcio Tsuyoshi Yasuda

ITABIRA
2016

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

ISABELA CRISTINA FERNANDES VAZ

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$
COM DOADORES DE ELÉTRONS Nb E Mo**

Dissertação APROVADA por banca examinadora em 09 de março de 2016, conferindo ao autor o título de Mestre em Ciências em Materiais para Engenharia.

Banca examinadora:

Prof. Dr. Francisco Moura Filho (Orientador)

Prof. Dr. Márcio Tsuyoshi Yasuda (coorientador)

Prof. Dr. Alexandre Zirpoli Simões

Prof. Dr. Manoel Ribeiro da Silva

ITABIRA
2016

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais José Faustino e Naida pela capacidade de acreditar e investir em mim, com todo amor, dedicação e apoio incondicionais me dando certeza que não estou sozinha nessa caminhada.

A meu irmão Henrique que permaneceu sempre ao meu lado.

E a todos os meus amigos pelo incentivo neste trabalho.

AGRADECIMENTOS

Minha eterna gratidão a todos que colaboraram para que este sonho pudesse ser concretizado:

- a Deus que iluminou o meu caminho durante esta caminhada;
- à minha família e meu namorado pelo apoio e por me incentivarem a estudar sempre;
- ao Prof. Dr. Francisco Moura Filho que, com muita paciência e atenção dedicou seu tempo para me orientar, passando ensinamentos, motivação e confiança para desenvolver este trabalho;
- ao Prof. Dr. Márcio Tsuyoshi Yasuda pela disponibilidade e atenção em me coorientar nesta jornada;
- ao Prof. Dr. Márcio Martins Lage Júnior, pelos ensinamentos com o programa *PeakFit*, sobre a Teoria de grupos e espectroscopia de espalhamento Raman;
- ao LIEC pelas medidas de difração de raios X (DRX), espectroscopia de espalhamento Raman, espectroscopia óptica nas regiões do ultravioleta e visível (UV-Vis) e microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- a Içamira da Costa Nogueira pelo acolhimento e ajuda para realizar as medidas difração de raios X (DRX), espectroscopia de espalhamento Raman, espectroscopia óptica nas regiões do ultravioleta e visível (UV-Vis);
- ao Prof. Dr. Cristiano Alves Guarani, por desenvolver os programas para os equipamentos de caracterização elétrica e pelos ensinamentos para operar o equipamento.
- aos professores da banca pelas futuras contribuições;
- a todos os professores do Programa de Pós-Graduação em Materiais para Engenharia pelos ensinamentos transmitidos;
- a todos do LIMAv, professores, alunos, técnicos e funcionários, que estiveram presentes em todos os momentos, prestando um grande auxílio;
- a CAPES, FAPEMIG e CNPq pelo suporte técnico e financeiro indispensáveis;
- a Eliete Gonçalves que esteve presente cuidando carinhosamente de mim;
- aos meus amigos; e
- a todas as pessoas que direta ou indiretamente colaboraram com a realização deste trabalho e com essa imensa felicidade que estou sentindo nesse momento.

EPÍGRAFE

“A ciência é uma aventura de toda a raça humana para aprender a viver e talvez a amar o Universo onde se encontra. Ser uma parte dele é compreender, é conhecer-se a si próprio, é começar a sentir que existe dentro do Homem uma capacidade muito superior a que ele pensava ter e uma quantidade infinita de possibilidades humanas.”

Isidor Isaac Rabi

RESUMO

A miniaturização de dispositivos eletrônicos mais rápidos e eficientes tem sido um desafio para o desenvolvimento de novos dispositivos eletroeletrônicos com isso o estudo de cerâmicas multifuncionais vem aumentando. A descoberta da permissividade dielétrica (ϵ) gigante de aproximadamente 10^5 e o coeficiente não linear (α) no $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) despertou grande interesse por oferecer a oportunidade de reduzir o tamanho e otimizar as propriedades nos dispositivos eletrônicos. No presente trabalho propôs analisar e estudar as propriedades estruturais, microestruturais e elétricas do titanato de cobre e cálcio dopado com molibdênio (1,00%; 2,00%; 3,00%; 4,00% e 5,00% em mol) e nióbio (1,00%; 2,00%; 3,00%; 4,00% e 5,00% em mol) no sítio B. O processo de síntese adotado para a obtenção das cerâmicas foi o “método tradicional de mistura de óxidos” ou reação no estado sólido, visando à obtenção de produtos com microestrutura homogênea. Os pós foram termicamente avaliados pela análise termogravimétrica (TG), análise térmica diferencial (DTA) e dilatometria. Estruturalmente, os pós foram caracterizados por difração de raios X (DRX), espectroscopia de espalhamento Raman e espectroscopia de absorção na região de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR). A forma, o tamanho dos grãos e os contornos de grão foram observados por intermédio da microscopia eletrônica de varredura (MEV). As propriedades óticas foram investigadas por espectroscopia ótica nas regiões do ultravioleta e visível (UV-Vis). Os padrões de DRX indicaram a formação de soluções sólidas homogênea com estrutura perovskita, pertencentes ao grupo espacial $Im\bar{3}$ para todas as concentrações de Nb calcinada a 950°C avaliadas e apenas para a concentração de 1% de Mo calcinada a 850°C . Os ajustes teóricos dos espectros Raman indicaram a formação de fase secundária para todas as concentrações e temperatura, mostrando que a formação da solução sólida homogênea ocorreu apenas em longo alcance. As imagens de microscopia indicaram que os dopantes diminuem o tamanho do grão e alteram a sua morfologia em que o nióbio deixa os grãos hexagonais e o molibdênio os grãos esféricos. Por último, foram avaliadas as propriedades elétricas por medidas de tensão – corrente e espectroscopia de impedância. Pôde-se observar que as cerâmicas dopadas com Mo modificou as propriedades não-ôhmica do CCTO, não sendo possível verificar uma possível aplicação em dispositivos varistores devido ao alto campo necessário para a ruptura da cerâmica. Já as cerâmicas dopadas com nióbio apresentaram características não lineares com um decréscimo da tensão de ruptura com o aumento da concentração do dopante indicando sua aplicação como dispositivo de proteção elétrica de baixa tensão “varistor”.

Palavras chaves: Varistor. Titanato de cobre e cálcio. Nióbio. Molibdênio. Reação no estado sólido.

ABSTRACT

Miniaturization of faster and more efficient electronic devices has been a challenge for the development of new electronic devices that the study of multifunctional ceramics is increasing. The discovery of the giant dielectric permittivity (ϵ) of approximately 10^5 and the nonlinear coefficient (α) in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) aroused great interest because it offers the opportunity to reduce the size and optimize the properties in electronic devices. In this work proposed to analyze and study the structural, microstructure and electrical properties of the copper and calcium titanate doped with different molar percentages of molybdenum (1,00%; 2,00%; 3,00%; 4,00% e 5,00% mol) and niobium (1,00%; 2,00%; 3,00%; 4,00% e 5,00% mol) at site B. The synthesis process used to obtain the ceramic was the "traditional method of oxide mixture" or solid state reaction in order to obtain products with homogenous microstructure. The powders were thermally evaluated by Thermal Gravimetric Analysis (TGA), Differential Thermal Analysis (DTA) and dilatometry. Structurally, the powders were characterized by X-ray diffraction (XRD), Raman scattering spectroscopy and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR). The shape, size of the grains and grain boundaries were observed by intermediate of Scanning Electron Microscopy (SEM). The optical properties were investigated by UltraViolet-Visible (UV-Vis) absorption spectroscopy. The XRD patterns showed the formation of homogeneous solid solutions with of perovskite structure, belonging to the space group $Im\bar{3}$ for all concentrations Nb calcined at 950°C and only at the concentration of 1% Mo calcined at 850°C . The theoretical settings of the Raman spectra indicated the secondary phase of training for all concentrations and temperature, showing that the formation of homogeneous solid solution occurred only at long range. The microscopy images showed that the dopants decreases the grain size and change its morphology in which the niobium makes the hexagonal grains and the molybdenum spherical grains. Finally, the electrical properties were evaluated by current- voltage measurements and impedance spectroscopy. It was observed that the ceramic doped with Mo modified non-ohmic properties of CCTO, not being possible to check a possible application in varistor devices due to the high field required for the rupture of the ceramic. Already the ceramic doped with niobium exhibit non-linear characteristics with a decrease in rupture voltage with increasing concentration of the dopant indicating their use as electrical protection device for low voltage "varistor".

Keywords: Varistor. Copper and calcium titanate. Niobium. Molybdenum. Solid state reaction.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Posições dos íons numa estrutura perovskita do tipo ABO_3 ^[13] .	23
Figura 2: Estrutura cristalina do $CaCu_3Ti_4O_{12}$. As linhas pontilhadas mostram a célula unitária que contém oito octaedros distorcidos de TiO_6 , e CuO_4 quadrado planar. As linhas cheias são a célula unitária da estrutura perovskita tipo ABO_3 , e o plano CuO_4 com os 4 átomos de oxigênio localizados nos vértices envolvendo o TiO_6 ^[15] .	24
Figura 3: Aumento da constante dielétrica, medida em 10kHz, com o tempo de sinterização sem que houvesse mudanças significativas do tamanho médio de grão ^[34] .	29
Figura 4: Representação do modelo IBLC e dos domínios observados por Fang <i>et al.</i> ^[37] , os quais descrevem a elevada constante dielétrica no CCTO, em que 1: é o contorno de grão; 2: região de CuO segregado conferindo uma camada capacitiva ao contorno de grão (IBLC); 3: o grão; e 4: os domínios dentro do grão (cristalitos) ^[34] .	31
Figura 5: Ilustração dos defeitos tipo polaron e éxciton e os respectivos níveis de energia gerados. Note que para o polaron os níveis de energia surgem no <i>band gap</i> enquanto que para o éxciton os níveis de energia estão localizados dentro da banda de valência BV e de condução BC ^[34] .	32
Figura 6: Representação dos modelos baseados em mecanismos extrínsecos: 1) Camada capacitiva ao contorno de grão (IBLC); 2) Domínios de grão; 3) Nano-barreiras capacitivas	32
Figura 7: Circuito elétrico protegido por varistor e sentido de percurso da corrente quando a tensão de ruptura é atingida ^[50] .	34
Figura 8: Figura ilustrativa do comportamento elétrico real de um varistor. Região (A): ôhmica; região (B): pré-ruptura; região (C): de ruptura; e região (D): pós ruptura ^[50] .	35
Figura 9: Microestrutura de varistores com grãos pouco homogêneos ^[50] .	37
Figura 10: Modelo de barreira de potencial proposto por: (a) Gupta ^[60] ; (b) Leite ^[61] ; (c) Bueno ^[62] ^[50] .	39
Figura 11: Modelo de barreira de potencial proposto por Félix para cerâmicas de CCTO ^[59] .	40
Figura 12: Diagrama de impedância ideal contendo três semicírculos ^[65] .	44
Figura 13: Diagrama de impedância característico do CCTO de acordo com o modelo IBLC ^[65] .	44
Figura 14: Fluxograma para obtenção e caracterização de cerâmicas varistoras por mistura de óxidos. .	46
Figura 15: Curvas de termogravimetria dos pós precursores ($CaCO_3 + CuO + TiO_2$) da temperatura ambiente à $1250^\circ C$, com taxa de aquecimento de $5^\circ C/min$ em atmosfera de ar. .	61
Figura 16: Curvas de DTA dos pós precursores ($CaCO_3 + CuO + TiO_2$) da temperatura ambiente à $1250^\circ C$, com taxa de aquecimento de $5^\circ C/min$ em atmosfera de ar. .	61
Figura 17: Gráfico da retração linear em função da temperatura das pastilhas de $CaCu_3(Ti_{1-x}Nb_x)_4O_{12}$ com (a) $x=0,00\%$; (b) $x=2,00\%$; (c) $x=4,00\%$ em mol com taxa de aquecimento $5^\circ C/min$. .	63
Figura 18: Gráfico de taxa de retração linear em função da temperatura das pastilhas de $CaCu_3(Ti_{1-x}Nb_x)_4O_{12}$ com com (a) $x=0,00\%$; (b) $x=2,00\%$; (c) $x=4,00\%$ em mol com taxa de aquecimento $5^\circ C/min$. .	63

Figura 19: Gráfico da retração linear em função da temperatura das pastilhas de $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Mo}_x)_4\text{O}_{12}$ com (a) $x=0,00\%$; (b) $x=2,00\%$; (c) $x=4,00\%$ em mol com taxa de aquecimento $5^\circ\text{C}/\text{min}$	64
Figura 20: Gráfico de taxa de retração linear em função da temperatura das pastilhas de $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Mo}_x)_4\text{O}_{12}$ com com (a) $x=0,00\%$; (b) $x=2,00\%$; (c) $x=4,00\%$ em mol com taxa de aquecimento $5^\circ\text{C}/\text{min}$	64
Figura 21: Padrões de DRX dos pós de $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x)_4\text{O}_{12}$ com (a) $x=0,00\%$; (b) $x=1,00\%$; (c) $x=2,00\%$; (d) $x=3,00\%$; (e) $x=4,00\%$ e (f) $x=5,00\%$ em mol calcinados a 900°C por 2h pelo método de mistura de óxidos.	67
Figura 22: Padrões de DRX dos pós de $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x)_4\text{O}_{12}$ com (a) $x=0,00\%$; (b) $x=1,00\%$; (c) $x=2,00\%$; (d) $x=3,00\%$; (e) $x=4,00\%$ e (f) $x=5,00\%$ em mol calcinados a 950°C por 2h pelo método de mistura de óxidos.	68
Figura 23: Padrões de DRX dos pós de $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Mo}_x)_4\text{O}_{12}$ com (a) $x=1,00\%$; (b) $x=2,00\%$; (c) $x=3,00\%$; (d) $x=4,00\%$ e (e) $x=5,00\%$ em mol calcinados a 800°C por 2h pelo método de mistura de óxidos.....	68
Figura 24: Padrões de DRX dos pós de $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Mo}_x)_4\text{O}_{12}$ com (a) $x=1,00\%$; (b) $x=2,00\%$; (c) $x=3,00\%$; (d) $x=4,00\%$ e (e) $x=5,00\%$ em mol calcinados a 850°C por 2h pelo método de mistura de óxidos.....	69
Figura 25: Espectros de espalhamento Raman dos pós $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x)_4\text{O}_{12}$ com (a) $x=0,00\%$; (b) $x=1,00\%$; (c) $x=2,00\%$; (d) $x=3,00\%$; (e) $x=4,00\%$ e (f) $x=5,00\%$ em mol calcinados a 900°C por 2h pelo método de mistura de óxidos.	71
Figura 26: Espectros de espalhamento Raman dos pós $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x)_4\text{O}_{12}$ com (a) $x=0,00\%$; (b) $x=1,00\%$; (c) $x=2,00\%$; (d) $x=3,00\%$; (e) $x=4,00\%$ e (f) $x=5,00\%$ em mol calcinados a 950°C por 2h pelo método de mistura de óxidos.	72
Figura 27: Espectros de espalhamento Raman dos pós $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Mo}_x)_4\text{O}_{12}$ com (a) $x=1,00\%$; (b) $x=2,00\%$; (c) $x=3,00\%$; (d) $x=4,00\%$ e (e) $x=5,00\%$ em mol calcinados a 800°C por 2h pelo método de mistura de óxidos.....	72
Figura 28: Espectros de espalhamento Raman dos pós $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Mo}_x)_4\text{O}_{12}$ com com (a) $x=1,00\%$; (b) $x=2,00\%$; (c) $x=3,00\%$; (d) $x=4,00\%$ e (e) $x=5,00\%$ em mol calcinados a 850°C por 2h pelo método de mistura de óxidos.	73
Figura 29: Espectros de espalhamento Raman dos pós $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x)_4\text{O}_{12}$ com (a) $x=0,00\%$; (b) $x=1,00\%$ e (c) $x=2,00\%$ em mol calcinados a 900°C por 2h pelo método de mistura de óxidos. Os quadrados pretos são pontos experimentais e as linhas sólidas são ajustes com linhas Lorentzianas.	74
Figura 30: Espectros de espalhamento Raman dos pós $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x)_4\text{O}_{12}$ com (a) $x=3,00\%$; (b) $x=4,00\%$ e (c) $x=5,00\%$ em mol calcinados a 900°C por 2h pelo método de mistura de óxidos. Os quadrados pretos são pontos experimentais e as linhas sólidas são ajustes com linhas Lorentzianas.	75
Figura 31: Espectros de espalhamento Raman dos pós $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x)_4\text{O}_{12}$ com (a) $x=0,00\%$; (b) $x=1,00\%$ e (c) $x=2,00\%$ em mol calcinados a 950°C por 2h pelo método de mistura de óxidos. Os quadrados pretos são pontos experimentais e as linhas sólidas são ajustes com linhas Lorentzianas.	77

Figura 32: Espectros de espalhamento Raman dos pós $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x)_4\text{O}_{12}$ com (a) $x=3,00\%$; (b) $x=4,00\%$ e (c) $x=5,00\%$ em mol calcinados a 950°C por 2h pelo método de mistura de óxidos. Os quadrados pretos são pontos experimentais e as linhas sólidas são ajustes com linhas Lorentzianas.	78
Figura 33: Espectros de espalhamento Raman dos pós $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Mo}_x)_4\text{O}_{12}$ com (a) $x=1,00\%$; (b) $x=2,00\%$ e (c) $x=3,00\%$ em mol calcinados a 800°C por 2h pelo método de mistura de óxidos. Os quadrados pretos são pontos experimentais e as linhas sólidas são ajustes com linhas Lorentzianas.	80
Figura 34: Espectros de espalhamento Raman dos pós $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Mo}_x)_4\text{O}_{12}$ com (a) $x=4,00\%$ e (b) $x=5,00\%$ em mol calcinados a 800°C por 2h pelo método de mistura de óxidos. Os quadrados pretos são pontos experimentais e as linhas sólidas são ajustes com linhas Lorentzianas.....	81
Figura 35: Espectros de espalhamento Raman dos pós $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Mo}_x)_4\text{O}_{12}$ com (a) $x=1,00\%$; (b) $x=2,00\%$ e (c) $x=3,00\%$ em mol calcinados a 850°C por 2h pelo método de mistura de óxidos. Os quadrados pretos são pontos experimentais e as linhas sólidas são ajustes com linhas Lorentzianas.	83
Figura 36: Espectros de espalhamento Raman dos pós $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Mo}_x)_4\text{O}_{12}$ com (a) $x=4,00\%$ e (b) $x=5,00\%$ em mol calcinados a 850°C por 2h pelo método de mistura de óxidos. Os quadrados pretos são pontos experimentais e as linhas sólidas são ajustes com linhas Lorentzianas.....	84
Figura 37: Espectros FT-IR dos pós de $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x)_4\text{O}_{12}$ com (a) $x=0,00\%$; (b) $x=1,00\%$; (c) $x=2,00\%$; (d) $x=3,00\%$; (e) $x=4,00\%$ e (f) $x=5,00\%$ em mol calcinados a 900°C por 2h pelo método de mistura de óxidos.	87
Figura 38: Espectros FT-IR dos pós de $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x)_4\text{O}_{12}$ com (a) $x=0,00\%$; (b) $x=1,00\%$; (c) $x=2,00\%$; (d) $x=3,00\%$; (e) $x=4,00\%$ e (f) $x=5,00\%$ em mol calcinados a 950°C por 2h pelo método de mistura de óxidos.	87
Figura 39: Espectros FT-IR dos pós de $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Mo}_x)_4\text{O}_{12}$ com (a) $x=1,00\%$; (b) $x=2,00\%$; (c) $x=3,00\%$ e (d) $x=4,00\%$ em mol calcinados a 800°C por 2h pelo método de mistura de óxidos.	88
Figura 40: Espectros FT-IR dos pós de $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Mo}_x)_4\text{O}_{12}$ com (a) $x=1,00\%$; (b) $x=2,00\%$; (c) $x=3,00\%$; (d) $x=4,00\%$ e (e) $x=5,00\%$ em mol calcinados a 850°C por 2h pelo método de mistura de óxidos.....	88
Figura 41: Espectros de absorvância de UV-Vis dos pós $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x)_4\text{O}_{12}$ com (a) $x=0,00\%$; (b) $x=1,00\%$; (c) $x=2,00\%$; (d) $x=3,00\%$; (e) $x=4,00\%$ e (f) $x=5,00\%$ em mol calcinados a 900°C por 2h pelo método de mistura de óxidos.....	90
Figura 42: Espectros de absorvância de UV-Vis dos pós $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x)_4\text{O}_{12}$ com (a) $x=0,00\%$; (b) $x=1,00\%$; (c) $x=2,00\%$; (d) $x=3,00\%$; (e) $x=4,00\%$ e (f) $x=5,00\%$ em mol calcinados a 950°C por 2h pelo método de mistura de óxidos.....	91
Figura 43: Espectros de absorvância de UV-Vis dos pós $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Mo}_x)_4\text{O}_{12}$ com (a) $x=1,00\%$; (b) $x=2,00\%$; (c) $x=3,00\%$; (d) $x=4,00\%$ e (e) $x=5,00\%$ em mol calcinados a 800°C por 2h pelo método de mistura de óxidos.	92
Figura 44: Espectros de absorvância de UV-Vis dos pós $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Mo}_x)_4\text{O}_{12}$ com (a) $x=1,00\%$; (b) $x=2,00\%$; (c) $x=3,00\%$; (d) $x=4,00\%$ e (e) $x=5,00\%$ em mol calcinados a 850°C por 2h pelo método de mistura de óxidos.	93

Figura 45: Micrografia da pastilhas cerâmicas de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ sinterizadas a 1050°C por 2h com um aumento de 10000x.....	97
Figura 46: Micrografia da pastilha cerâmicas de $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x)_4\text{O}_{12}$ com $x=3,00\%$ em mol, sinterizadas a 1050°C com um aumento de 10000x.	98
Figura 47: Micrografia da pastilha cerâmicas de $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Mo}_x)_4\text{O}_{12}$ com $x=2,00\%$ em mol, sinterizadas a 1000°C com um aumento de 10000x.	98
Figura 48: Micrografia da pastilha cerâmicas de $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x)_4\text{O}_{12}$ com $x=3,00\%$ em mol, sinterizadas a 1050°C com um aumento de 50000x.	99
Figura 49: Micrografia da pastilha cerâmicas de $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Mo}_x)_4\text{O}_{12}$ com $x=2,00\%$ em mol, sinterizadas a 1000°C com um aumento de 50000x.	99
Figura 50: Curva tensão corrente medida em diferentes concentrações para o sistema $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x)_4\text{O}_{12}$ para valores de $x= 0,00\%$; $1,00\%$; $2,00\%$; $3,00\%$; $4,00\%$ e $5,00\%$ em mol calcinado a 900°C e sinterizados a 1000°C por 2h.....	101
Figura 51: Curva tensão corrente medida em diferentes concentrações para o sistema $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x)_4\text{O}_{12}$ para valores de $x= 0,00\%$; $1,00\%$; $2,00\%$; $3,00\%$; $4,00\%$ e $5,00\%$ em mol calcinado a 900°C e sinterizados a 1050°C por 2h.....	101
Figura 52: Espectros de impedância realizado a 120°C do sistema $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x)_4\text{O}_{12}$ para (a) $x=0,00\%$, (b) $x=1,00\%$ (c) $x=3,00\%$ e (d) $x=5,00\%$ em mol calcinado a 900°C e sinterizado a 1050°C por 2h.	102
Figura 53: Curva tensão corrente medida em diferentes concentrações para o sistema $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Mo}_x)_4\text{O}_{12}$ para valores de $x= 0,00\%$; $1,00\%$; $2,00\%$; $3,00\%$; $4,00\%$; $5,00\%$ em mol calcinado a 850°C e sinterizados a 975°C por 2h.....	104
Figura 54: Curva tensão corrente medida em diferentes concentrações para o sistema $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Mo}_x)_4\text{O}_{12}$ para valores de $x= 0,00\%$; $1,00\%$; $2,00\%$; $3,00\%$; $4,00\%$; $5,00\%$ em mol calcinado a 850°C e sinterizados a 1000°C por 2h.....	105
Figura 55: Espectros de impedância realizado a 150°C do sistema $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Mo}_x)_4\text{O}_{12}$ para (a) $x=1,00\%$, (b) $x=3,00\%$ e (c) $x=5,00\%$ em mol calcinado a 850°C e sinterizada a 1000°C por 2h.....	105
Figura 56: Curva tensão corrente medida em diferentes temperaturas (a) 30°C , (b) 60°C , (c) 90°C , (d) 120°C e (e) 150°C para o sistema $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ calcinado a 900°C e sinterizado a 1050°C por 2h.....	108
Figura 57: Curva $\ln J$ em função de $E^{1/2}$ medida em diferentes temperaturas para o sistema $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ calcinado a 900°C e sinterizado a 1050°C por 2h.....	108
Figura 58: Extrapolação da região ôhmica das curvas $\ln J \times E^{1/2}$ em diferentes temperatura do sistema $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ calcinado a 900°C e sinterizado a 1050°C por 2h.	109
Figura 59: Extrapolação das curvas $\ln J \times 1/T$ em diferentes temperaturas do sistema $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ calcinado a 900°C e sinterizado a 1050°C por 2h.....	109
Figura 60: Curva tensão corrente medida em diferentes temperaturas (a) 30°C , (b) 60°C , (c) 90°C , (d) 120°C e (e) 150°C para o sistema $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x)_4\text{O}_{12}$ para $x=3,00\%$ mol calcinado a 900°C e sinterizado a 1050°C por 2h.	110
Figura 61: Curva $\ln J$ em função de $E^{1/2}$ medida em diferentes temperaturas para o sistema $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x)_4\text{O}_{12}$ para $x=3,00\%$ mol calcinado a 900°C e sinterizado a 1050°C por 2h.	110

Figura 62: Extrapolação da região ôhmica das curvas $\ln J \times E^{1/2}$ em diferentes temperatura do sistema $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x)_4\text{O}_{12}$ para $x=3,00\%$ mol calcinado a 900°C e sinterizado a 1050°C por 2h. 111

Figura 63: Extrapolação das curvas $\ln J \times 1/T$ em diferentes temperatura do sistema $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x)_4\text{O}_{12}$ para $x=3,00\%$ mol calcinado a 900°C e sinterizado a 1050°C por 2h. 111

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Reagentes utilizados na preparação dos pós cerâmicos de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	45
Tabela 2: Resultados obtidos por ensaios dilatométricos, temperatura de início de sinterização (T_{is}), temperatura de máxima taxa de variação linear (T_{max}), variação linear a 1050°C ($Y_{1050^\circ\text{C}}$).	65
Tabela 3: Modos Raman observado no ajuste teórico para sistema do CCTO modificado com nióbio calcinado a 900°C por 2h.	76
Tabela 4: Modos Raman observado no ajuste teórico para sistema do CCTO modificado com nióbio calcinado a 950°C por 2h.	79
Tabela 5: Modos Raman observado no ajuste teórico para sistema do CCTO modificado com molibdênio calcinado a 800°C por 2h.	82
Tabela 6: Modos Raman observado no ajuste teórico para sistema do CCTO modificado com molibdênio calcinado a 850°C por 2h.	85
Tabela 7: Energia do <i>band gap</i>	94
Tabela 8: Densidade dos compactos a verde e relativa dos pós $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x)_4\text{O}_{12}$ para valores de $x=0,00\%$; $1,00\%$; $2,00\%$; $3,00\%$; $4,00\%$; $5,00\%$ em mol.....	95
Tabela 9: Densidade dos compactos a verde e relativa dos pós $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Mo}_x)_4\text{O}_{12}$ para valores de $x=1,00\%$; $2,00\%$; $3,00\%$; $4,00\%$; $5,00\%$ em mol.	96
Tabela 10: Tamanho médio de grão.	97
Tabela 11: Tensão de ruptura (E_r), coeficiente de não linearidade (α), corrente de fuga (I_f) e tensão por barreira (V_b) para sistema do CCTO modificado com nióbio calcinado a 900°C e sinterizado em diferentes temperaturas.	103
Tabela 12: Tensão de ruptura (E_r), coeficiente de não linearidade (α), corrente de fuga (I_f) e tensão por barreira (V_b) para sistema do CCTO modificado com molibdênio calcinado a 850°C e sinterizado em diferentes temperaturas.....	106
Tabela 13: Tensão de ruptura (E_r), coeficiente de não linearidade (α), corrente de fuga (I_f) e tensão por barreira (V_b) para sistema do CCTO modificado com nióbio em diferentes concentrações calcinados a 900°C por 2h e sinterizado a 1050°C por 2h.....	112
Tabela 14: Valores da altura de barreira de potencial (Φ_b) e do parâmetro (β) para o modelo de emissão iônica tipo Schottky.....	112

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACD: alta constante dielétrica

CCTO: titanato de cobre e cálcio

CCTO:1%Nb: titanato de cobre e cálcio dopado com 1% de nióbio

CCTO:2%Nb: titanato de cobre e cálcio dopado com 2% de nióbio

CCTO:1%Mo: titanato de cobre e cálcio dopado com 1% de molibdênio

CCTO:2%Mo: titanato de cobre e cálcio dopado com 2% de molibdênio

DRX: difração de raios X

DTA: *Differential Thermal Analysis* (análise térmica diferencial)

FT-IR: espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier

IBLC: *Internal Barrier Layer Capacitor* (camada capacitiva de barreira interna do contorno de grão)

IV: espectroscopia na região do infravermelho

JCPDS: *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*

MET: microscopia eletrônica de transmissão

MEV: microscopia eletrônica de varredura

NBLC: *Nanosized Barrier Layer Capacitor* (camada de barreira capacitiva nanométrica)

NG: número de grão

TG: análise termogravimétrica

UFSCar: Universidade Federal de São Carlos

UNIFEI: Universidade Federal de Itajubá

UV-Vis: espectroscopia ótica nas regiões do ultravioleta e visível

LISTA DE SÍMBOLOS

*

A : constante de Richardson

\bar{n} : número médio de barreiras elétricas efetivas formadas

\bar{d} : tamanho médio de grão

ΔT : variação de temperatura

A : área do eletrodo

ac: corrente alternada

$A_{\text{grão}}$: área do grão

Al_2O_3 : óxido de alumínio

A_{total} : área total

Bi_2O_3 : óxido de bismuto

c: constante do material

C: constante relacionada com a microestrutura do varistor

Ca: cálcio

CaCO_3 : carbonato de cálcio

$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: titanato de cobre e cálcio

CaMoO_4 : molibdato de cálcio

CaO: óxido de cálcio

CaTiO_3 : titanato de cálcio

CO_2 : dióxido de carbono

CoO: óxido de cobalto (II)

Cu: cobre

CuO: óxido de cobre (II)

D: espaçamento entre eletrodos

d_a : espessura da amostra

E: campo elétrico

E_0 : amplitude do sinal

E_{gap} : energia do *band gap* ótico

E_R : campo elétrico de ruptura

E_t : potencial no momento t

eV: elétron-volts

f: frequência

h: constante de Planck
I: corrente
 I_0 : amplitude de resposta
 I_f : corrente de fuga
 $I_m(Z) = Z''$: parte imaginária da impedância
J: densidade de corrente
j: número imaginário
k: constante de Boltzmann
KBr: brometo de potássio
m: massa
 m_i : massa imersa
Mo: molibdênio
 MoO_3 : óxido de molibdênio (VI)
 m_s : massa seca
 m_u : massa úmida
n: número de grãos por unidade de comprimento
Nb: nióbio
 Nb_2O_5 : óxido de nióbio (V)
O: oxigênio
R: reflectância
 R_{cg} : resistência do contorno de grão
 $R_e(Z) = Z'$: parte real da impedância
 R_{ej} : resistência do eletrodo de contato
 R_g : resistência do grão
 SnO_2 : Dióxido de estanho
T: temperatura
t: transmitância
 $\tan \delta$: tangente de perda
 T_f : temperatura final
 T_i : temperatura inicial
Ti: titânio
 TiO_2 : óxido de titânio (IV)
 T_{is} : temperatura de início de sinterização
 T_{max} : temperatura de máxima taxa de variação linear

V: tensão
v: volume
 V_b : barreira de tensão
 v_l : velocidade da luz
 V_r : tensão de ruptura
 V_{rb} : tensão exibida por barreira
w: largura da camada de depleção
 X_F : espessura do filme
Y: variação linear
Z: impedância
 $ZnAl_2O_4$: aluminato de zinco
ZnO: óxido de zinco
 ϵ : permissividade dielétrica
 α : coeficiente não-linear
 ϵ'' : perda dielétrica
 κ : constante dielétrica
 λ : comprimento de onda
 ρ : resistividade
 ρ_{ap} : densidade aparente do material
 ρ_{H_2O} : densidade da água
 ρ_R : densidade relativa do material
 $\rho_{teórica}$: densidade teórica do material
 ρ_{verde} : densidade a verde do material
 σ : absorvância
 ν : frequência
 Φ : ângulo de fase
 Φ_B : altura da barreira de potencial formada na região de interface
 ω : frequência radial
 ω_{cg} : frequência do contorno de grão
 ω_{el} : frequência do eletrodo de contato
 ω_g : frequência do grão

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	20
1.1. Objetivos.....	22
1.1.1. Objetivo geral	22
1.1.2. Objetivos específicos	22
2. Revisão da literatura	23
2.1. Cerâmicas à base de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	23
2.2. Obtenção do $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	25
2.2.1. Método convencional de mistura de óxidos	25
2.3. Propriedade dielétrica do $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	27
2.3.1. Camada capacitiva na barreira interna do contorno de grão (Modelo IBLC)	28
2.3.2. Defeitos planares	29
2.3.3. Camada de barreira capacitiva nanométrica (Modelo NBLC)	31
2.3.4. Efeito das condições de processamento nas propriedades dielétricas do CCTO ...	33
2.4. Propriedade não ôhmica do CCTO.....	33
2.4.1. Curva característica de um varistor	35
2.4.2. Tensão de ruptura (E_r)	37
2.4.3. Corrente de fuga (I_f)	37
2.4.4. Barreira de potencial.....	38
2.4.5. Condução elétrica em varistores.....	40
2.5. Espectroscopia de Impedância em materiais policristalinos.....	41
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	45
3.1. Materiais precursores	45
3.2. Procedimento experimental	45
3.3. Síntese do $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ puro e dopado com doadores.....	47
3.4. Procedimentos de caracterização empregados.....	49
3.4.1. Termogravimetria (TG)	49
3.4.2. Análise Térmica Diferencial.....	50
3.4.3. Dilatometria	50
3.4.4. Difração de raios X.....	51
3.4.5. Espectroscopia de espalhamento Raman.....	52
3.4.6. Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho	53

3.4.7.	Espectroscopia óptica nas regiões do ultravioleta e visível.....	54
3.4.8.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	56
3.4.9.	Análise de tensão-corrente.....	57
3.4.10.	Espectroscopia de impedância	58
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
4.1.	Análise Térmica	59
4.2.	Dilatometria	62
4.3.	Análise de difração de raios X (DRX).....	65
4.4.	Medidas de espectroscopia de espalhamento Raman	69
4.5.	Medidas de espectroscopia de absorção no infravermelho (FT-IR)	86
4.6.	Espectroscopia óptica nas regiões do ultravioleta e visível (UV-Vis).....	89
4.7.	Densidade a verde e relativa	94
4.8.	Microscopia Eletrônica de varredura (MEV)	96
4.9.	Caracterização Elétrica	100
4.9.1.	Medidas tensão corrente e espectroscopia de impedância.....	100
4.9.3.	Efeito da temperatura nas medidas de tensão corrente.....	107
5.	CONCLUSÕES	113
6.	TRABALHOS FUTUROS	114
	REFERÊNCIAS	115

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, o estudo de materiais cerâmicos vem evoluindo, principalmente nas pesquisas relacionadas com cerâmicas multifuncionais. As diversas aplicações envolvendo estes materiais, principalmente na indústria de eletro-eletrônico, justificam cada vez mais a necessidade de uma melhor compreensão dos mecanismos responsáveis pelos fenômenos de interface, que são os principais responsáveis pelas propriedades destas cerâmicas na maioria das aplicações.

Os materiais cerâmicos são aplicados na indústria de eletro-eletrônicos, em razão de sua elevada durabilidade quando expostos a condições extremas, como temperatura elevada. Além disso, buscam-se cada vez mais dispositivos eletrônicos mais rápidos, eficientes e pequenos, sendo necessária a utilização de materiais que tenham alta constante dielétrica, requisito necessário para dispositivos de memória. Por estas razões, cresce o interesse no estudo da elevada permissividade dielétrica da perovskita cúbica ABO_3 de fórmula $CaCu_3Ti_4O_{12}$ (CCTO) na última década. Este material apresenta uma alta constante dielétrica (κ), de cerca de 10^4 a 10^6 , á temperatura ambiente, que permanece estável em um amplo intervalo de temperatura, compreendido entre 100K a 500K ^{[1][2][3]}.

Materiais com permissividade dielétrica (ϵ) maior que 10^3 são considerados materiais com Alta Constante Dielétrica (ACD), o que é bastante importante para o desenvolvimento na tecnologia de dispositivos eletrônicos cada vez menores e mais eficientes, tais como: memórias, dielétricos etc. Tais materiais devem ser estáveis em um amplo intervalo de temperatura e frequência, além de ter pequenas perdas dielétricas.

A propriedade não ôhmica nos materiais (materiais que não seguem a Lei de Ohm) está intimamente relacionada às características físico-químicas da região de contorno de grão, pois ocorre a formação de barreiras de potencial nessa região. Estas barreiras são formadas pela geração de defeitos causados por diferentes fatores como a adição de dopantes, a variação da atmosfera de tratamento térmico, mudanças nas etapas do processamento do material, dentre outros parâmetros ^[4].

Atualmente está sob intensa consideração para aplicações em novos dispositivos eletro-eletrônicos o Titanato de Cálcio e Cobre de fórmula química $CaCu_3Ti_4O_{12}$ comumente chamado na literatura de CCTO ^[1]. Descoberto na década de 70 do século XX ^[5], este material exhibe tanto características dielétricas quanto não ôhmicas bem acentuadas ^[1]. O CCTO é uma cerâmica eletrônica que possui diversas aplicações tais como resistor não-

ôhmico (também chamado de varistor) ^[6], dielétrico ^[11], sensor de gases ^[7] e dispositivo fotoluminescente ^[8], entretanto a sua utilização está mais voltada para dielétricos ou dispositivos varistor.

Os dielétricos, também chamados de isolantes, são materiais que fazem oposição à passagem de corrente elétrica e são caracterizados pela polarização dos dipolos elétricos internos, ou seja, pela alta capacidade de armazenamento de cargas elétricas quando sujeito à ação de um campo elétrico externo ^[9]. Nesses materiais, os elétrons estão fortemente ligados ao núcleo dos átomos, ou seja, as substâncias dielétricas não possuem elétrons livres (fator necessário para que haja passagem de corrente elétrica). Dessa forma, não há possibilidade de passagem de corrente elétrica através dos dielétricos, os quais podem ser: cerâmica, borracha, porcelana, vidro, plástico, madeira e muitos outros.

Os varistores atuam como dispositivos cuja função é restringir sobretensões transitórias, ou seja, tem como principal função manter o valor do potencial elétrico quando ocorre um grande aumento na intensidade do campo elétrico aplicado (sobretensão). Quando a tensão elétrica é igual ou superior à tensão de ruptura do varistor, o sistema varistor é acionado de modo a absorver o surto de energia e minimizar os picos de tensão, protegendo circuitos sensíveis, evitando que o equipamento seja exposto a sobretensão.

Atualmente é muito difícil sugerir a origem primária da resposta dielétrica gigante (acima de 10^3) em cerâmica CCTO. Por outro lado, a melhoria das propriedades dielétricas de cerâmicas CCTO pode ser realizada, com sucesso, por um pequeno ajuste de condições e/ou uso de alguns íons dopantes adequados no processamento ^[10]. Idealmente, a melhor maneira de modificar eficazmente as propriedades dielétricas de um material envolve o conhecimento da origem real da resposta dielétrica e/ou dos mecanismos relacionados à condutividade elétrica. Infelizmente, a origem da resposta dielétrica gigante em cerâmica CCTO ainda não é clara. Muitos modelos foram propostos com base em efeitos intrínsecos ou extrínsecos ou efeitos específicos de esclarecer as propriedades dielétricas incomuns de CCTO.

A grande dificuldade para a produção do sistema CCTO está associada ao controle da supressão de fases secundárias que se formam durante o processo de síntese deste material, as quais degradam suas excelentes propriedades ^[4]. As condições de sinterização, como temperatura, tempo de duração, taxa de resfriamento e atmosfera de sinterização, e condições de crescimento do cristal também mudam significativamente as suas propriedades, pois as propriedades dielétricas do CCTO são fortemente dependentes da microestrutura da cerâmica. Além disso, foi descoberto que a resposta dielétrica em cerâmica CCTO é notavelmente afetada por pequenas concentrações de íons de metais de dopagem substituídos na rede

cristalina CCTO^[10]. Ni *et al.*^{[11][12]} descobriram que a resposta dielétrica em cerâmica CCTO é dependente das concentrações de Cu⁺ e Ti³⁺. Assim, a escolha do método de síntese é muito importante para que se obtenha um produto com as características desejadas. Vários métodos de síntese já foram utilizados para a preparação de cerâmicas de CCTO. Entre eles, destaca-se o método convencional de reação no estado sólido, que será utilizado neste presente trabalho, o método hidrotermal, o método da combustão e o método dos precursores poliméricos.

1.1. Objetivos

1.1.1. Objetivo geral

Sintetizar Titanato de Cobre e Cálcio (CaCu₃Ti₄O₁₂) e dopado com molibdênio (CaCu₃(Ti_{1-x}Mo_x)₄O₁₂) e nióbio (CaCu₃(Ti_{1-x}Nb_x)₄O₁₂) com valores de x=0,00%; 1,00%; 2,00%; 3,00%; 4,00%; e 5,00% mol pelo método tradicional de mistura de óxidos.

1.1.2. Objetivos específicos

- ✓ Obter partículas cristalinas de CaCu₃Ti₄O₁₂ puro e dopado com Mo e Nb pelo método tradicional de mistura de óxidos.
- ✓ Determinar a influência do dopante Mo e Nb na estrutura, morfologia, porosidade e propriedades não-ôhmicas do CaCu₃Ti₄O₁₂;
- ✓ Verificar a aplicação em dispositivos varistores.

2. REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo serão relatadas algumas características da cerâmica a base de CCTO e métodos de obtenção desta cerâmica e o empregado neste trabalho. Também serão apresentadas algumas propriedades elétricas do material, sendo elas dielétricas e não ôhmicas. E por fim espectroscopia de impedância.

2.1. Cerâmicas à base de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

O $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) exibe uma estrutura cristalina pertencente a família de compostos com estrutura perovskita do tipo ABO_3 , Figura 1, onde os íons Ca^{2+} e Cu^{2+} compartilham o sítio A e o Ti^{4+} o sítio B. A estrutura cristalina desse titanato foi identificada primeiramente por Bochu ^[5] como sendo estrutura perovskita cúbica distorcida, com grupo espacial $Im\bar{3}$, parâmetro de rede de $7,391\text{Å}$ com átomos de oxigênio formando octaedros, inclinados a 141° promovido pelos íons Cu^{2+} e átomos de titânio no centro dos octaedros. Os átomos de cálcio formam uma estrutura cúbica de corpo centrado com átomos de cobre localizados no centro das arestas e das faces.

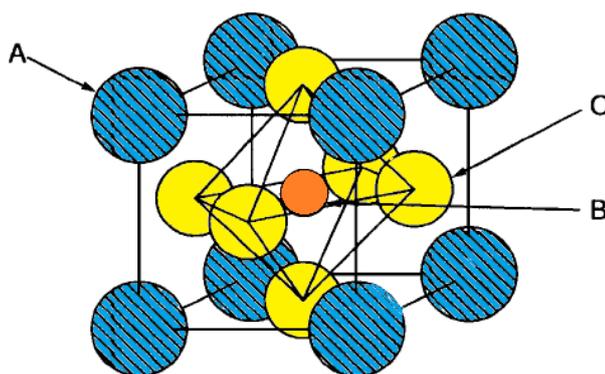


Figura 1: Posições dos íons numa estrutura perovskita do tipo ABO_3 ^[13].

Posteriormente, em 2000, Subramanian e colaboradores ^[1], utilizando o método de difração de nêutrons, mostraram que a estrutura do CCTO realmente pertence ao grupo espacial $Im\bar{3}$, com parâmetro de rede de $7,391\text{Å}$, além de não ter sido observada nenhuma transição de fase estrutural de -238°C até -173°C . De acordo com os autores, a estrutura perovskita deste material é mais compacta em relação à perovskita habitual. Isso pode ser

explicado devido a pequena inclinação do octaedro de TiO_6 para formar um arranjo quadrado planar em torno do íon Cu^{2+} e icosaedral para o Ca. Analisando a estrutura perovskita em que o octaedro TiO_6 está distorcido, verifica-se pelos raios iônicos que a distância Ca-O é de $2,72\text{\AA}$, mas experimentalmente obteve-se o valor de $2,604\text{\AA}$ ^[14], devido à compressão dos cátions de Ca no sítio A causada pela distorção dos octaedros. Com isso o cátion do sítio A^{2+} está ocupando um espaço pequeno para ele, em que empurra a estrutura expandindo-a e colocando as ligações Ti-O sob tensão, o que aumenta a polarizabilidade dos octaedros de TiO_6 . Na Figura 2 é apresentada a representação da estrutura cristalina do CCTO.

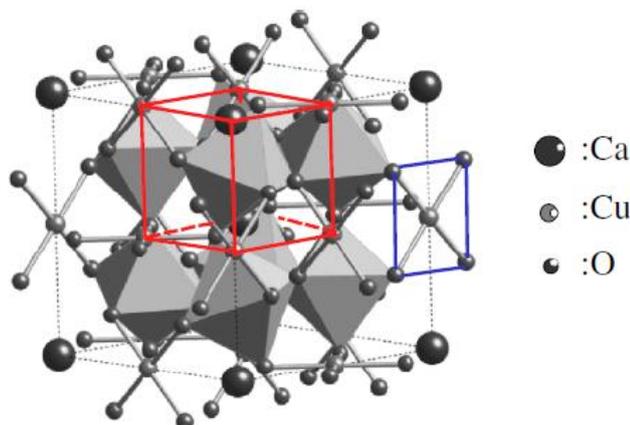


Figura 2: Estrutura cristalina do $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. As linhas pontilhadas mostram a célula unitária que contém oito octaedros distorcidos de TiO_6 , e CuO_4 quadrado planar. As linhas cheias são a célula unitária da estrutura perovskita tipo ABO_3 , e o plano CuO_4 com os 4 átomos de oxigênio localizados nos vértices envolvendo o TiO_6 ^[15].

Como se pode observar pela Figura 2, o octaedro TiO_6 inclina para produzir uma estrutura em que $\frac{3}{4}$ do sítio A tenha coordenação quadrado planar com fraca coordenação adicional, devido ao efeito de distorção *Jahn Teller* ^{[16][17][18]} para o íon Cu^{2+} . Os $\frac{1}{4}$ restantes do sítio A são ocupados pelo Ca que possui coordenação 12.

As distorções de *Jahn Teller* ocorre em uma molécula não-linear que está em um estado eletronicamente degenerado, distorções geométricas podem ocorrer para que ocorra uma redução em sua simetria e consequente quebra de degenerescência para que a energia do sistema seja minimizada. Ao mesmo tempo em que provoca distorção na geometria do composto, se reflete num novo desdobramento dos orbitais d, gerando novos níveis de energia. No CCTO essa distorção é promovida pelos íons Cu^{+2} (configuração d^9), com elétrons d preenchidos assimetricamente causando deformação axial na nuvem eletrônica do cobre. Muitas das propriedades obtidas nos materiais resultam de algum tipo de ordem-desordem com polarização da rede cristalina

2.2. Obtenção do $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

Vários tipos de síntese têm sido empregados no processamento de cerâmicas multifuncionais, como o método sol-gel, pirólise, método de co-precipitação, método do complexo polimerizado, método dos precursores poliméricos, combustão de solução, sinterização por micro-ondas, método hidrotermal convencional e hidrotermal assistido por micro-ondas ^[19] incluindo-se o processamento convencional de mistura de óxidos, sendo este muito utilizado na produção industrial de cerâmicas resistoras, capacitadoras e varistoras, por sua alta produtividade e baixo custo ^{[20][21][22]}. Esse processo consiste em misturar os óxidos de partida utilizando moagem por via úmida, seguida das etapas de secagem e desaglomeração dos pós.

Segundo Lessing ^[23], esse processamento apresenta alguns problemas como baixa homogeneidade em escala molecular e atômica, ampla distribuição de tamanho de partículas, aglomerados e a formação de fases não estequiométricas ou sub produtos, especialmente, em casos de compostos com componentes voláteis ou que se formam em temperaturas superiores a 850°C.

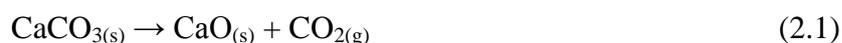
Em geral, esses fatores comprometem a microestrutura e a composição da cerâmica afetando suas propriedades mecânicas e elétricas, tornando difícil a reprodutibilidade das propriedades. No entanto, apesar de todos os problemas expostos, o processamento via mistura de óxidos é o método mais utilizado na preparação de pós para aplicações em cerâmicas multifuncionais pela facilidade de produção em larga escala e baixo custo dos precursores, comparado com os usados pelos outros métodos de síntese, sendo esse o método adotado nesse trabalho.

2.2.1. Método convencional de mistura de óxidos

A síntese de estado sólido, ou mistura de óxidos, tem sido tradicionalmente empregada na produção de pós cerâmicos e monocristais desde a segunda metade do século XX. Esta rota envolve: reação em altas temperaturas, emprego de reagentes sólidos, resultando em um produto cristalino e homogêneo. Como os reagentes possuem normalmente alto ponto de fusão e baixa pressão de vapor, vencer a barreira de difusão pode envolver tempos de reação muito longos. Para aumentar as taxas de difusão nas reações sólido-sólido, os recursos mais

usuais são o uso de temperaturas próximas ao ponto de fusão e a redução do tamanho de partícula para maximizar a área de contato entre os reagentes ^[24].

Reações de decomposição química, em que um reagente sólido é aquecido para produzir um novo sólido mais um gás, são comumente usadas na síntese de pós de óxidos simples a partir de carbonatos, hidróxidos, nitratos, sulfatos, acetatos, oxalatos, alcoóxidos, e outros sais metálicos. Um exemplo é a decomposição do carbonato de cálcio para a produção de óxido de cálcio e gás carbônico, equação 2.1.



Reações químicas entre materiais de partida sólidos, usualmente na forma de mistura de pós, são comuns para a produção de pós de óxidos complexos tais como titanatos, ferritas e silicatos. Os reagentes normalmente consistem de óxidos simples, carbonatos, nitratos, sulfatos, oxalatos ou acetatos. Um exemplo é a reação entre óxido de zinco e óxido de alumínio para produzir aluminato de zinco, equação 2.2.



Estes métodos, envolvendo decomposição de sólidos ou reação química entre sólidos através de energia térmica são denominados na literatura como calcinação ^[25]. Este método de síntese resulta em pós cerâmicos com baixas áreas de superfície específica e tamanho médio de partícula em torno ou acima de 1 μm , devido as elevadas temperaturas de síntese utilizadas para se obter um material mais cristalino. Uma vez que o processo de difusão é lento, a reação na maioria das vezes não ocorre em sua totalidade, fazendo com que este não tenha uma boa reprodutibilidade. Se o objetivo for a obtenção de pós cerâmicos com controle de tamanho de partícula e alta cristalinidade deve-se levar em consideração a utilização de alguns métodos de síntese por via úmida, como método hidrotermal entre outros ^[26].

2.3. Propriedade dielétrica do $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

Subramanian ^[1], Ramirez ^[2] e Homes ^[27] foram os primeiros pesquisadores que reportaram o efeito gigante na permissividade dielétrica do CCTO, acima de 10^3 , que atribuíram o grande valor de permissividade dielétrica (ϵ) a vários efeitos intrínsecos, como o deslocamento do Ti no centro do octaedro ao longo da direção (111), comum em materiais contendo o “*cluster*” de TiO_6 , e deslocamento dos átomos de Ca ou distorções do próprio octaedro de TiO_6 . Essas hipóteses não foram bem aceitas por alguns pesquisadores [28][29][30][31][32][33], pois compostos tipo perovskita isoestruturais à base de titanatos não apresentam o fenômeno de ϵ gigante.

Subramanian ^[1] e Ramirez ^[2] sugeriram que o deslocamento do Ti^{4+} seria a causa do momento dipolar local pelo alinhamento dos octaedros de TiO_6 , altamente polarizáveis, assim os grãos exibiram uma resposta dielétrica. Isso foi descrito pela fenomenologia ferroelétrica devido a similaridade entre o arranjo atômico do $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ com o BaTiO_3 , mas essa hipótese não foi muito bem aceita pois a ferroeletricidade ocorre em perovskitas devido à assimetria não se enquadrando o CCTO neste quesito, pois o grupo espacial $Im\bar{3}$, o qual ele é pertencente, não possui qualquer tipo de operação de simetria que caracterize um centro dessa natureza ^[34].

As dificuldades para entender o fenômeno da constante dielétrica baseado na origem intrínseca levaram pesquisadores a estudar a origem do ponto de vista de mecanismos extrínsecos, como defeitos pontuais e lineares, contornos antifase, contornos de *twins* (defeito de macla), contornos de grão e microestrutura em geral ^[35], como os mecanismos mais prováveis para explicar o fenômeno. Em 2002, Sinclair *et al* ^[36] explicaram a alta permissividade associando esta propriedade com os defeitos superficiais. Esta propriedade foi atribuída a uma camada capacitiva na barreira interna do contorno de grão. Em 2004, Fang *et al* ^[37] explicaram a essa propriedade como sendo devido aos domínios planares denominados domínios de grãos. E em 2009, Bueno e colaboradores ^[38] propuseram um novo modelo denominado Camada de barreira capacitiva nanométrica, baseado em defeitos polarônicos associados com defeitos de empilhamento, como sendo o mecanismo para explicar as excelentes propriedades dielétricas do CCTO.

2.3.1. Camada capacitiva na barreira interna do contorno de grão (Modelo IBLC)

Adams, Sinclair e West observaram, mediante espectroscopia de impedância a temperaturas inferiores a 130°C, que a resistência do grão é muito menor do que a do contorno de grão ^[39]. Assim, foi proposto que o comportamento dielétrico poderia ser explicado considerando que os grãos são semicondutores e os contornos de grão são isolantes, gerando uma barreira capacitiva capaz de armazenar carga nessa região, o que possui analogia com um capacitor de placas paralelas.

Desta forma, através dos resultados de espectroscopia de impedância, concluiu-se que o modelo que melhor explica o alto valor da constante dielétrica tanto para *bulk* quanto para filmes finos de CCTO é a formação de uma camada de barreira interna capacitiva (modelo IBLC) ^[35].

Compreende-se que a permissividade de um material dielétrico é inversamente proporcional ao tamanho de grão, ou seja, quanto menor o tamanho dos grãos maior a permissividade, pois, neste caso, os contornos de grão são responsáveis pelo acúmulo de carga. Com isso, foi esperado que o crescimento dos grãos no CCTO resultasse na diminuição da constante dielétrica de acordo com o modelo IBLC, porque ocorre a diminuição dos contornos de grãos que funcionam como barreiras capacitivas. Mas, os resultados discordaram do convencional. Adams *et al* ^[39] mostraram que a permissividade estava relacionada com o aumento do tamanho de grão ao analisar amostras sinterizadas por 3h e 24h. Os resultados obtidos apontaram que o tamanho de grão aumentou de 5µm para 100µm, diminuindo a resistência do grão e do contorno de grão e aumentava a constante dielétrica e a tangente de perda ($\tan \delta$) uma ordem de grandeza, apontando um aumento do fator de perda dielétrica ϵ'' . Posteriormente, Aygün *et al* ^[40] exibiram que pode-se aumentar o tempo de sinterização sem o crescimento significativo do grão, e com isso aumentando a constante dielétrica, como pode ser observado na Figura 3. Estes autores também averiguaram a dependência da constante dielétrica com a pressão parcial de oxigênio e a dopagem com nióbio, sugerindo que a mudança nesses parâmetros de processamento poderia modificar a propriedade dielétrica pela alteração do equilíbrio de defeitos presentes no contorno de grão. Os resultados alcançados nestes trabalhos apontaram que o modelo IBLC não poderia ser o principal mecanismo de contribuição para a alta constante dielétrica do CCTO.

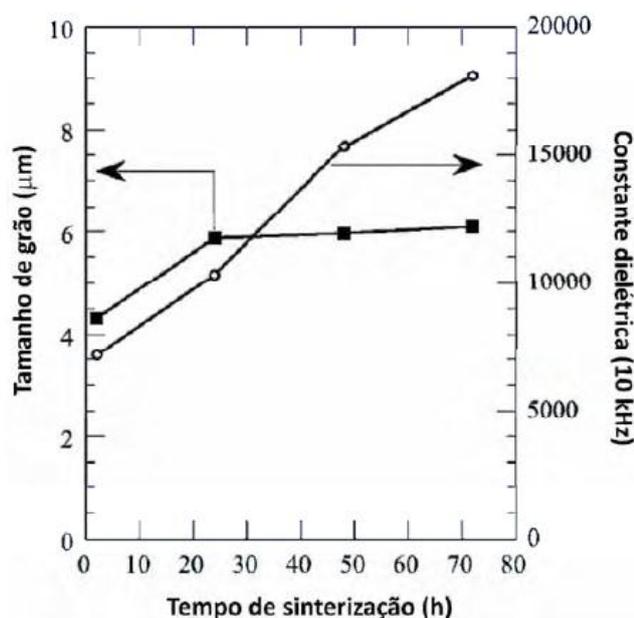


Figura 3: Aumento da constante dielétrica, medida em 10kHz, com o tempo de sinterização sem que houvesse mudanças significativas do tamanho médio de grão ^[34].

2.3.2. Defeitos planares

O tipo de defeito e sua relação com as propriedades dielétricas é um tema polêmico na literatura. Subramanian e colaboradores ^[1], descreveram a existência de defeitos planares do tipo macla em monocristais. Ademais, eles propuseram que poderia haver barreiras de camada capacitiva no contorno das macelas devido a uma possível discrepância de composição entre o contorno e a estrutura do cristal.

Homes e colaboradores ^[41] propuseram os *twins* como defeitos superficiais mais prováveis. Em 2004, Chung ^[6] utilizaram microscopia eletrônica de transmissão (MET) para mostrar que *twins* existem. Segundo Ramírez ^[2], a presença de *twins* poderia explicar a origem da permissividade dielétrica gigante em monocristais de CCTO. Os estudos feitos por estes autores, em monocristais, mostram uma alta densidade de deslocações e regiões com desordem de cátions no plano (110). Já análises realizadas em amostras policristalinas revelavam contornos de grão com diferenças estequiométricas no íon oxigênio, por uma provável reoxidação dos contornos durante o processo de resfriamento ou pela presença de uma segunda fase, localizada nos pontos triplos ou nas junções entre os grãos.

Fang e co-autores ^[37] realizaram estudos da microestrutura do CCTO utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV) após tratamento térmico por um longo período de

tempo. Eles observaram formação de estruturas no interior dos grãos, as quais foram chamadas de domínios de grão, que poderiam ser responsáveis pela elevada constante dielétrica. Os domínios de grão são regiões cristalinas (similar aos cristalitos, termo cristalográfico utilizado para descrever a organização local no interior de grãos) orientados aleatoriamente no interior do grão que geram defeitos planares, como as maclas relatadas por Subramanian *et al* ^[1]. Considerando que os domínios são os responsáveis pela alta constante dielétrica, esses autores concluíram que a maior concentração de domínios no grão favoreceria o aumento da constante dielétrica e o número maior destes poderia ser maior em grãos maiores. Ou seja, existiria um maior número de domínios em um único grão, sendo responsável pela alta constante dielétrica. O modelo de domínios internos proposto por Fang e colaboradores ^[37] consegue conciliar as observações de Aygün *et al* ^[40] em que o aumento do grão estaria relacionado ao aumento da quantidade de domínios no grão.

Em outro trabalho, Fang e co-autores ^[42] descreveram diferentes aspectos sobre sistemas de CCTO com deficiência e excesso de cobre em que foram observadas as regiões de contorno de grão e contorno de domínio para tentar explicar a formação da barreira capacitiva e de domínios de grãos. Em sistemas com deficiência de cobre foram observados a formação de contornos de domínios pela vacância de cobre no CCTO. Já em sistemas com excesso de cobre ocorria a segregação do cobre no contorno de grão formando a barreira capacitiva. Isso explicaria que com o aumento do tempo de sinterização ocorre o desaparecimento de precipitados de CuO, pois o cobre passa a ser difundido para o interior do grão criando um gradiente de concentração de cobre nas proximidades do contorno de grão. Essa variação na concentração de Cu²⁺ nessa região seria responsável pela geração de defeitos e a formação de barreiras capacitivas descritas no modelo IBLC. A Figura 4 mostra a representação esquemática das propostas mais aceitas na literatura para explicar a permissividade anômala do CCTO.

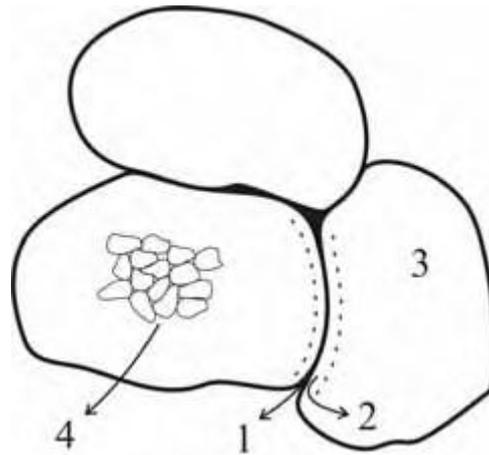


Figura 4: Representação do modelo IBLC e dos domínios observados por Fang *et al.*^[37], os quais descrevem a elevada constante dielétrica no CCTO, em que 1: é o contorno de grão; 2: região de CuO segregado conferindo uma camada capacitiva ao contorno de grão (IBLC); 3: o grão; e 4: os domínios dentro do grão (cristalitos)^[34].

2.3.3. Camada de barreira capacitiva nanométrica (Modelo NBLC)

Em 2009, Bueno e colaboradores^[38] propuseram um novo modelo denominado *Nanosized Barrier Layer Capacitor* (NBLC) baseado em defeitos polarônicos associados com defeitos de empilhamento, como sendo o mecanismo para explicar as excelentes propriedades dielétricas do CCTO. O modelo NBLC é muito similar ao modelo de domínios, pois ambos estão baseados na existência de discordâncias que geram regiões isolantes responsáveis pela elevação da permissividade. Entretanto, o surgimento da discordância, segundo o modelo NBLC, forma defeitos polarônicos que são gerados pelo aparecimento de um centro de carga positiva (vacâncias de oxigênio) e negativa (surtem da redução do cobre). Os defeitos polarônicos, proposto em o modelo NBLC, mostra uma condução preferencial na direção paralela às falhas de empilhamento (perpendicular à barreira dielétrica), criando barreiras em nanoescala.

Um defeito do tipo polaron é aquele em que um elétron está aprisionado em um sítio da estrutura (podendo ser uma vacância) e sua existência implica em uma distorção local das ligações devido às interações que ocorrem. Os níveis de energia gerados na formação de um polaron estão relacionados ao par elétron-buraco entre as bandas de valência e de condução. Esse defeito é muito parecido com o éxciton, porém este gera o par elétron-buraco com níveis de energia dentro da banda de valência e de condução. Dentre outras definições do que é um polaron, encontra-se que ele é definido como sendo um par cátion-radical, isto é, o aparecimento de um elétron desemparelhado associado com um íon metálico. A Figura 5 a

seguinte ilustra os níveis de energia associados aos defeitos acima referidos. Embora a natureza dos modelos NBLC e IBLC serem diferentes, eles podem trabalhar concomitantemente completando um ao outro. Em suma, a Figura 6 ilustra as propostas mais aceitas na literatura para explicar a permissividade anômala em cerâmicas policristalinas de CCTO.

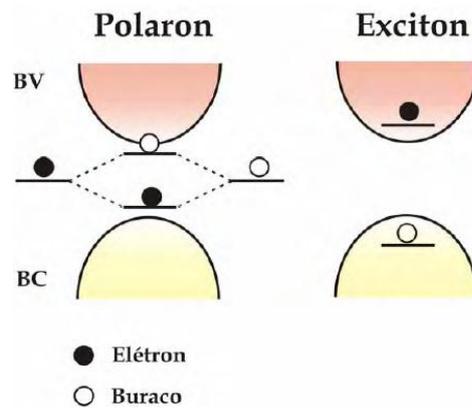


Figura 5: Ilustração dos defeitos tipo polaron e éxciton e os respectivos níveis de energia gerados. Note que para o polaron os níveis de energia surgem no *band gap* enquanto que para o éxciton os níveis de energia estão localizados dentro da banda de valência BV e de condução BC ^[34].

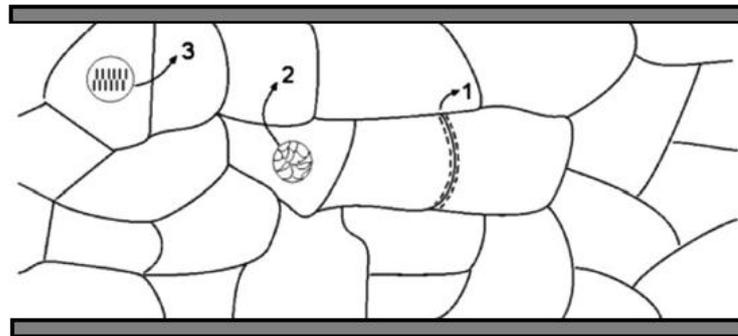


Figura 6: Representação dos modelos baseados em mecanismos extrínsecos: 1) Camada capacitiva ao contorno de grão (IBLC); 2) Domínios de grão; 3) Nano-barreiras capacitivas (NBLC) ^[43].

2.3.4. Efeito das condições de processamento nas propriedades dielétricas do CCTO

Um fato bastante conhecido na literatura é que as propriedades dielétricas do CCTO são fortemente dependentes das condições de síntese e sinterização. Alterações das variáveis de processamento, tais como o método de síntese, pequenas variações estequiométricas, ou a realização de dopagens, geram alterações significativas nos valores de constante dielétrica e perda dielétrica do material, sendo necessário um rígido controle destas variáveis durante o processo de síntese. Além desses parâmetros, são relatados também os efeitos da atmosfera, do tempo e temperatura de sinterização e o tipo de eletrodo utilizado como contato elétrico nas propriedades dielétricas do CCTO.

Bender e Pan ^[44] observaram que com o aumento da temperatura e do tempo de sinterização havia um aumento considerável na constante e perda dielétrica do CCTO. Os autores sugeriram que o aumento na constante dielétrica ocorria devido ao aumento da concentração de defeitos no interior do grão, resultando assim em uma maior condutividade nesta região e conseqüentemente uma maior constante dielétrica efetiva, porém com uma elevada perda dielétrica. Também foi observado um crescimento anormal de grãos, o qual foi atribuído à presença de pequenas quantidades de CuO.

Segundo Wang e colaboradores ^[45] a dimensão do grão e da condutividade do CCTO é aumentada com o tempo de sinterização, mas o contorno de grão diminuiu com o tempo de sinterização. A constante e tangente de perda dielétrica aumenta com o aumento do tempo de sinterização. Então as propriedades dielétricas de cerâmica CCTO são dependentes do tamanho de grão e do contorno de grão.

2.4. Propriedade não ôhmica do CCTO

Os materiais varistores são a classe materiais não ôhmicos mais estudados, ou seja, não segue a Lei de Ohm. Eles são colocados em paralelo nos circuitos elétricos a fim de proteger os circuitos eletro-eletrônico, equipamentos industriais, linha de transmissão e de distribuição eletrônica contra surtos de tensões gerados por descargas atmosféricas e descargas eletrostáticas acumuladas. As cerâmicas varistoras são denominadas “cerâmicas inteligentes”, pois agem como resistores variáveis ^[46] com comportamento resistivo em baixas voltagens e comportamento condutor a partir de um determinado valor de tensão, conhecido como tensão de ruptura V_r ^[47], ou campo elétrico de ruptura E_r ^[48].

A principal característica deste material é sua microestrutura simples e a baixa quantidade de óxidos necessários para obter um comportamento varistor. A Figura 7 ilustra o esquema de um circuito elétrico protegido por um varistor.

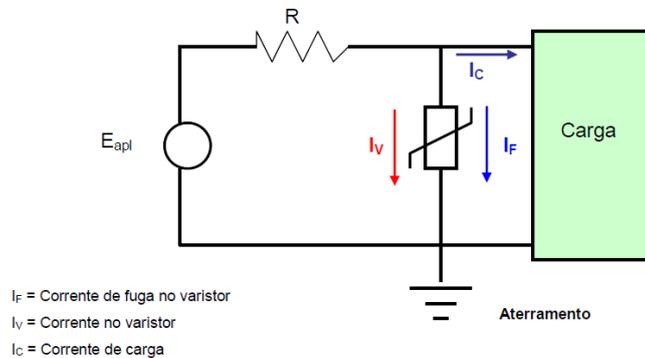


Figura 7: Circuito elétrico protegido por varistor e sentido de percurso da corrente quando a tensão de ruptura é atingida ^[49].

Descoberto em meados do século XX por Frosch ^[50], os primeiros varistores foram desenvolvidos a partir de carbeto de silício, entretanto o grande avanço se deu na década de 70 por Matsuoka *et al.* ^[51] que prepararam varistores a base de ZnO, e mostraram a influência do processo de densificação para melhoria no coeficiente de não linearidade (α). Na década de 80 é relatada a preparação de varistores à base de TiO₂ por Yan e colaboradores ^[52], o qual apresentava valores de α em torno de 12 e campos elétricos de ruptura baixos, despertando o interesse na aplicação em varistores de baixa tensão. Mais recentemente, em 1997, Pianaro *et al.* ^[53] publicaram estudos realizados em sistemas de SnO₂ dopado com CoO, Nb₂O₅ e Bi₂O₃ que apresentavam comportamento varistor ($\alpha = 9$). Somente em 2004, a propriedade não ôhmica no CCTO foi reportada na literatura por Chung *et al.* ^[6], o qual observou um comportamento não linear bastante acentuado, relatando valores de $\alpha \sim 900$, medido em um intervalo de corrente de 5,00mA a 100,00mA. Os varistores tradicionais, como o de ZnO, os valores de α está compreendido em um intervalo de 50 a 200. Com isso, foi observado no CCTO um candidato promissor para aplicações em dispositivos varistores. Entretanto, os valores de α para CCTO não se confirmaram quando medidos no intervalo de corrente definido como padrão para materiais varistores, calculados a partir da tensão de ruptura de 1,00mA/cm².

Chung *et al.* ^[54] mostraram como a dopagem com íons pentavalentes (Nb⁵⁺ e Ta⁵⁺) alteram o campo elétrico de ruptura. Os autores exibiram que os dopantes têm um efeito significativo sobre a redução do potencial eletrostático nos contornos de grão. Os autores

supuseram que a presença do dopante ocorre na região de contorno de grão alterando a concentração de defeitos nesta região e com isso aumentando a altura da barreira de potencial, enquanto a estrutura eletrônica dentro de grãos individuais permaneceu inalterada.

2.4.1. Curva característica de um varistor

De acordo com a literatura ^[55], a curva característica de um varistor, em função da tensão aplicada e a corrente de resposta, pode ser dividida em quatro regiões distintas: região linear, região de pré-ruptura, região de ruptura e região de pós ruptura, que podem ser observadas na Figura 8.

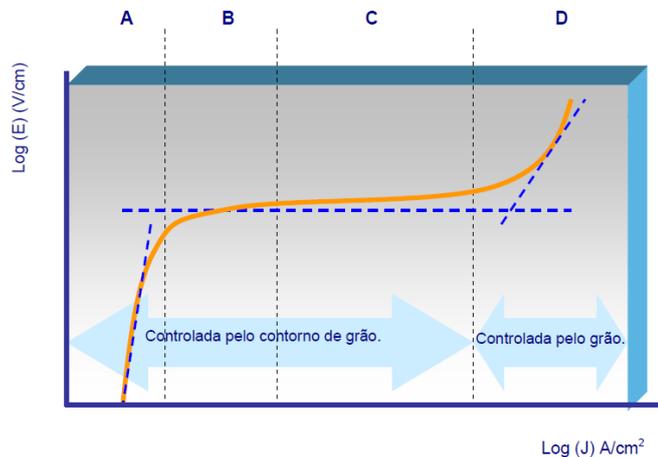


Figura 8: Figura ilustrativa do comportamento elétrico real de um varistor. Região (A): ôhmica; região (B): pré-ruptura; região (C): de ruptura; e região (D): pós ruptura ^[49].

(A) Região linear ou ôhmica (Figura 8 (A)): regida pela Lei de Ohm, equação 2.3, é caracterizada por apresentar baixas densidades de corrente, no qual a resistência do varistor é controlada pelas características físico-químicas do contorno de grão que apresenta uma resistividade maior que a do grão. A condução elétrica é dependente da temperatura, quanto maior a temperatura maior a condução elétrica ^[51].

$$E = Jx\rho \quad (2.3)$$

Onde:

E: campo elétrico aplicado;

J: densidade de corrente;

ρ : resistividade.

- (B) Região de pré-ruptura (Figura 8 (B)): região de transição entre a região linear e a de ruptura, caracterizado por baixas densidades de corrente, que delimita a transição do comportamento isolante para condutor. Quando ocorre o aumento do campo elétrico aplicado nessa região gera um aumento no coeficiente não-linear, quanto maior o α , mais rápida é essa transição. Esta região também é dependente da temperatura ^[51].
- (C) Região de ruptura ou de não linearidade (Figura 8 (C)): região de elevada não linearidade, onde a corrente aumenta abruptamente com uma pequena variação de campo elétrico aplicado. A condução elétrica nesta região é independente da temperatura. O campo elétrico de ruptura (E_r) é por definição o ponto em que a densidade de corrente (J) é de $1,00\text{mA/cm}^2$ ^[56]. O comportamento elétrico entre J e E , ou seja, o coeficiente que expressa a não-linearidade do varistor é definido pela equação 2.4 ^[51].

$$J = CxE^\alpha \quad (2.4)$$

Onde:

C: constante relacionada com a microestrutura do varistor;

α : coeficiente de não linearidade que pode ser calculado pela equação 2.5.

$$\alpha = \frac{(\ln J_2 - \ln J_1)}{(\ln E_2 - \ln E_1)} \quad (2.5)$$

Onde: J_1 e J_2 são as densidades de correntes nos campos elétricos E_1 e E_2 respectivamente. É calculado convencionalmente a partir de $1,00\text{mA/cm}^2$, quanto maior esse valor melhor a propriedade varistora.

- (D) Região de pós-ruptura (Figura 8 (D)): aparece apenas em alta densidade de corrente. Volta a ser regida pela lei de Ohm. Entretanto, nesta região a resistência está relacionada à resistência intrínseca dos grãos.

2.4.2. Tensão de ruptura (E_r)

O campo elétrico de ruptura ou tensão de ruptura por definição é o campo elétrico quando a densidade de corrente atinge o valor de $1,00\text{mA}/\text{cm}^2$. O comportamento elétrico não linear dos varistores está relacionado com as barreiras elétricas formadas no contorno de grão, Figura 9. Esta barreira de tensão formada no contorno de grão é definida por V_b , sendo expressa em Volts/barreira. O valor de E_r depende do número médio de barreiras elétricas efetivas formadas (\bar{n}) para uma espessura fixa do material e do valor de V_b , como pode ser visto na equação 2.6 ^[57].

$$E_r = \bar{n}.V_b \quad (2.6)$$

O número de barreiras elétricas formadas no material é inversamente proporcional ao tamanho médio de grão (\bar{d}) tem-se a equação 2.7.

$$E_r = \frac{DV_b}{\bar{d}} \quad (2.7)$$

Onde:

D: espaçamento entre os eletrodos (Figura 9).

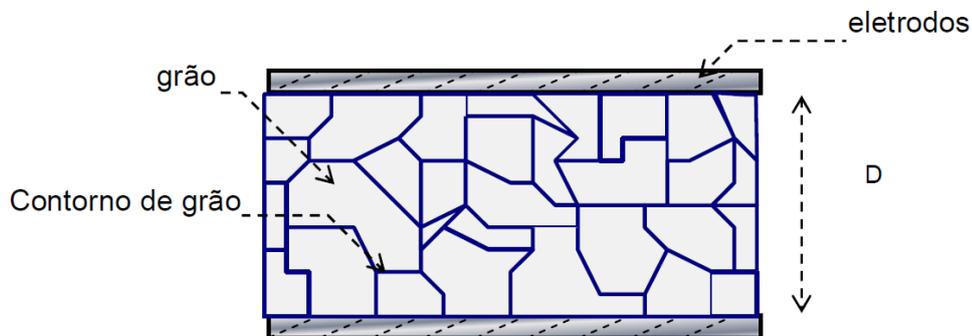


Figura 9: Microestrutura de varistores com grãos pouco homogêneos ^[49].

2.4.3. Corrente de fuga (I_f)

Próximo à tensão de ruptura ocorre um aumento repentino da corrente que passa pelo material com um pequeno aumento na tensão aplicada, isto é, fisicamente há um aumento no número de elétrons que conseguem passar através das barreiras de potencial, gerando o que é chamado de corrente de fuga (I_f), o qual está relacionada à eficiência das barreiras de

potencial. Por definição, a corrente de fuga é a corrente que passa pelo material quando o mesmo está sujeito a 80% do campo elétrico de ruptura ^[4].

2.4.4. Barreira de potencial

O modelo de formação da barreira de potencial é importante para compreender os fenômenos físico-químicos responsáveis pela origem das propriedades elétricas no sistema varistor.

As propriedades elétricas de um sistema varistor podem ser modeladas compreendendo a formação da barreira de potencial, o mecanismo de condução eletrônica pela barreira, a dependência com a formação de defeitos estruturais e eletrônicos, a relação entre altura e largura com temperatura e tensão aplicada, e a relação de condutividade/resistividade.

O primeiro modelo de barreira de potencial foi proposto por Gupta e Carlson em 1985 ^[58] para o sistema varistor a base do ZnO. Neste estudo foi proposto um aumento da densidade de cargas negativas aprisionadas na região intergranular gerada por vacâncias de metal, atuando como isolantes. Essas cargas negativas são contrabalanceadas por duas camadas de depleção carregada positivamente, como mostra a Figura 10 (a).

Em 1992, Leite e colaboradores ^[59] modificaram o modelo proposto por Gupta, onde propuseram uma nova origem para os defeitos negativos formados no contorno de grão, passando a ser originados dos oxigênios adsorvidos, como pode ser visto na Figura 10 (b).

Baseado no estudo de espectroscopia de impedância, Bueno *et al.* ^[60] propuseram uma modificação no modelo de Leite, para o sistema varistor de SnO₂, onde consideram que os dois lados da barreira estarão em contato, desde que não haja fases precipitadas nos contornos de grãos. O oxigênio adsorvido na região do contorno de grão continua gerando defeitos com cargas negativas, sendo contrabalanceadas por defeitos positivos na camada de depleção, como observado na Figura 10(c).

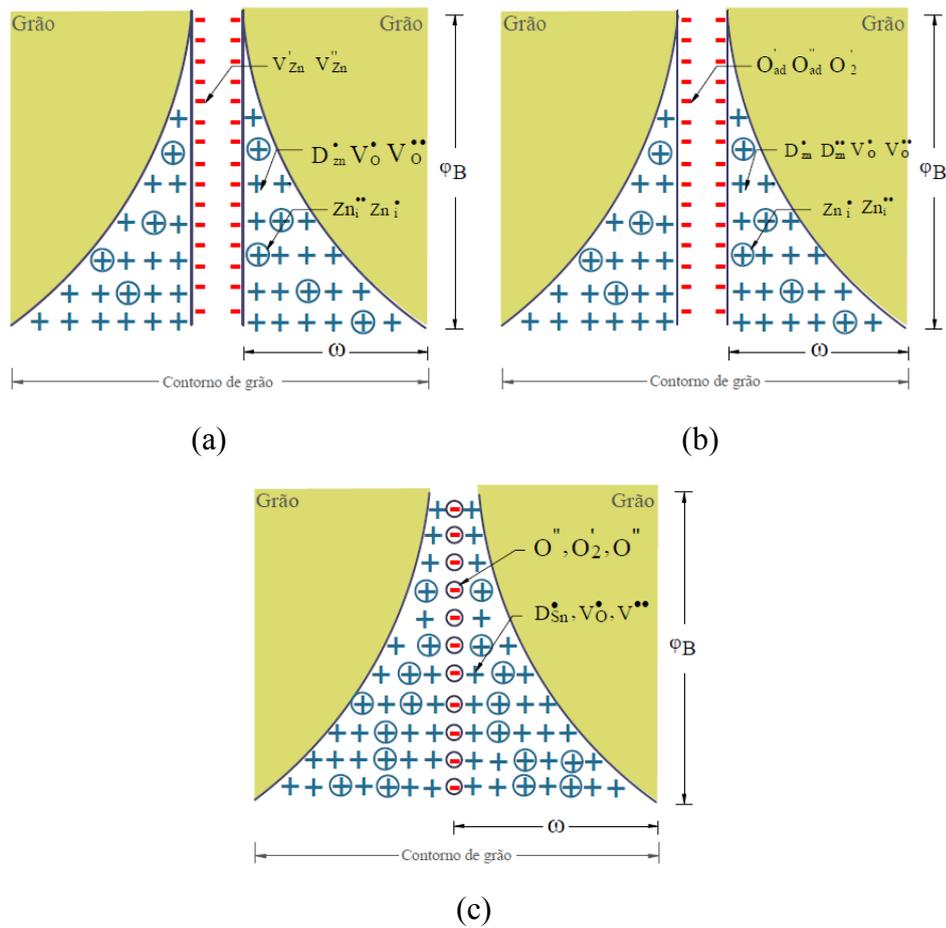


Figura 10: Modelo de barreira de potencial proposto por: (a) Gupta ^[58]; (b) Leite ^[59]; (c) Bueno ^[60], ^[49]

Em 2013, Félix^[4] propôs um modelo de barreira de potencial para o CCTO, Figura 11, em que a barreira de potencial formada na região do contorno de grão possui uma camada desordenada intergranular que atua como uma camada isolante entre os grãos de CCTO (modelo IBLC). Esta camada desordenada é composta de uma densidade de cargas negativas, formada, em sua maioria, por defeitos de cobre e titânio (V_{Cu}'' , $\frac{1}{2}V_{Ti}''''$, Cu_{Cu}' e Ti_{Ti}') que é contrabalanceada por uma camada de depleção positivamente carregada composta predominantemente por vacâncias de oxigênio (V_O' e V_O''). Assim, a variação da concentração de oxigênio durante o processo de síntese poderia induzir uma alteração da concentração de cátions Cu^{1+} e Ti^{3+} e vacâncias de oxigênio que, induziria alterações da altura e largura da barreira de potencial.

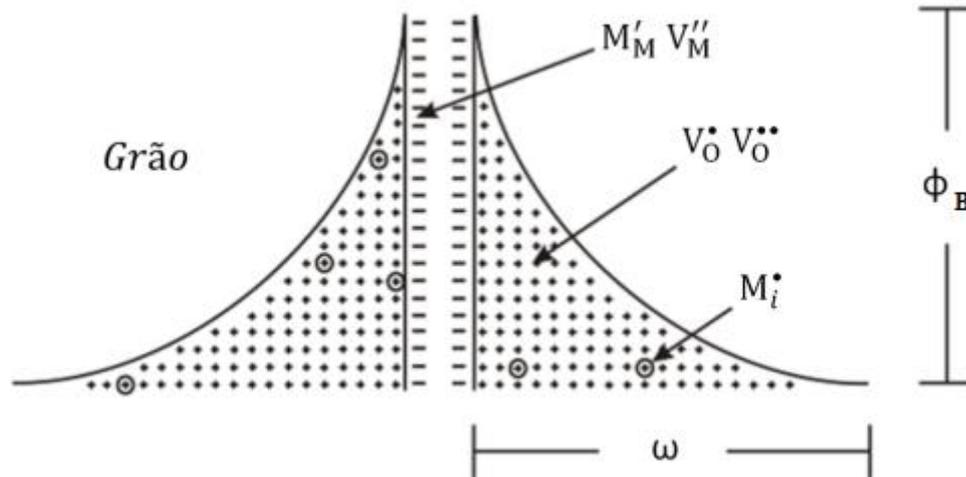


Figura 11: Modelo de barreira de potencial proposto por Félix para cerâmicas de CCTO ^[4].

2.4.5. Condução elétrica em varistores

Em materiais cerâmicos semicondutores o transporte de carga ocorre devido a efeitos intrínsecos do material e da interface formada pelo contorno de grão. Se a condutividade elétrica, na região linear da curva, campo elétrico *versus* densidade de corrente, for fortemente influenciada pela aplicação do campo elétrico o modelo de condução é do tipo Poole-Frenkel. Mas se ela for mais influenciada pela variação de temperatura o modelo é dito tipo Schottky.

A emissão de Poole-Frenkel ocorre devido a formação de receptores eletrônicos controlada pelo fenômeno da difusão das cargas devido a um potencial coulombiano gerado no contorno de grão. Esse modelo pode ser representado pela equação 2.8 ^[61].

$$J_p = cE \exp\left(\frac{-(\phi_B - 2\beta\sqrt{E})}{kT}\right) \quad (2.8)$$

Onde:

c: constante do material;

E: campo elétrico;

k: constante de Boltzmann;

T: temperatura em Kelvin;

Φ_B : altura da barreira de potencial formada na região de interface;

β : é dado pela equação 2.9.

$$\beta\alpha \frac{1}{\sqrt{n.\omega}} \quad (2.9)$$

Onde:

n: número de grãos por unidade de comprimento;

ω : largura da camada de depleção.

Já no modelo Schottky os elétrons são emitidos através da barreira de potencial que é formada no contorno de grão devido a variação da temperatura que distorcem o diagrama de bandas de energia próximo a interface, favorecendo a emissão termoelétrica. Esse modelo pode ser representado pela equação 2.10 ^[61].

$$J_s = A.T^2 \exp\left(\frac{-(\phi_B - \beta\sqrt{E})}{kT}\right) \quad (2.10)$$

Onde:

*
A : constante de Richardson.

2.5. Espectroscopia de Impedância em materiais policristalinos

Em 1969 Bauerle ^[62] iniciou o estudos das propriedades elétricas de cerâmicas pela espectroscopia de impedância, em que aplicou a técnica em análise dos eletrólitos sólidos à base de Zr. Este método é utilizado para investigar a dinâmicas nos contornos de grão ou a mobilidade de carga no grão e no contorno de grão de qualquer material.

A técnica consiste em aplicar um sinal de excitação senoidal cuja resposta é a corrente alternada (ac) de baixa amplitude e determinar a variação de impedância com a frequência ^[63]. Pois medidas realizadas em corrente contínua fornece apenas o valor da condutividade total (contribuições intergranulares e intragranulares), não sendo possível separar a contribuição do grão e do contorno de grão. A representação mais simples para uma cerâmica policristalina corresponde à associação em série de n circuitos, cada um incluindo uma resistência em paralelo com um capacitor. A excitação do sinal é expressa como função do tempo, equação 2.11.

$$E_t = E_o \text{sen}(\omega t) \quad (2.11)$$

Onde:

E_t : potencial no momento t ;

E_0 : amplitude do sinal;

ω : frequência radial.

A relação entre frequência radial expressa em radiano/segundo e a frequência (f) expressa em hertz é dada pela equação 2.12.

$$\omega = 2\pi f \quad (2.12)$$

Em um sistema linear, o sinal de resposta, I_t em fase (Φ) e tem uma amplitude diferente, I_0 , equação 2.13.

$$I_t = I_0 \text{sen}(\omega t + \phi) \quad (2.13)$$

Onde:

I_t : resposta no momento t ;

I_0 : amplitude de resposta;

Φ : ângulo de fase.

Utilizando uma expressão análoga à lei de Ohm é possível calcular a impedância do sistema (Z) conforme a equação 2.14.

$$Z = \frac{E_t}{I_t} = \frac{E_0 \text{sen}(\omega t)}{I_0 \text{sen}(\omega t + \phi)} = Z_0 \frac{\text{sen}(\omega t)}{\text{sen}(\omega t + \phi)} \quad (2.14)$$

Os estudos iniciais de espectroscopia de impedância eram realizados com ajuda do osciloscópio, sendo necessário aplicar a relação de Euler para expressar a impedância como uma função complexa, sendo o potencial expresso pela equação 2.15 e a corrente de resposta pela equação 2.16. Com isso a impedância pode ser expressa com um número complexo dado pela equação 2.17.

$$E_t = E_0 \exp \text{sen}(j\omega t) \quad (2.15)$$

$$I_t = I_0 \exp \text{sen}(j\omega t + \phi) \quad (2.16)$$

$$Z(\omega) = \frac{E}{I} = Z_0^{(j\phi)} = Z_0(\cos \phi + j \text{sen} \phi) \quad (2.17)$$

Onde:

j: número imaginário $\sqrt{-1}$.

O termo $Z(\omega)$ é composto de uma parte imaginária e uma parte real que pode ser representado pela equação 2.18.

$$Z(\omega) = R_e(Z) + jI_m(Z) = Z' + iZ'' \quad (2.18)$$

Onde:

$R_e(Z)$ e Z' : parte real da impedância;

$I_m(Z)$ e Z'' : parte imaginária da impedância;

Z : impedância.

Com isso tem-se a parte real dada pela equação 2.19, a imaginária pela 2.20, o ângulo de fase pela equação 2.21 e por fim o módulo de Z (valor absoluto da impedância) dado pela equação 2.22.

$$R_e(Z) = Z' = |Z| \cos \phi \quad (2.19)$$

$$I_m(Z) = Z'' = |Z| \text{sen} \phi \quad (2.20)$$

$$\phi = \text{arctg} \left(\frac{Z''}{Z'} \right) \quad (2.21)$$

$$|Z| = \left[(Z')^2 + (Z'')^2 \right]^{1/2} \quad (2.22)$$

A impedância pode ser composta por um ou mais semicírculos distintos dependendo das características da cerâmica policristalina. A modelagem dos dados obtidos pode ser realizada através de circuitos elétricos equivalentes. Um diagrama ideal de impedância em um grande intervalo de frequências pode apresentar vários semicírculos no plano complexo $Z' - Z''$ (representação gráfica de Nyquist), Figura 12, em que são observados três semicírculos. Cada semicírculo representa a contribuição de um processo particular (eletrodos e contatos (ω_{el} e R_{el}), contorno de grãos (ω_{cg} e R_{cg}), interior de grão (ω_g e R_g)) da impedância total da amostra. Já a Figura 13 ilustra um diagrama característico do CCTO, que é um material heterogêneo, pelo modelo IBLC de condução. É possível determinar os valores de

resistência quando Z'' vale zero. Com o valor de resistência e com as dimensões da cerâmica é possível determinar os valores de resistividade, condutividade elétrica, permissividade elétrica, capacitância e perdas dielétricas.

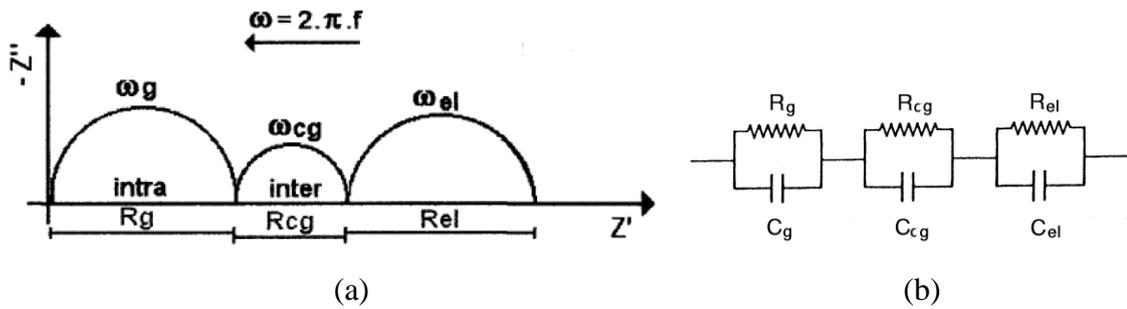


Figura 12: (a) Diagrama de impedância ideal contendo três semicírculos ^[63] (b) circuito equivalente dos resultados mostrados na Figura 12(a).

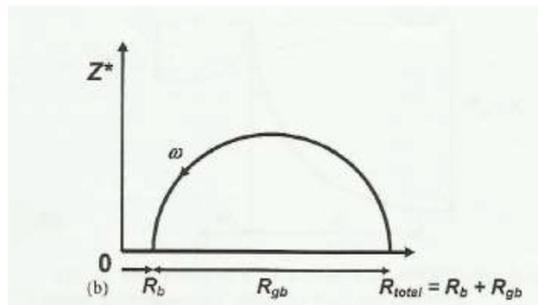


Figura 13: Diagrama de impedância característico do CCTO de acordo com o modelo IBLC^[63].

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os materiais precursores utilizados na síntese dos pós cerâmicos de titanato de cobre e cálcio puro e dopado com molibdênio e nióbio, a metodologia de síntese desses pós e as técnicas que foram utilizadas para caracterizá-los.

3.1. Materiais precursores

Na Tabela 1 estão indicados os reagentes químicos utilizados na síntese dos pós cerâmicos de titanato de cobre e cálcio puro, dopado com molibdênio e dopado com nióbio, com seus respectivos fornecedores e níveis de pureza.

Tabela 1: Reagentes utilizados na preparação dos pós cerâmicos de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

Reagentes	Grau de pureza (%)	Fórmula
Carbonato de cálcio	99,0	CaCO_3
Óxido de cobre II	99,0	CuO
Óxido de titânio	98,0	TiO_2
Óxido de molibdênio VI	99,99	MoO_3
Óxido de nióbio	99,9	Nb_2O_5

Fonte: Dados da autora.

3.2. Procedimento experimental

A Figura 14 ilustra os procedimentos utilizados para obtenção de pós cerâmicos utilizados na obtenção de varistores e as caracterizações para verificar as propriedades. Cada etapa do fluxograma será detalhada no item 3.3 e 3.4.

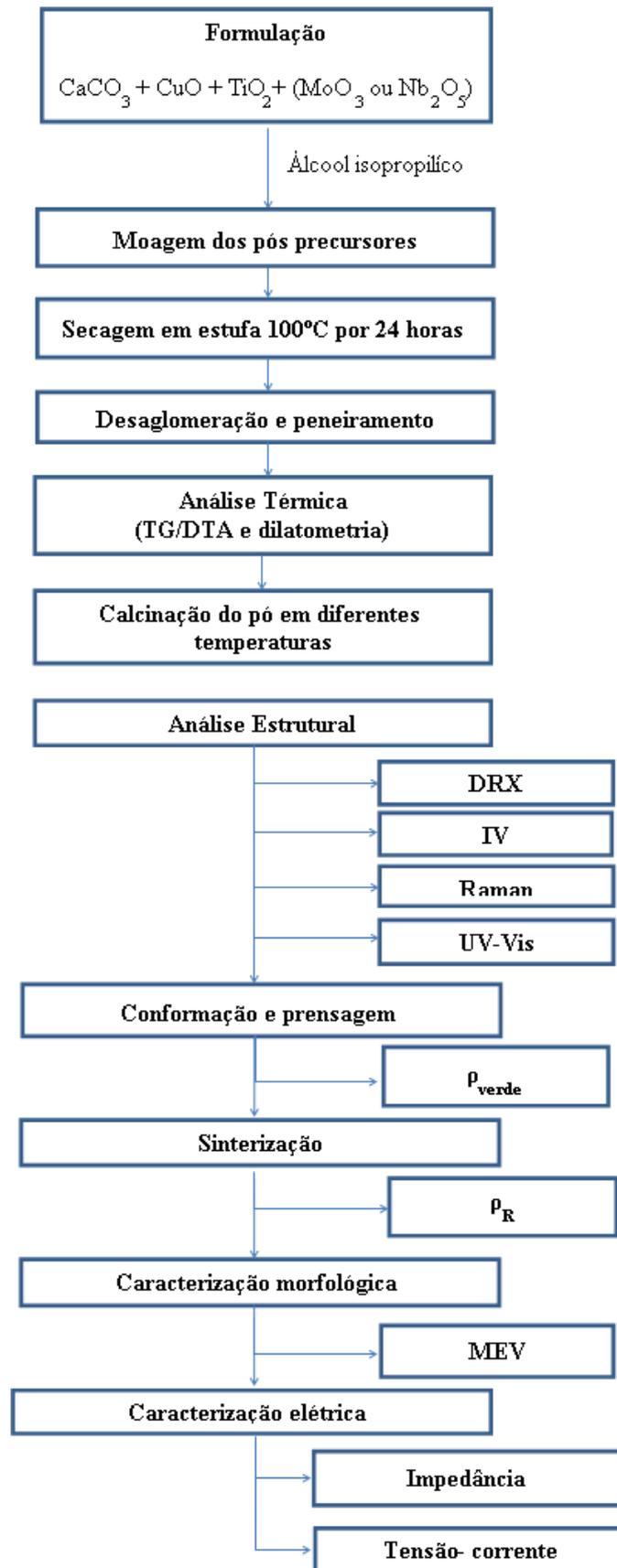


Figura 14: Fluxograma para obtenção e caracterização de cerâmicas varistoras por mistura de óxidos.

3.3. Síntese do $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ puro e dopado com doadores

O $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ foi sintetizado usando o método de reação no estado sólido utilizando o molibdênio e o nióbio como doadores de elétrons na estrutura. O CCTO foi modificado de acordo com as fórmulas estequiométricas a seguir: $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Mo}_x)_4\text{O}_{12}$ e $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x)_4\text{O}_{12}$ para valores de $x = 0,00\%$; $1,00\%$; $2,00\%$; $3,00\%$; $4,00\%$; $5,00\%$ em mol. As concentrações dos doadores (Mo e Nb) foram escolhidas nestes sistemas para investigar o efeito de sua adição no parâmetro de rede do CCTO e, conseqüentemente, na propriedade elétrica do material. As proporções do dopante foram estimadas levando-se em consideração os resultados obtidos no trabalho de iniciação científica, no qual foi possível verificar que dopagens acima de $5,00\%$ em mol não conseguem formar uma estrutura cristalina monofásica.

O procedimento experimental para preparação do $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ puro, dopado com Mo e dopado com Nb foi realizado da seguinte maneira: a massa de cada reagente foi determinada em balança analítica, conforme os cálculos estequiométricos do material $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Mo}_x)_4\text{O}_{12}$ e $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x)_4\text{O}_{12}$ ($0,0 \leq x \leq 0,05$) para a preparação de $10,00\text{g}$ do material. Visando obter uma maior homogeneidade do material os pós foram moídos em moinho de bolas durante 24h a uma velocidade de 150rpm , utilizando bolas de zircônia estabilizada com ítrio. O processo de homogeneização e moagem foi realizado em jarros de polipropileno em meio alcoólico (álcool isopropílico *P.A.*). Em seguida, a mistura dos pós foi seca em estufa a 100°C durante 24h . Após a secagem os pós foram desaglomerados em almofariz, granulados em peneira 100mesh , com abertura de $0,149\text{mm}$. Os pós foram caracterizados por análise termogravimétrica (TG) e dilatométrica. Posteriormente as análises térmicas, os pós foram calcinados em forno convencional, com taxa de aquecimento e resfriamento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$, a 900°C e 950°C durante 2h para o puro e o dopado com nióbio e a 800°C e 850°C para os dopados com molibdênio de acordo com os dados térmicos obtidos. Após a calcinação, as amostras foram caracterizadas pela técnica de difração de raios-X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR), na região do ultravioleta e visível (UV-Vis) e espectroscopia Raman. Os pós calcinados foram conformados na forma de pastilhas em duas etapas, na primeira etapa, os pós foram conformados mediante aplicação de uma pressão uniaxial 9MPa utilizando moldes de aço com $8,5\text{mm}$ de diâmetro. Na segunda etapa, os compactos obtidos foram colocados em dedeiras de látex, das quais foi retirado todo ar por sucção, então os compactos foram prensados a 200MPa durante 1min em prensa isostática

utilizando fluido incompressível (álcool etílico). Os compactos assim obtidos foram caracterizados quanto à densidade a verde. As medidas de densidade a verde (ρ_{vede}) foram obtidas pela massa e as dimensões geométricas dos compactos, conforme a expressão 3.1.

$$\rho_{vede} = \frac{m}{v} \quad (3.1)$$

Sendo:

m: massa do compacto (g);

v: volume da pastilha (cm³).

Em seguida foram sinterizados, de acordo com as condições estabelecidas com base nos resultados obtidos nos estudos de dilatométrica dos sistemas, e lixados, de modo a se obter o paralelismo entre as faces para medida de densidade relativa das pastilhas. A densidade das pastilhas foi determinada pelo princípio de Arquimedes.

A densidade aparente da pastilha (ρ_{ap}) foi obtida pelo princípio de Arquimedes, usando a expressão 3.2.

$$\rho_{ap} = \frac{m_s \cdot \rho_{H2O}}{m_u - m_i} \quad (3.2)$$

Sendo:

m_s : massa seca da amostra;

m_u : massa úmida da amostra;

m_i : massa imersa da amostra;

ρ_{H2O} : densidade da água na temperatura que foi realizada a medida.

Para todos os sistemas foi calculada a densidade relativa, ρ_R , dos compactos a verde e das pastilhas sinterizadas utilizando a equação 3.3.

$$\rho_R = \left(\frac{\rho_{ap}}{\rho_{teórica}} \right) \cdot 100 \quad (3.3)$$

Sendo:

ρ_{ap} : densidade do compacto a verde ou das pastilhas sinterizada obtido pelo princípio de Arquimedes;

$\rho_{teórica}$: densidade teórica dos sistemas.

E por fim as pastilhas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), medidas de tensão-corrente e espectroscopia de impedância. Para realizar as medidas de tensão-corrente e espectroscopia de impedância as pastilhas foram recobertas com uma fina camada de ouro.

3.4. Procedimentos de caracterização empregados

Os pós de $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Mo}_x)_4\text{O}_{12}$ e $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x)_4\text{O}_{12}$ foram caracterizados termicamente por análise termogravimétrica e dilatométrica. A estrutura foi caracterizada por difração de raios X (DRX), espectroscopia de espalhamento Raman e espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FT-IR). As propriedades óticas foram investigadas por espectroscopia nas regiões do ultravioleta e visível. A morfologia dos pós foi analisada por microscopia eletrônica de varredura e as propriedades elétricas foram analisadas por medidas de tensão-corrente e espectroscopia de impedância. Os equipamentos aqui citados encontram-se na Universidade Federal de Itajubá – UNIFEI – *Campus* Itabira e no Instituto de Química da Universidade Federal de São Carlos – UFSCar. Cada técnica é detalhada nos subitens a seguir.

3.4.1. Termogravimetria (TG)

De acordo com Brinker e Scherrer ^[64], a termogravimetria é a técnica, na qual a variação de massa de uma substância é medida em função da temperatura. Dessa forma, registra-se uma curva de variação de massa em função da temperatura, denominada “curva termogravimétrica”, em que T_i (temperatura inicial) é a temperatura na qual a variação de massa alcança uma magnitude tal que a termobalança possa ser suficientemente sensível para detectar, e T_f (temperatura final) é a temperatura na qual a perda de massa alcança seu valor máximo correspondente ao final da reação.

A análise termogravimétrica foi realizada para verificar a faixa de temperatura para realizar a calcinação e obter a fase CCTO. O equipamento utilizado foi o Shimadzu - Thermal Analyser (TA - 60WS). Usando padrão alfa alumina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) e as amostras colocadas em cadinho de alumina submetidas à velocidade de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ em atmosfera de ar

sintético sob fluxo de 50cm³/min da temperatura ambiente até 1250°C. O equipamento citado acima encontra-se no Instituto de Química da Universidade Federal de São Carlos – UFSCar.

3.4.2. Análise Térmica Diferencial

Para Brinker e Scherrer^[64], a análise térmica diferencial é uma das técnicas térmicas mais simples e amplamente utilizadas. O princípio desta técnica é: a diferença de temperatura ΔT entre uma amostra desconhecida e uma referência registrada, enquanto ambas estão sujeitas ao mesmo processo de aquecimento. Se ocorrer uma reação exotérmica, a amostra libera calor enquanto que o material de referência acompanha a temperatura do forno, e, assim, é marcada uma diferença de temperatura (ΔT). Caso a amostra absorva calor, o ΔT terá então sinal inverso ao caso acima descrito, mostrando uma curvatura contrária à curva exotérmica.

Neste método, será utilizado o mesmo equipamento e as mesmas condições citadas em Termogravimetria. O equipamento citado encontra-se no Instituto de Química da Universidade Federal de São Carlos – UFSCar.

3.4.3. Dilatometria

A dilatometria investiga a mudança de dimensões ou de densidade de um corpo em função da temperatura, sendo as principais aplicações a determinação dos parâmetros cinéticos da sinterização como: temperatura de início e final de sinterização, temperatura ideal para ensaios isotérmicos. Com isso a análise dilatométrica foi empregada para estabelecer a melhor faixa de temperatura para realizar a sinterização obtendo a maior densificação do material, ou seja, maior retração linear dos compactos a verde. Os compactos a verde foram sinterizados em dilatômetro Netzsch 402C até a temperatura máxima de 1070°C, utilizando taxa de aquecimento de 5°C/min em atmosfera de ar sob fluxo de 50cm³/min para controlar a sinterização e estabelecer as melhores condições de densificação.

Para a análise de dilatometria, os pós precursores, previamente homogeneizados, foram conformados na forma de cilindros, com 5mm de diâmetro, em duas etapas, na primeira etapa, os pós foram conformados mediante aplicação de uma pressão uniaxial utilizando moldes de aço adequados. Na segunda etapa, os cilindros obtidos foram colocados em

dedeiras em látex, das quais foram retirados todo ar por sucção, então os cilindros foram prensados a 200MPa durante 1min em prensa isostática utilizando fluido incompressível (álcool etílico). O equipamento citado encontra-se na Universidade Federal de São Carlos – UFSCar.

3.4.4. Difração de raios X

De acordo com Herrmann e colaboradores ^[65], os raios X são radiações eletromagnéticas que possuem elevadas energias e curtos comprimentos de onda. Quando um feixe de raios X incide sobre um material sólido, uma fração deste feixe se dispersa ou se espalha em todas as direções pelos elétrons associados a cada átomo ou íon que se encontra na trajetória do feixe.

Segundo Rodrigues ^[66], o fenômeno de difração é uma interferência entre ondas. Quando um feixe de raios X é lançado sobre um monocristal, diversos fenômenos podem ocorrer em razão da interação radiação-matéria, sendo um deles a difração que é uma pequena parte do feixe incidente que emerge do cristal com o mesmo comprimento de onda, porém numa direção diferente. Esse fenômeno ocorre se o arranjo de átomos absorvedores e retransmissores de raios X forem periódicos, isto é, cristalino.

Um dos principais usos da difratometria de raios X está na determinação da estrutura cristalina. O tamanho e geometria da célula unitária podem ser resolvidos a partir das posições angulares dos picos de difração, enquanto o arranjo dos átomos dentro da célula unitária está associado com as intensidades relativas desses picos.

A difração de raios X (DRX) foi empregada para analisar o comportamento e a evolução das fases cristalinas do $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. As medidas foram obtidas com um difratômetro modelo DMax/2500PC (Rigaku, Japão). O equipamento foi operado sob as condições, voltagem de aceleração de 40kV e corrente de 150mA. A fonte de radiação utilizada para as medidas foi a linha de emissão do cobre ($\text{Cu -K}\alpha$, $\lambda = 1.5406\text{\AA}$) e a taxa de varredura empregada de 0,02°/s para um intervalo em 2θ de 10° à 90°. Os difratogramas obtidos foram comparados e analisados com os padrões reportados nas fichas cristalográficas do banco de dados da JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*). O equipamento citado encontra-se no Instituto de Química da Universidade Federal de São Carlos – UFSCar.

3.4.5. Espectroscopia de espalhamento Raman

A espectroscopia de espalhamento Raman é uma técnica complementar à DRX, pelo fato de ser mais sensível às mudanças estruturais de ordem local em um dado material, ou seja, mais sensível a mudanças no parâmetro de rede.

Segundo Sala ^[67], o espectro Raman ocorre em função do espalhamento inelástico de uma radiação monocromática que incide numa molécula. Entretanto, como resultado, a molécula pode passar de um estado vibracional para outro, onde se verifica uma modificação entre as frequências da luz espalhada e incidente, permitindo desta maneira identificar as estruturas cristalinas por meio de seus modos vibracionais.

No efeito Raman, a atividade está ligada ao momento de dipolo induzido na molécula pelo campo elétrico da radiação, diferentemente do infravermelho, em que se considera o momento dipolar intrínseco, ou melhor, a variação deste momento com a vibração.

Os dados experimentais da espectroscopia de espalhamento Raman foram comparados com os modos vibracionais teóricos.

As medidas de espectroscopia de espalhamento Raman das amostras foram realizadas em temperatura ambiente com o auxílio de um espectrômetro modelo Synapse (HORIBA Jobin Yvon, França) acoplado com um microscópio óptico modelo BX41 (Olympus, Japão) e equipado com um laser de Nd-YAG ($\lambda = 514,5\text{nm}$) operado em 100mW. Para a região compreendida de 200cm^{-1} a 1200cm^{-1} , foram feitas 32 varreduras com resolução espectral de 4cm^{-1} .

Esta técnica não exige preparo da amostra, para a realização da análise, inicialmente desaglomerou-se os pós com o auxílio de um almofariz de ágata. Posteriormente transferiu-se parte desse pó para uma lâmina de vidro, prensando-o com o auxílio de uma lamínula também de vidro. Este procedimento foi realizado para todas as amostras. O equipamento citado encontra-se no Instituto de Química da Universidade Federal de São Carlos – UFSCar.

3.4.6. Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho

De acordo com Nakamoto ^[68], a espectroscopia no infravermelho é uma técnica utilizada para a análise e caracterização das unidades estruturais dos compostos e se baseia nas frequências vibracionais de cada grupo presente no composto.

As bandas formadas no espectro ocorrem devido à absorção da radiação infravermelha, sendo que cada grupo absorve uma frequência selecionada dessa radiação. A radiação absorvida corresponde às frequências vibracionais, abrangidas pelo estiramento e deformação do ângulo de ligação pela maioria dos íons poliatômicos. No caso de sólidos, existe um grande número de bandas, sendo que cada uma corresponde a um tipo de vibração específica de um composto ^[67].

No processo de absorção, estas frequências de radiação infravermelha que combinam com a frequência vibracional natural do grupo em questão são absorvidas e essa energia serve para aumentar a amplitude do movimento vibracional da ligação na molécula.

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho foi utilizada para identificar as unidades estruturais encontradas nas substâncias com base nas frequências vibracionais de suas moléculas.

Neste trabalho, a espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) foi realizada empregando um espectrômetro modelo WQF-510A (Rayleigh, China) em modo de transmitância. Os espectros foram medidos com 64 varreduras na região entre 2000cm^{-1} e 400cm^{-1} usando uma resolução de 1cm^{-1} . Todas estas medidas foram feitas em temperatura ambiente.

Amostras na forma de pastilhas foram preparadas, colocando-se cerca de 1mg do pó cerâmico e cerca de 100mg de brometo de potássio (KBr) (substância opticamente transparente para comprimentos de onda situados na região do infravermelho) em um almofariz para desaglomerar e homogeneizar o tamanho das partículas desta pequena quantidade de amostra com o auxílio de um pistilo. A mistura resultante foi inserida em um pastilhador, onde foi aplicada pressão, resultando em uma pastilha fina e transparente. O equipamento citado encontra-se na Universidade Federal de Itajubá – Campus Itabira – UNIFEI.

3.4.7. Espectroscopia óptica nas regiões do ultravioleta e visível

A espectroscopia óptica nas regiões do ultravioleta e visível (UV-Vis) foi utilizada para compreender a estrutura de bandas eletrônicas do sólido. As medidas de Espectroscopia óptica nas regiões do ultravioleta e visível das amostras foram realizadas em temperatura ambiente com o auxílio de um espectrômetro modelo Cary 56 (Varian, Estados Unidos da América), programado em modo de refletância difusa. Utilizaram-se comprimentos de onda situados na faixa de 200nm a 800nm para obter os espectros. A calibração do equipamento foi ajustada com o uso das esferas integradoras desenvolvidas pela empresa Labsphere. Segundo o fabricante, o padrão branco (SRS-99-010) tem aproximadamente 99% de refletância, enquanto o preto (SRS-02-010) apresenta apenas 0,2%. O equipamento citado encontra-se no Instituto de Química da Universidade Federal de São Carlos – UFSCar.

3.4.7.1. Cálculo da energia de band gap (E_{gap})

A teoria de Quantização de Energia fundamentada por Planck afirma que a energia (E) de um único fóton em J ou eV é determinada pela equação 3.4 e 3.5 [69].

$$E = h\nu \quad (3.4)$$

$$E = h \left(\frac{v_l}{\lambda} \right) \quad (3.5)$$

Sendo:

h: constante de Planck ($h = 6,6262 \times 10^{-34}$ J.s);

ν : frequência (s^{-1});

v_l : velocidade da luz ($v_l = 2,997 \times 10^8$ m/s);

λ : o comprimento de onda (m).

Às vezes, é necessário conhecer a absorvância α da substância em estudo quando aborda fenômenos que abordam a interação de fótons com a matéria. Para o caso de filmes finos, a lei de Beer-Lambert permite estimar o valor desta variável pela equação 3.6 [70].

$$\sigma = \left[-\ln\left(\frac{t}{100}\right) \right] / x_F \quad (3.6)$$

Onde:

σ : é a absorvância (m^{-1} para este caso);

t: transmitância;

x_F : espessura do filme.

Como esta lei não se aplica para as situações em que os materiais estão sob a forma de pó, devido à indefinição do caminho ótico, então a equação (3.6) foi modificada gerando a equação 3.7 ^[70].

$$\sigma = -\ln\left(\frac{R}{100}\right) \quad (3.7)$$

Onde se leva em consideração a refletância do pó R (%).

Tendo conhecimento de todas estas variáveis físicas, a E_{gap} de um óxido semiconductor pode ser calculada qualitativamente pelo método proposto por Wood e Tauc ^[71]. Conforme estes pesquisadores, a E_{gap} está relacionada com a absorvância e a energia dos fótons pela equação 3.8.

$$\sigma h\nu = A(h\nu - E_{\text{gap}})^n \quad (3.8)$$

Em que:

A: constante;

n: variável que depende do tipo de transição eletrônica ($n = 1/2, 2, 3/2$ ou 3 para permitida direta, permitida indireta, proibida direta ou proibida indireta, respectivamente).

3.4.8. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Segundo Maliska ^[73], na microscopia eletrônica a área ou o microvolume a ser analisado é irradiado por um fino feixe de elétrons ao invés da radiação da luz. Como resultado da interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra, uma série de radiações é emitida tais como: elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios X característicos, elétrons Auger, fótons, etc. Estas radiações quando captadas corretamente irão fornecer informações características sobre a amostra (topografia, composição, cristalografia, etc.). No MEV, os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários e os retroespalhados. A medida que o feixe de elétrons primários vai varrendo a amostra estes sinais vão sofrendo modificações de acordo com as variações da superfície. Os elétrons secundários fornecem imagem de topografia da superfície da amostra e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução, já os retroespalhados fornecem imagem característica de variação de composição.

A microscopia eletrônica de varredura tem como principal aplicação à observação da superfície de materiais, onde revela a morfologia dos materiais sólidos, podendo avaliar o tamanho dos grãos e seus contornos, que podem influenciar significativamente nas propriedades elétricas do CCTO. Para poder estimar com precisão a morfologia dos pós de CCTO, foi utilizado um microscópio de varredura com canhão de elétrons por emissão de campo (MEV-FEG) modelo Supra 35-VP (Carl Zeiss, Alemanha). O equipamento citado encontra-se no Instituto de Química da Universidade Federal de São Carlos – UFSCar.

A análise da morfologia dos sistemas foi feita na superfície polida dos compactos sinterizados. Para lixar e polir as superfícies foram usadas lixas padrão CAMI 220, 400, 600, 1000 e 1200 manualmente por 15min e pasta de alumina 3 μ m e 5 μ m utilizando-se politriz por 30min. Em seguida, as amostras lixadas e polidas foram levadas ao ultra som em banho de acetona por 10min e depois atacadas termicamente 100°C abaixo da temperatura de sinterização por 15min, para revelar os contornos de grão. Após ataque térmico foram levadas novamente ao ultra som em banho de acetona por 15min, e esta foram submetidas a análise por microscopia eletrônica de varredura onde obteve-se as micrografias.

O tamanho médio de grãos (\bar{d}) foi determinado pelo método planimétrico ^[72], utilizando a equação 3.9 para calcular a área do grão.

$$A_{\text{grão}} = \frac{A_{\text{total}}}{NG} \quad (3.9)$$

Onde:

A_{total} = área total (μm^2);

NG: número de grãos.

Em seguida calculou-se o tamanho médio do grão utilizando a equação 3.10 para grãos com forma quadrada e a equação 3.11 para grão com formato esférico ^[72].

$$\bar{d}_q = \sqrt{A} \quad (3.10)$$

$$\bar{d}_e = \sqrt{\frac{4A}{\pi}} \quad (3.11)$$

3.4.9. Análise de tensão-corrente

Com as medidas de tensão-corrente foi avaliado o comportamento elétrico do material, quanto ao coeficiente não linear, tensão de ruptura e corrente de fuga. As análises de tensão-corrente foram realizadas nas pastilhas de CCTO utilizando uma fonte de tensão estabilizada, Source Meter Keithley 2410-C à temperatura ambiente para determinar as características elétricas de corrente *versus* tensão (I x V), com corrente contínua. Em seguida, após seleção das melhores amostras, foram realizadas medidas em temperatura variando de 30°C a 150°C, para obter a barreira de potencial do material. O equipamento citado encontra-se na Universidade Federal de Itajubá – Campus Itabira – UNIFEI.

As amostras foram lixadas e polidas para obter as superfícies planas, em seguida foram cobertas com uma camada de ouro. O campo elétrico (E) e a densidade de corrente (J) foram obtidos quando as amostras foram submetidas a uma diferença de potencial cuja relação é mostrada nas equações 3.12 e 3.13.

$$E = \frac{V}{d_a} \quad (3.12)$$

$$J = \frac{I}{A} \quad (3.13)$$

Sendo:

I: corrente aplicada;

V: voltagem;

d_a : espessura da amostra;

A: área do eletrodo.

Os valores dos coeficientes de não linearidade (α) foram obtidos por regressão linear entre $1\text{mA}/\text{cm}^2$ e $20\text{mA}/\text{cm}^2$, em escala logarítmica. O campo de ruptura (E_r) foi obtido referente à densidade de corrente elétrica igual a $1\text{mA}/\text{cm}^2$. A corrente de fuga (I_f) foi determinada quando o campo elétrico (E) atingiu 80% do valor do campo de ruptura.

Para determinar a voltagem efetiva por barreira usamos a tensão de ruptura (E_r) proporcional ao número de barreiras elétricas formadas (n) que é inversamente proporcional ao tamanho médio de grão (\bar{d}), característicos de cada sistema, a tensão exibida por barreira (V_{rb}) é determinada usando a equação 3.14.

$$E_r = nV_{rb} \quad (3.14)$$

A energia de ativação para o salto eletrônico foi calculada pela inclinação das curvas obtidas pelo gráfico de $\ln J$ em função de $1/T$.

3.4.10. Espectroscopia de impedância

As medidas de espectroscopia de impedância foram realizadas para obter informações sobre a contribuição do grão e do contorno do grão nas características elétricas dos sistemas analisados. Os diagramas de impedância são representados pelo oposto da parte imaginária da impedância em função da parte real para cada frequência, diagrama de Nyquist. Para análise dos processos de relaxação, da resistência dos grãos e das interfaces foi utilizada a técnica de espectroscopia de impedância em função da frequência e temperatura.

As amostras foram caracterizadas usando-se um analisador de impedância (HIOKI 3522-50) no intervalo de 1,00Hz a 100,00KHz. Todas as leituras dos dados foram realizadas por meio de um programa instalado em microcomputador. O equipamento citado encontra-se na Universidade Federal de Itajubá – Campus Itabira – UNIFEI.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados das medidas de caracterização dos pós e pastilhas do titanato de cobre e cálcio puro e dopado com nióbio e molibdênio sintetizado pelo método tradicional de mistura de óxidos. Para determinar a temperatura de calcinação e sinterização dos pós e compactos, respectivamente, foi realizada análise térmica termogravimétrica e dilatométrica. Para a caracterização estrutural utilizou-se as técnicas de difração de raios X (DRX), espectroscopia de espalhamento Raman e espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR). Para a determinação da morfologia e tamanho dos cristais empregou-se microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para a caracterização da propriedade ótica foi realizada espectroscopia nas regiões do ultravioleta e visível (UV-Vis). Para finalizar, efetuaram-se análises elétricas de tensão-corrente e espectroscopia de impedância para analisar as propriedades não ôhmicas do material.

4.1. Análise Térmica

Os pós precursores ($\text{CaCO}_3 + \text{CuO} + \text{TiO}_2$) foram caracterizados por análise termogravimétrica (TG), Figura 15 e térmica diferencial (DTA), Figura 16. A Figura 15 ilustra a decomposição térmica dos precursores. Na etapa 1, da temperatura ambiente até 600°C , observa-se um decréscimo de massa nas temperaturas iniciais associado à umidade absorvida pela amostra, em que o CaCO_3 é um material hidrocópico, ou seja, absorve água do ambiente e podendo ocorrer a cristalização dessa água na estrutura. A etapa 2, de 600°C à 800°C acontece uma perda de massa de aproximadamente 7% referente à saída de CO_2 proveniente da decomposição do carbonato de cálcio, equação 4.1:



Na etapa 3, de 800°C à 1050°C , observa-se uma etapa termoestável, que está associada a formação da fase cristalina do titanato de cobre e cálcio, sendo a faixa de temperatura de interesse desse trabalho. Na etapa 4, de 1050°C a 1180°C , ocorre uma segunda perda de massa referente a redução do cobre Cu^{2+} para Cu^{1+} , devido a sua evaporação. E na etapa 5, de

1180°C a 1250°C, ocorre uma segunda fase termoestável com a formação do titanato de cobre e cálcio com o cobre metálico, que não é de interesse desse trabalho por deixar o material muito condutivo.

A Figura 16 ilustra as curvas de DTA para o CCTO. As curvas de decomposição térmica das amostras caracterizam-se por um processo de múltiplas reações endotérmicas e exotérmicas da temperatura ambiente até aproximadamente 1250°C, onde se observa cinco regiões, sendo a primeira ocorrendo principalmente reações de combustão/oxidação seguidas por formação de fases intermediárias contendo íons de Cu, Ca e Ti; no terceiro intervalo, formação de solução sólida da fase desejada. Para o quarto intervalo observa-se uma fase intermediária da redução do Cu^{2+} para Cu^{1+} e o último intervalo está associado à formação de fase líquida e provavelmente a fusão.

O comportamento térmico dos pós precursores com Nb e Mo foram semelhantes ao do pós precursores do CCTO. Com base na análise TG/DTA e dilatométrica foi determinado as temperaturas utilizadas para realizar a calcinação dos pós precursores para obtenção da fase desejada, estando dentro da faixa de temperatura da etapa 3 termoestável (800°C a 1050°C). Para as amostras com Nb as temperaturas foram de 900°C e 950°C e para as amostras com Mo de 800°C e 850°C, nestas temperaturas ocorrem a difusão dos dopantes na rede cristalina do CCTO (Figuras 21 a 24) formando uma solução sólida de acordo com as equações 4.2 a 4.17. As temperaturas de calcinações para o dopante Mo, independente da concentração, foi inferior ao com Nb (Figuras 17 a 20), pois como pode ser observado na Figura 20 o Mo diminui a temperatura de máxima retração linear e o ponto de fusão do material, sendo necessário reduzir a temperatura de calcinação e sinterização dos pós dopados com Mo.

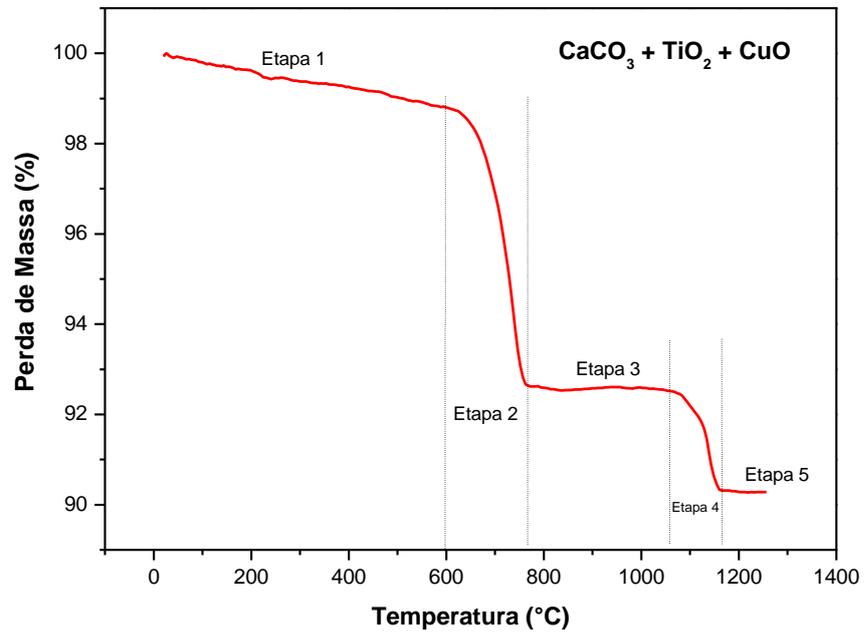


Figura 15: Curvas de termogravimetria dos pós precursores ($\text{CaCO}_3 + \text{CuO} + \text{TiO}_2$) da temperatura ambiente à 1250°C , com taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ em atmosfera de ar.

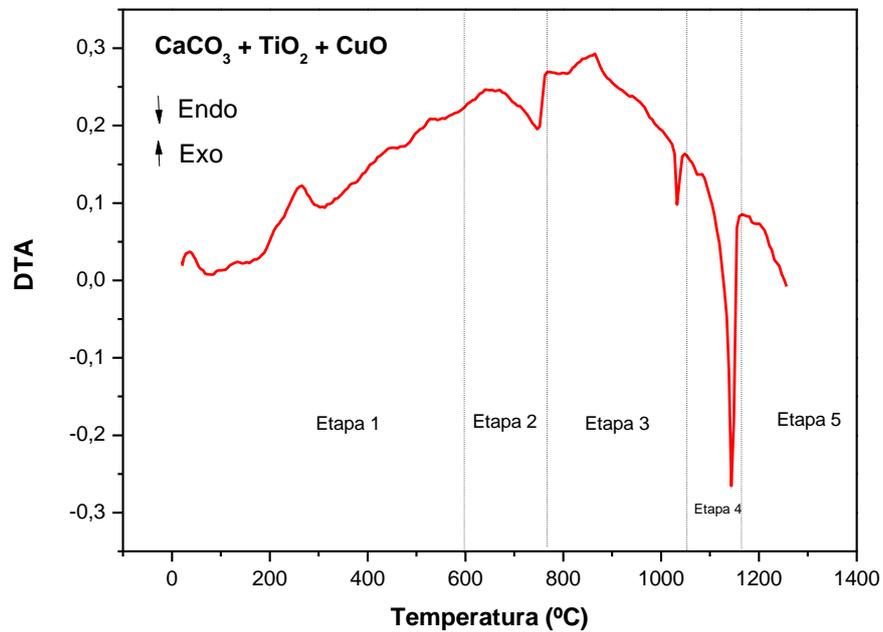


Figura 16: Curvas de DTA dos pós precursores ($\text{CaCO}_3 + \text{CuO} + \text{TiO}_2$) da temperatura ambiente à 1250°C , com taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ em atmosfera de ar.

4.2. Dilatometria

Os pós precursores ($\text{CaCO}_3 + \text{CuO} + \text{TiO}_2 + \text{MoO}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$) foram caracterizados por Dilatometria, Figuras 17 a 20, para determinar a temperatura de sinterização das amostras de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Mo}_x)_4\text{O}_{12}$ e $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x)_4\text{O}_{12}$ para valores de $x=0,00\%$; $1,00\%$; $2,00\%$; $3,00\%$; $4,00\%$; $5,00\%$ mol. As amostras foram submetidas à temperatura controlada da temperatura ambiente à 1070°C em fluxo de ar $50\text{cm}^3/\text{min}$ com taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. As Figuras 17 a 20 ilustram a curva onde identifica-se a região de máxima retração linear e a taxa de retração linear.

Nas curvas dilatométricas para o CCTO modificado com Nb, Figuras 17 e 18, observa-se que o aumento da concentração de Nb desloca as curvas para valores maiores de temperatura de início de sinterização e máxima retração linear (Tabela 2) não permitindo observação devido o limite da medida realizada. As curvas de taxa de retração linear em função da temperatura para a amostra de CCTO puro apresenta um pico localizado a 960°C , Figura 18, e o modificado com Nb apresenta um pico localizado a 1040°C , que estão associados a partículas com diferentes tamanhos quando sinterizados levaram a formação de grãos com inter-aglomerados ou intra-aglomerados.

Para as curvas dilatométricas para o CCTO modificado com Mo, Figuras 19 e 20, observa-se que o aumento da concentração de Mo deslocam as curvas para valores menores de temperatura de início de sinterização e máxima retração linear (Tabela 2). A Figura 20 ilustra a presença de dois picos localizados nas temperaturas de 900°C e 1010°C que estão associados provavelmente a aglomerados presentes nos pós de partida e/ou associados a partículas com diferentes tamanhos quando sintetizados levaram a formação de inter-aglomerados ou intra-aglomerados, e a temperaturas superiores levando a formação de fase líquida. Durante o processo de sinterização estas partículas rearranjam-se levando a formação de grãos anômalos distribuídos de forma irregular.

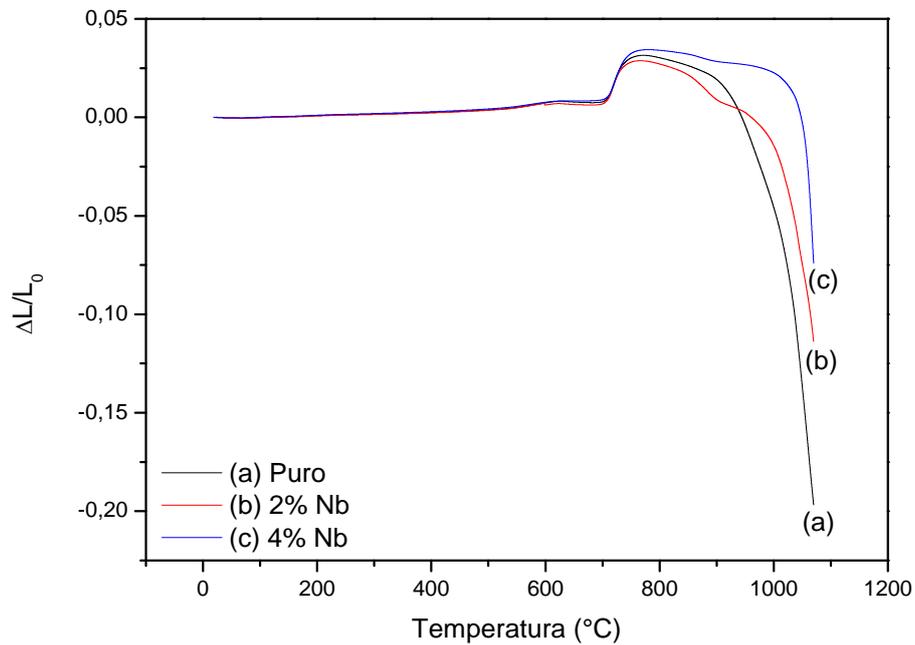


Figura 17: Gráfico da retração linear em função da temperatura das pastilhas de $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x)_4\text{O}_{12}$ com (a) $x=0,00\%$; (b) $x=2,00\%$; (c) $x=4,00\%$ em mol com taxa de aquecimento $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

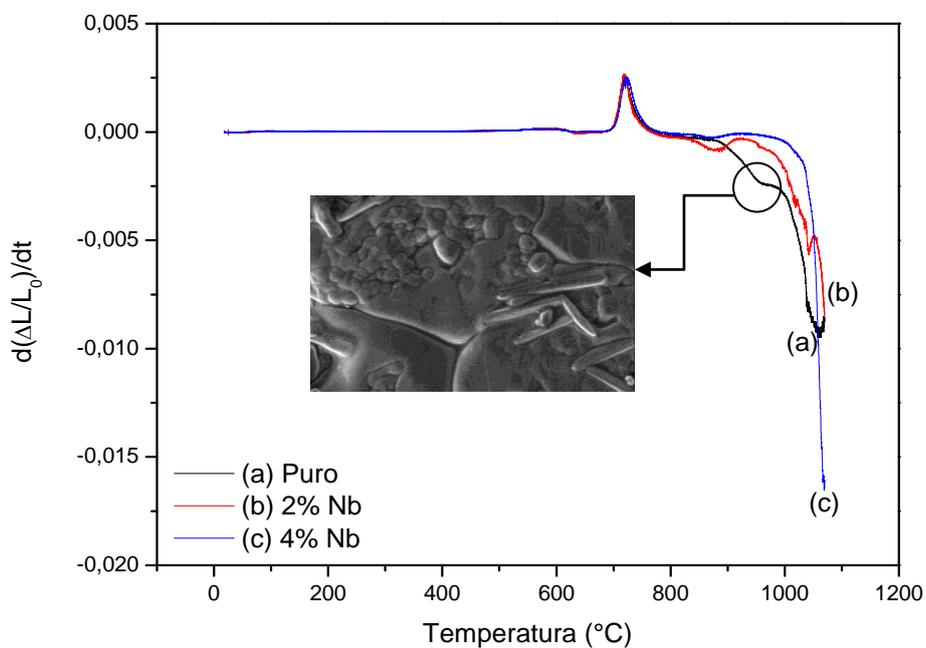


Figura 18: Gráfico de taxa de retração linear em função da temperatura das pastilhas de $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x)_4\text{O}_{12}$ com (a) $x=0,00\%$; (b) $x=2,00\%$; (c) $x=4,00\%$ em mol com taxa de aquecimento $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

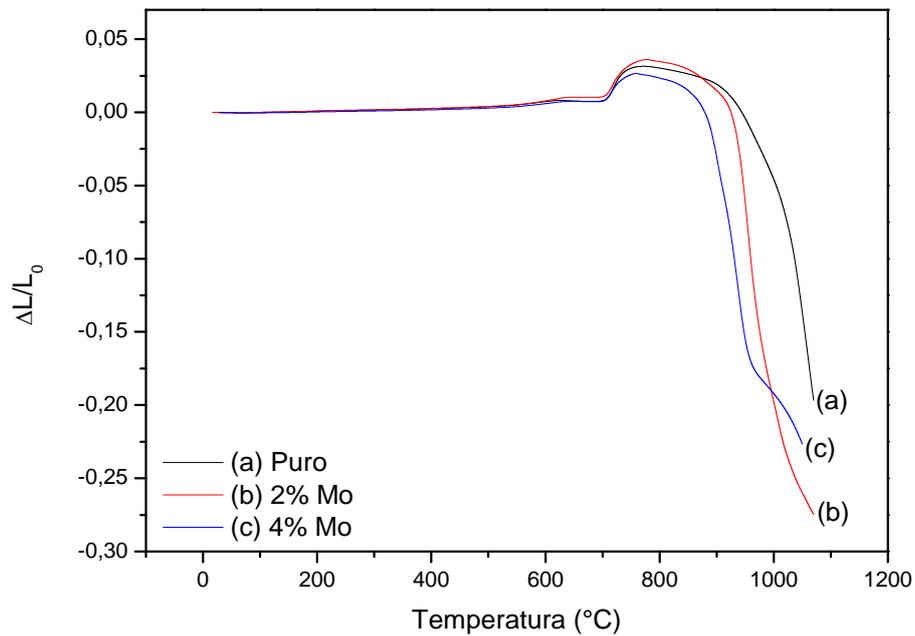


Figura 19: Gráfico da retração linear em função da temperatura das pastilhas de $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Mo}_x)_4\text{O}_{12}$ com (a) $x=0,00\%$; (b) $x=2,00\%$; (c) $x=4,00\%$ em mol com taxa de aquecimento $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

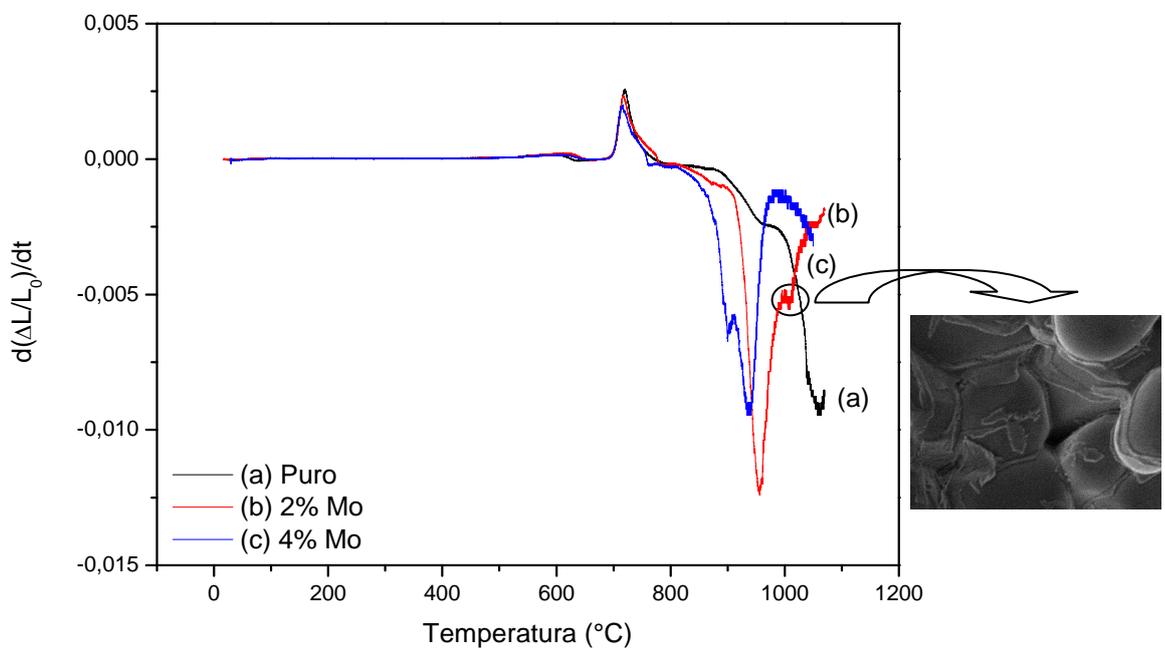


Figura 20: Gráfico de taxa de retração linear em função da temperatura das pastilhas de $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Mo}_x)_4\text{O}_{12}$ com (a) $x=0,00\%$; (b) $x=2,00\%$; (c) $x=4,00\%$ em mol com taxa de aquecimento $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

A Tabela 2 ilustra as temperaturas de início de sinterização (T_{is}), temperaturas de máxima taxa de variação linear (T_{max}), e variação linear à 1050°C ($Y_{1050^{\circ}\text{C}}$) para a amostra de CCTO pura e modificada Nb e Mo.

Tabela 2: Resultados obtidos por ensaios dilatométricos, temperatura de início de sinterização (T_{is}), temperatura de máxima taxa de variação linear (T_{max}), variação linear a 1050°C ($Y_{1050^{\circ}\text{C}}$).

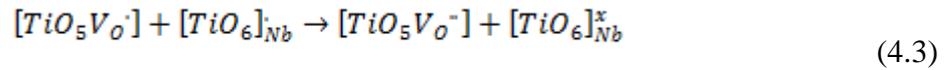
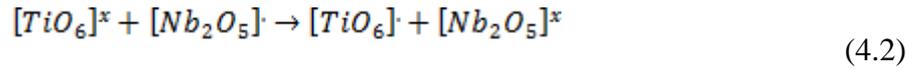
Amostra	T_{is} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{max} ($^{\circ}\text{C}$)	$Y_{1050^{\circ}\text{C}}$
CCTO: puro	880	1060	-0,1368
CCTO: 2% Nb	980	-	-0,0748
CCTO: 4% Nb	1000	-	-0,0028
CCTO: 2% Mo	900	956	-0,2599
CCTO: 4% Mo	810	940	-0,2265

Fonte: Dados da autora.

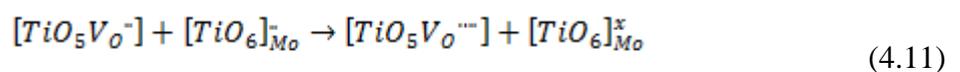
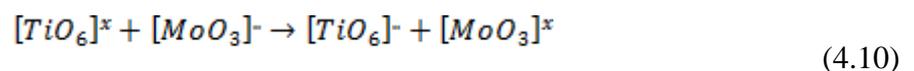
4.3. Análise de difração de raios X (DRX)

Com o objetivo de determinar a estrutura cristalina e a formação de fase CCTO, os pós foram calcinados em diferentes temperaturas e foram analisados por difração de raios X (DRX). Os difratogramas dos pós $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Mo}_x)_4\text{O}_{12}$ e $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x)_4\text{O}_{12}$ para valores de $x=0,00\%$; $1,00\%$; $2,00\%$; $3,00\%$; $4,00\%$; $5,00\%$ em mol estão apresentados nas Figura 21 a 24. Foram identificados segundo os planos de padrão de difração como sendo da fase cúbica de corpo centrado tipo perovskita $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ com grupo espacial $Im\bar{3}$, de acordo com a carta JCPDS 75- 2188

A Figura 21, $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x)_4\text{O}_{12}$ ($x=0,00\%$; $1,00\%$; $2,00\%$; $3,00\%$; $4,00\%$; $5,00\%$ em mol), indica que os pós calcinados a 900°C estão livres de fases secundárias até a concentração de 3% de nióbio, para as concentrações superiores a 3% são observados fases secundárias de CuO e TiO_2 . Quando variamos a temperatura de calcinação para 950°C , Figura 22, essas fases secundárias são eliminadas devido à difusão dos precursores, formando uma solução sólida, segundo a equação de Kröger-Vink modificada ^[73], equações 4.2 a 4.9.



A Figura 23, $CaCu_3(Ti_{1-x}Mo_x)_4O_{12}$ ($x=0,00\%$; $1,00\%$; $2,00\%$; $3,00\%$; $4,00\%$; $5,00\%$ em mol), indica que os pós calcinados à $800^\circ C$ independente da concentração do dopante apresenta fases secundárias. Em todas as concentrações apresentam o $CaMoO_4$ como fase secundária. O molibdênio retira cálcio da rede do CCTO e com isso o cobre e o titânio ficam em excesso aparecendo o CuO e o TiO_2 como fases secundárias. Quando se eleva a temperatura de calcinação para valores superiores, a $850^\circ C$, observou-se a fusão dos pós cerâmicos, usando-se como temperatura limite $850^\circ C$, Figura 24. Observa-se que as fases secundárias da substituição com 1% de molibdênio, Figura 23, são eliminadas, formando uma solução sólida monofásica cristalina segundo a equação de Kröger-Vink modificada ^[73], equações 4.10 a 4.17. Já em concentrações maiores que 1% de molibdênio não é possível eliminar as fases secundárias provavelmente devido o limite de solubilidade do Mo na estrutura do CCTO, favorecendo a formação do $CaMoO_4$, já que são obtidos em temperaturas inferiores que o CCTO ^{[75][76]}.



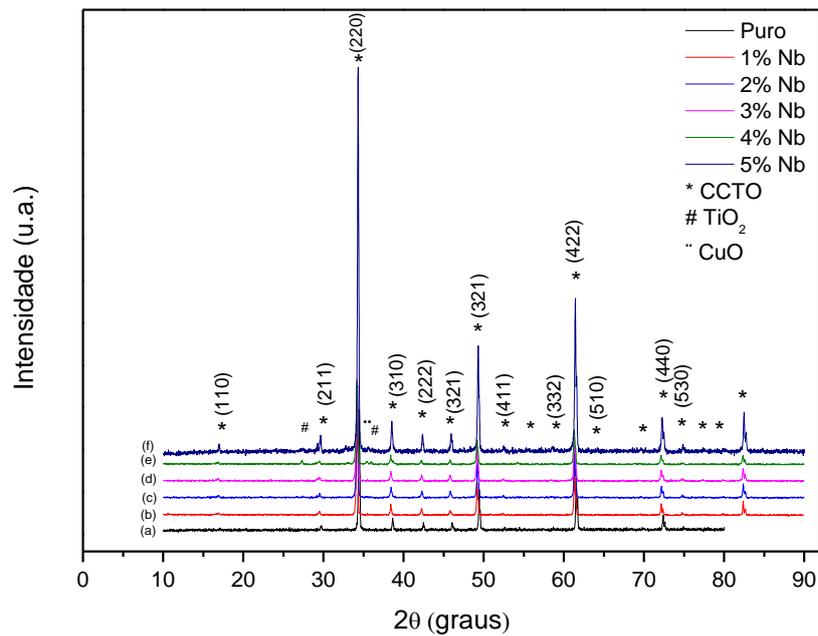
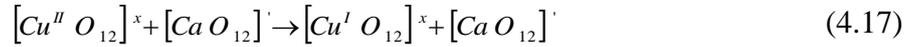


Figura 21: Padrões de DRX dos pós de $CaCu_3(Ti_{1-x}Nb_x)_4O_{12}$ com (a) $x=0,00\%$; (b) $x=1,00\%$; (c) $x=2,00\%$; (d) $x=3,00\%$; (e) $x=4,00\%$ e (f) $x=5,00\%$ em mol calcinados a $900^\circ C$ por 2h pelo método de mistura de óxidos.

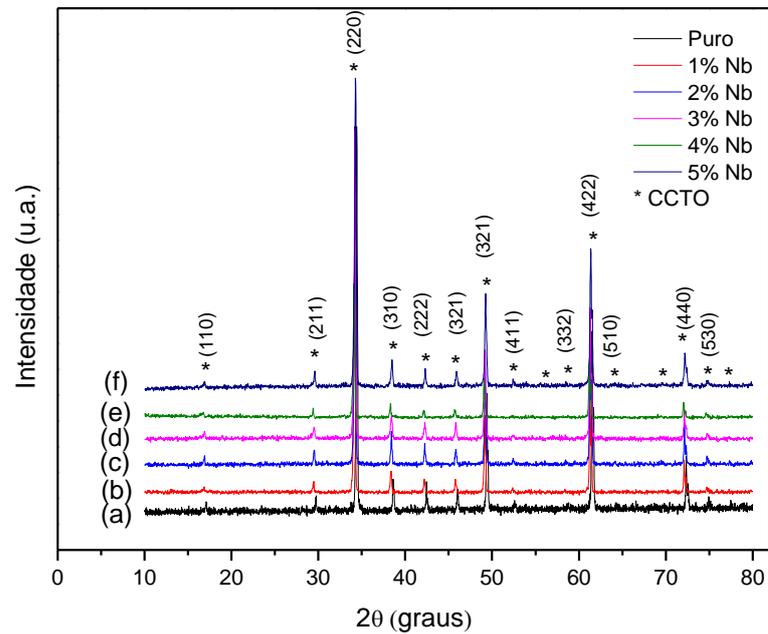


Figura 22: Padrões de DRX dos pós de $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x)_4\text{O}_{12}$ com (a) $x=0,00\%$; (b) $x=1,00\%$; (c) $x=2,00\%$; (d) $x=3,00\%$; (e) $x=4,00\%$ e (f) $x=5,00\%$ em mol calcinados a 950°C por 2h pelo método de mistura de óxidos.

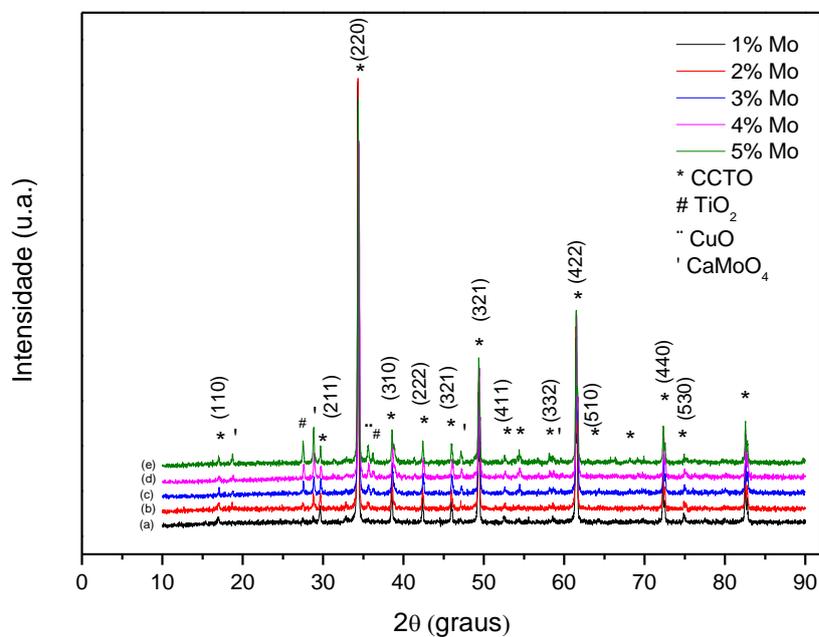


Figura 23: Padrões de DRX dos pós de $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Mo}_x)_4\text{O}_{12}$ com (a) $x=1,00\%$; (b) $x=2,00\%$; (c) $x=3,00\%$; (d) $x=4,00\%$ e (e) $x=5,00\%$ em mol calcinados a 800°C por 2h pelo método de mistura de óxidos.

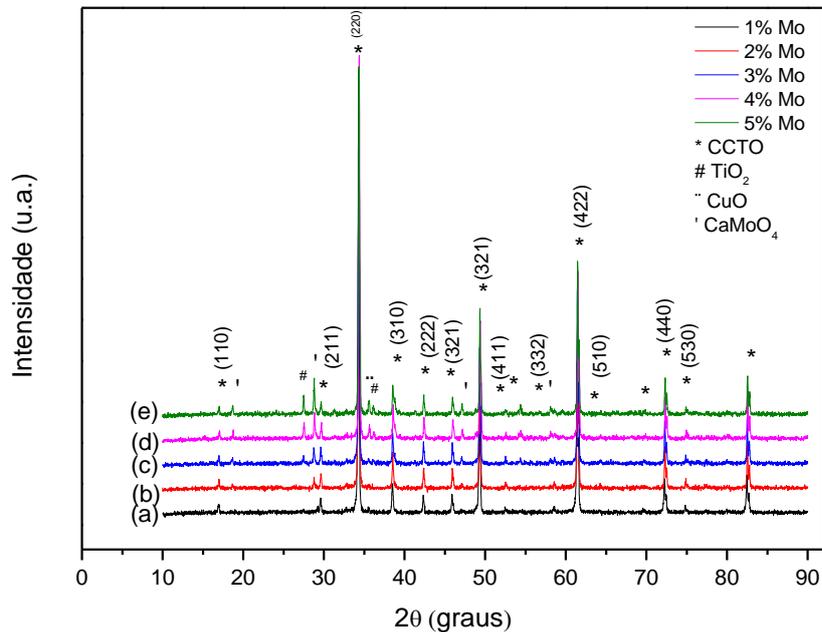


Figura 24: Padrões de DRX dos pós de $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Mo}_x)_4\text{O}_{12}$ com (a) $x=1,00\%$; (b) $x=2,00\%$; (c) $x=3,00\%$; (d) $x=4,00\%$ e (e) $x=5,00\%$ em mol calcinados a 850°C por 2h pelo método de mistura de óxidos.

4.4. Medidas de espectroscopia de espalhamento Raman

A espectroscopia Raman tem sido utilizada para avaliar estrutura de materiais semicondutores, tais como, composição e evolução de fases em função dos dopantes.

Sabe-se que num cristal deve se considerar os movimentos oscilatórios na rede cristalina, que são as vibrações de cada átomo influenciando os movimentos dos átomos vizinhos.

Devido ao modelo periódico, os movimentos dos modos vibracionais corresponderão a ondas de deslocamentos que caminham através do cristal, constituindo as vibrações da rede, isto é, as vibrações dos átomos, com determinadas frequências, que dão origem a uma onda que se propaga na rede e cujo comprimento de onda dependerá da diferença de fase entre uma célula e a célula vizinha. Se o deslocamento dos átomos for paralelo à direção da propagação da onda, teremos as chamadas ondas longitudinais. Se o deslocamento dos átomos for perpendicular à direção de propagação da onda, teremos as ondas transversais. É importante salientar que para haver interação entre as vibrações da rede e a radiação eletromagnética, onde o comprimento de onda é da ordem de 10^5Å para a região infravermelha e 1000Å para a

região do visível, é preciso que as vibrações da rede tenham comprimento de onda pelo menos comparável ao destas radiações. Alguns pesquisadores estudaram e descreveram detalhadamente as vibrações características do CCTO [77][78][79]. Estas frequências vibracionais encontradas foram comparadas com as frequências de vibrações do sistema CCTO e apresentadas nas Figuras 25 a 28. Observa-se que os modos de estiramentos ou modos vibracionais acontecem basicamente iguais para todos os pós cerâmicos calcinados em diferentes temperatura analisados.

O grupo espacial $Im\bar{3}$ a qual pertence à estrutura perovskita do $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ possui simetria Th. Segundo a teoria de grupos, cristais de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, apresentam 23 modos vibracionais $2A_g$, $2A_u$, $2E_g$, $2E_u$, $4F_g$ e $11F_u$. Oito desses modos são ativos no Raman, sendo eles $2A_g+2E_g+4F_g$. Os modos $11F_u$ são ativos somente no infravermelho e os modos Au e Eu são vibrações acústicas [80]. O espalhamento do material é fraco e geralmente apenas cinco ou menos modos são vistos no Raman e os valores teóricos desses modos são $A_g(1)$ 428cm^{-1} , $A_g(2)$ 512cm^{-1} , $E_g(2)$ 548cm^{-1} , $F_g(1)$ 280cm^{-1} e $F_g(3)$ 574cm^{-1} . $A_g(1)$, $A_g(2)$, $E_g(2)$ e $F_g(1)$ representam o modo de vibração da rotação do TiO_6 e $F_g(3)$ o estiramento antissimétrico do octaedro de O-Ti-O [28], Tabela 3 a 6.

As Figuras 25 a 28 ilustram o espectro Raman para o CCTO para diferentes concentrações e temperaturas de calcinação, onde são encontrados quatro picos principais característicos do CCTO, $A_g(1)$ 440cm^{-1} , $A_g(2)$ 503cm^{-1} , $F_g(1)$ 286cm^{-1} e $F_g(3)$ 568cm^{-1} que estão de acordo com os picos teóricos calculados por Kolev e colaboradores [28].

Para uma melhor análise dos resultados Raman, os espectros foram ajustados utilizando o programa *PeakFit*, Figuras 29 a 36. O ajuste dos espectros com linhas Lorentzianas revelou de 5 a 6 modos Raman previstos para o $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ para todas as amostras. As Tabelas 3 a 6 apresentam os modos experimentais obtidos pelo ajuste linear através de linhas lorentzianas, sendo observado que todas as amostras apresentaram picos de fases secundárias.

O CuO possui uma estrutura monoclinica com duas moléculas por célula primitiva. Essa estrutura apresenta três modos ativos em Raman ($A_g + 2B_g$). As frequências dos modos ativos em Raman são: $A_g = 298\text{cm}^{-1}$, $B_{1g} = 345\text{cm}^{-1}$ e $B_{2g} = 630\text{cm}^{-1}$ [81]. Já o TiO_2 rutilo apresenta $B_g(1) = 143\text{cm}^{-1}$, $E_g = 447\text{cm}^{-1}$, $A_g(1) = 612\text{cm}^{-1}$ e $B_g(2) = 826\text{cm}^{-1}$ como modos fundamentais ativos no Raman [82]. Há também a ocorrência de uma banda fraca em 235cm^{-1} referente a combinações de modos [83]. O CaMoO_4 apresenta 13 modos ativos no Raman, sendo $3A_g$, $5B_g$ e $5E_g$, sendo que desses 13 apenas 9 são vistos experimentalmente [84].

Na análise de difração de raios x (Figura 21 e 22) observou solução sólida monofásica para as concentrações até 3% de nióbio calcinado a 900°C e para todas as concentrações de

nióbio calcinado a 950°C, mas ao realizar o ajuste teórico observou picos pouco intenso dos modos ativos do CuO e do TiO₂ conforme observado nas Figuras 29 à 32 e Tabela 3 e 4. Já na difração de raios X das amostras modificada com molibdênio (Figura 23 e 24) observou solução sólida monofásica apenas para a concentração de 1%Mo calcinado a 850°C, mas ao realizar o ajuste teórico observou picos dos modos ativos do CuO, do TiO₂ e CaMoO₄ para todas as concentrações e temperaturas conforme observado nas Figuras 33 à 36 e Tabela 5 e 6.

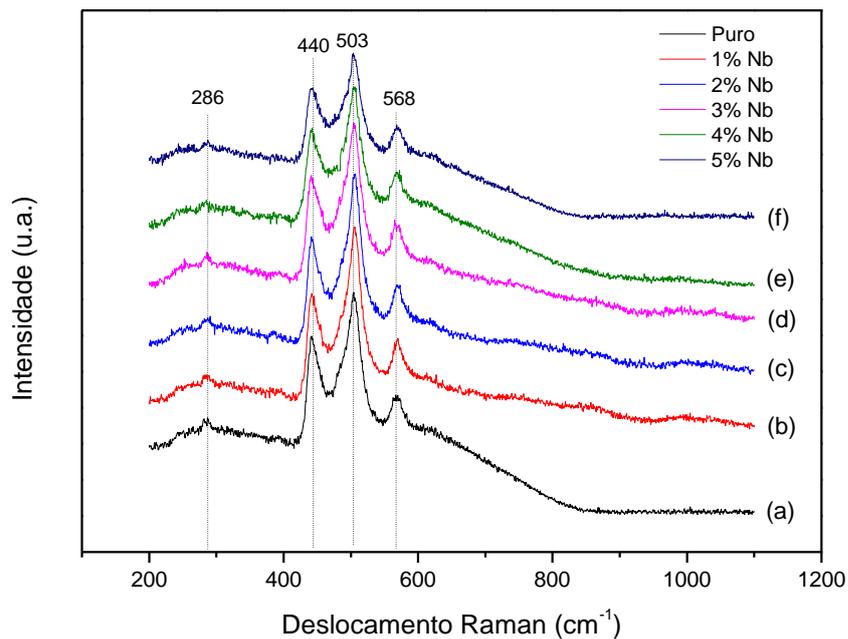


Figura 25: Espectros de espalhamento Raman dos pós CaCu₃(Ti_{1-x}Nb_x)₄O₁₂ com (a) x=0,00%; (b) x=1,00%; (c) x=2,00%; (d) x=3,00%; (e) x=4,00% e (f) x=5,00% em mol calcinados a 900°C por 2h pelo método de mistura de óxidos.

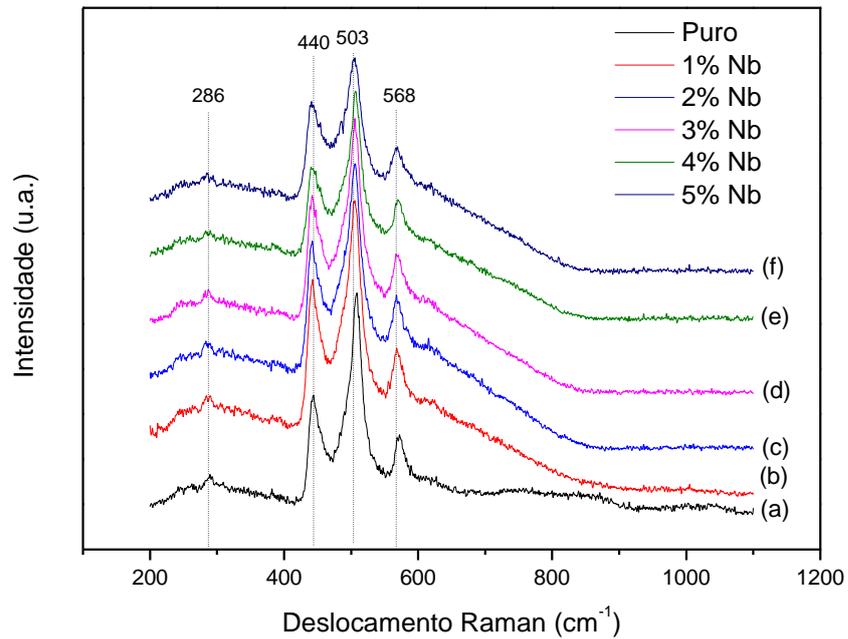


Figura 26: Espectros de espalhamento Raman dos pós $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x)_4\text{O}_{12}$ com (a) $x=0,00\%$; (b) $x=1,00\%$; (c) $x=2,00\%$; (d) $x=3,00\%$; (e) $x=4,00\%$ e (f) $x=5,00\%$ em mol calcinados a 950°C por 2h pelo método de mistura de óxidos.

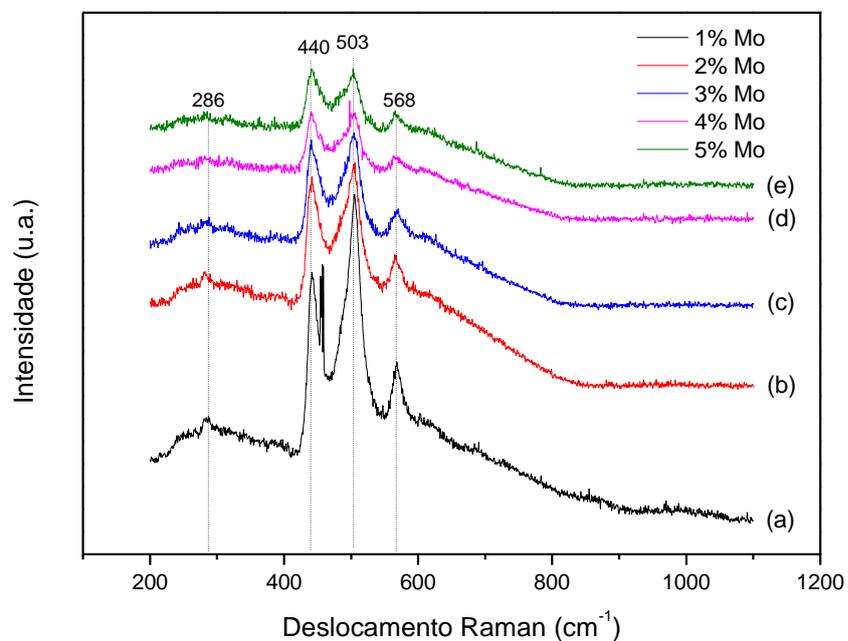


Figura 27: Espectros de espalhamento Raman dos pós $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Mo}_x)_4\text{O}_{12}$ com (a) $x=1,00\%$; (b) $x=2,00\%$; (c) $x=3,00\%$; (d) $x=4,00\%$ e (e) $x=5,00\%$ em mol calcinados a 800°C por 2h pelo método de mistura de óxidos.

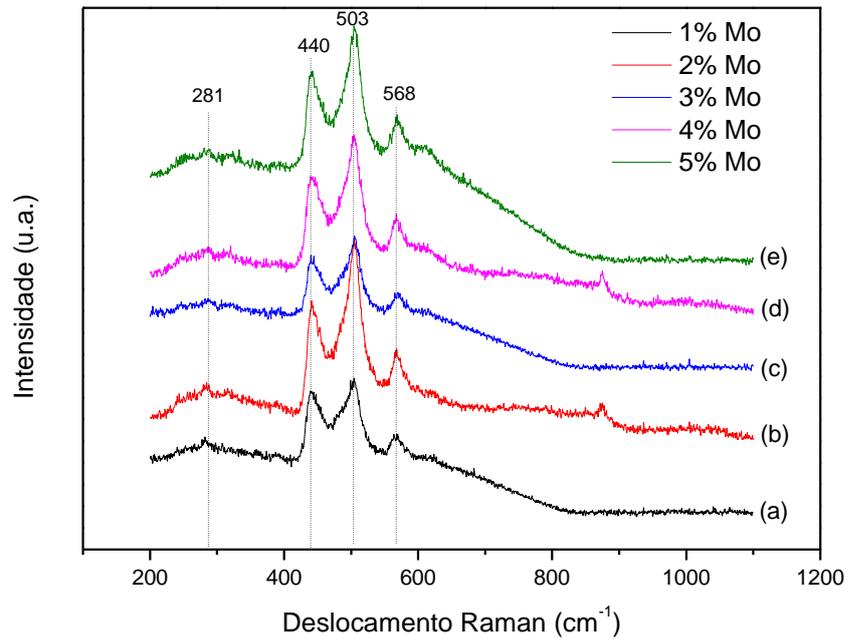


Figura 28: Espectros de espalhamento Raman dos pós $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Mo}_x)_4\text{O}_{12}$ com (a) $x=1,00\%$; (b) $x=2,00\%$; (c) $x=3,00\%$; (d) $x=4,00\%$ e (e) $x=5,00\%$ em mol calcinados a 850°C por 2h pelo método de mistura de óxidos.

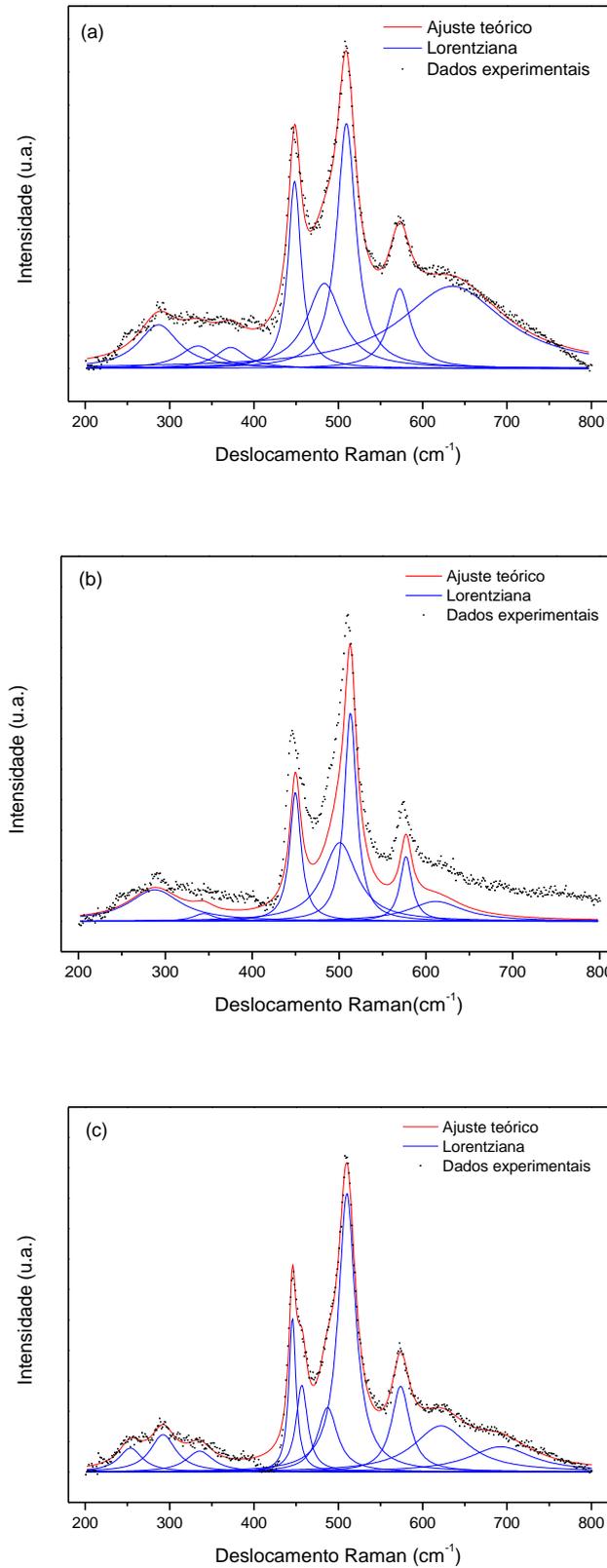


Figura 29: Espectros de espalhamento Raman dos pós $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x)_4\text{O}_{12}$ com (a) $x=0,00\%$; (b) $x=1,00\%$ e (c) $x=2,00\%$ em mol calcinados a 900°C por 2h pelo método de mistura de óxidos. Os quadrados pretos são pontos experimentais e as linhas sólidas são ajustes com linhas Lorentzianas.

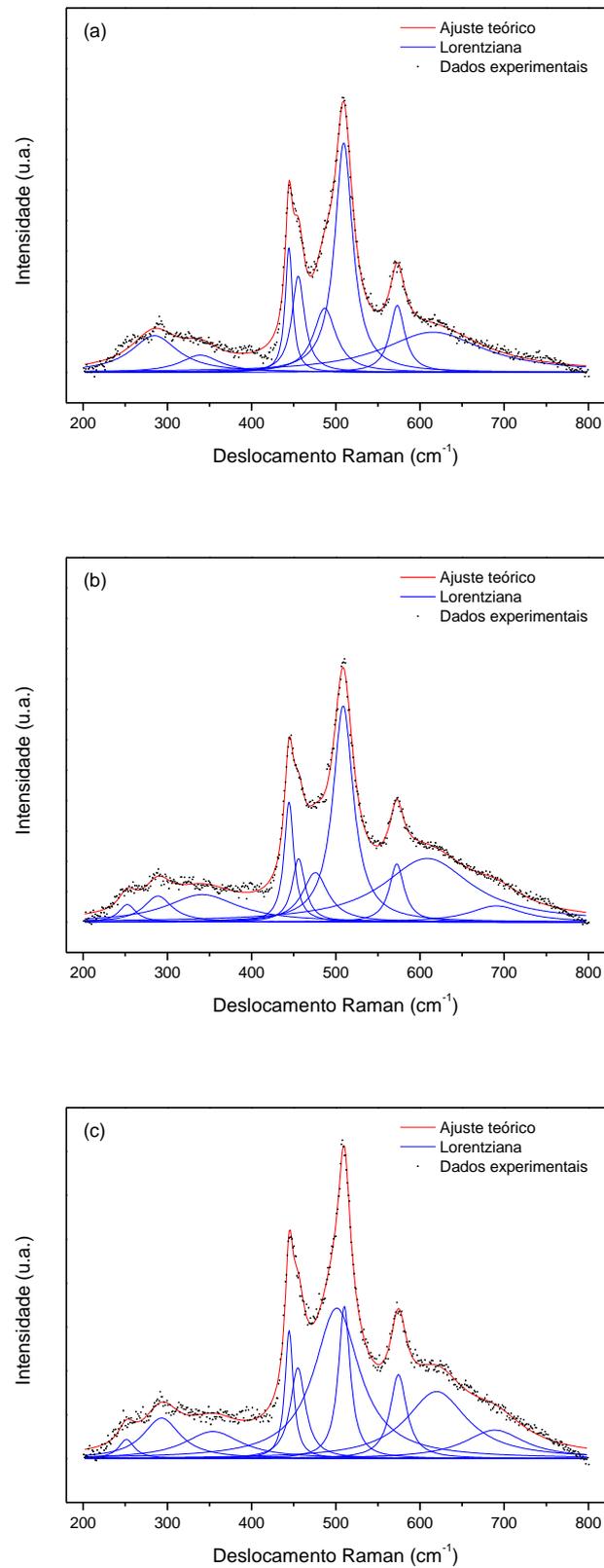


Figura 30: Espectros de espalhamento Raman dos pós $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x)_4\text{O}_{12}$ com (a) $x=3,00\%$; (b) $x=4,00\%$ e (c) $x=5,00\%$ em mol calcinados a 900°C por 2h pelo método de mistura de óxidos. Os quadrados pretos são pontos experimentais e as linhas sólidas são ajustes com linhas Lorentzianas.

Tabela 3: Modos Raman observado no ajuste teórico para sistema do CCTO modificado com nióbio calcinado a 900°C por 2h.

Modo	Teórico	Experimental	Temperatura 900°C					
			Concentração					
			Puro	1% Nb	2% Nb	3% Nb	4% Nb	5% Nb
CaCu₃Ti₄O₁₂	[28]	[28]						
Fg(1)	280	292	287	288	292	285	289	293
Eg(1)	318	-	-	-	-	-	-	-
Fg(2)	405	400?	-	-	-	-	-	-
Ag(1)	428	445	448	449	445	444	444	445
Ag(2)	512	511	510	513	510	510	509	510
Eg(2)	548	499	483	501	487	487	476	501
Fg(3)	574	574	573	577	574	573	572	574
Fg(4)	708	-	-	-	693	-	691	689
TiO₂	[81]							
Bg(1)	143	-	-	-	-	-	-	-
combinação ^[83]	235	-	-	-	-	-	252	251
Eg(1)	447	-	-	-	-	455	456	455
Ag (1)	612	-	-	611	-	615	609	620
Bg(2)	826	-	-	-	-	-	-	-
CuO	[81]							
Ag	298	-	-	-	-	-	-	-
Bg(1)	345	-	333	344	335	339	342	354
Bg(2)	630	-	635	-	622	-	-	-

Fonte: Dados da autora.

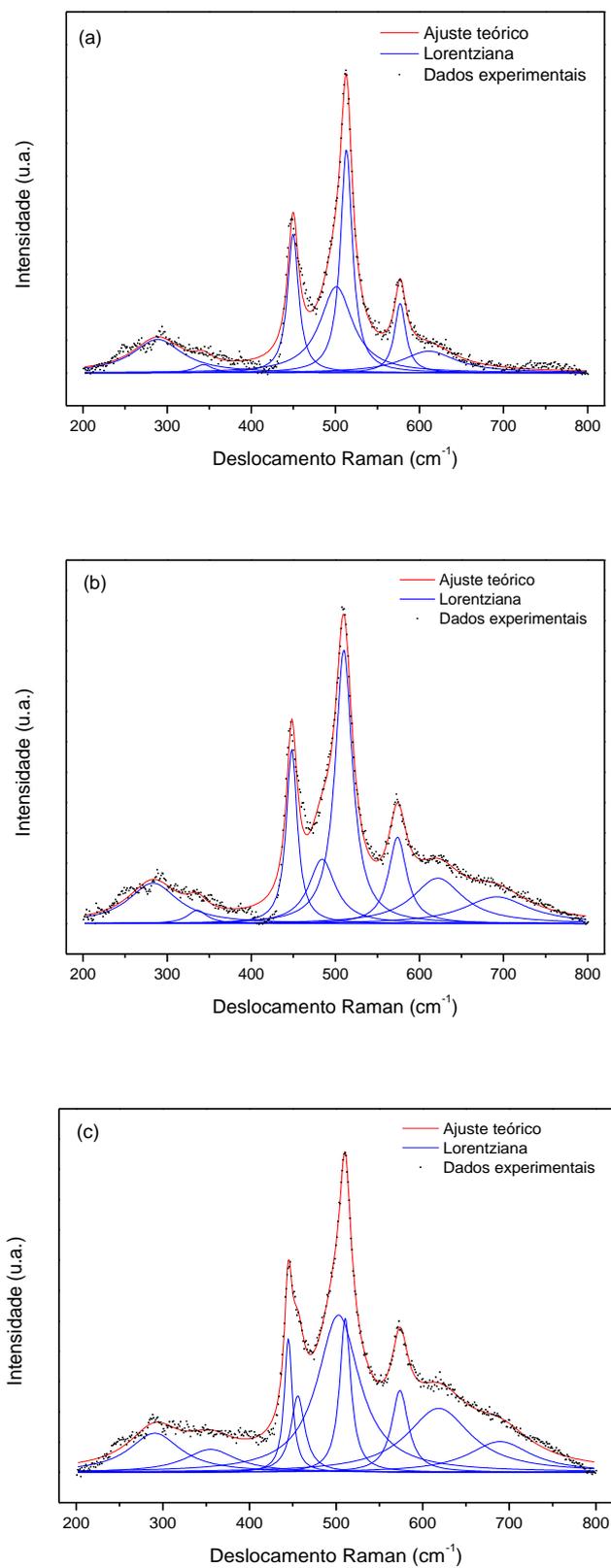


Figura 31: Espectros de espalhamento Raman dos pós $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x)_4\text{O}_{12}$ com (a) $x=0,00\%$; (b) $x=1,00\%$ e (c) $x=2,00\%$ em mol calcinados a 950°C por 2h pelo método de mistura de óxidos. Os quadrados pretos são pontos experimentais e as linhas sólidas são ajustes com linhas Lorentzianas.

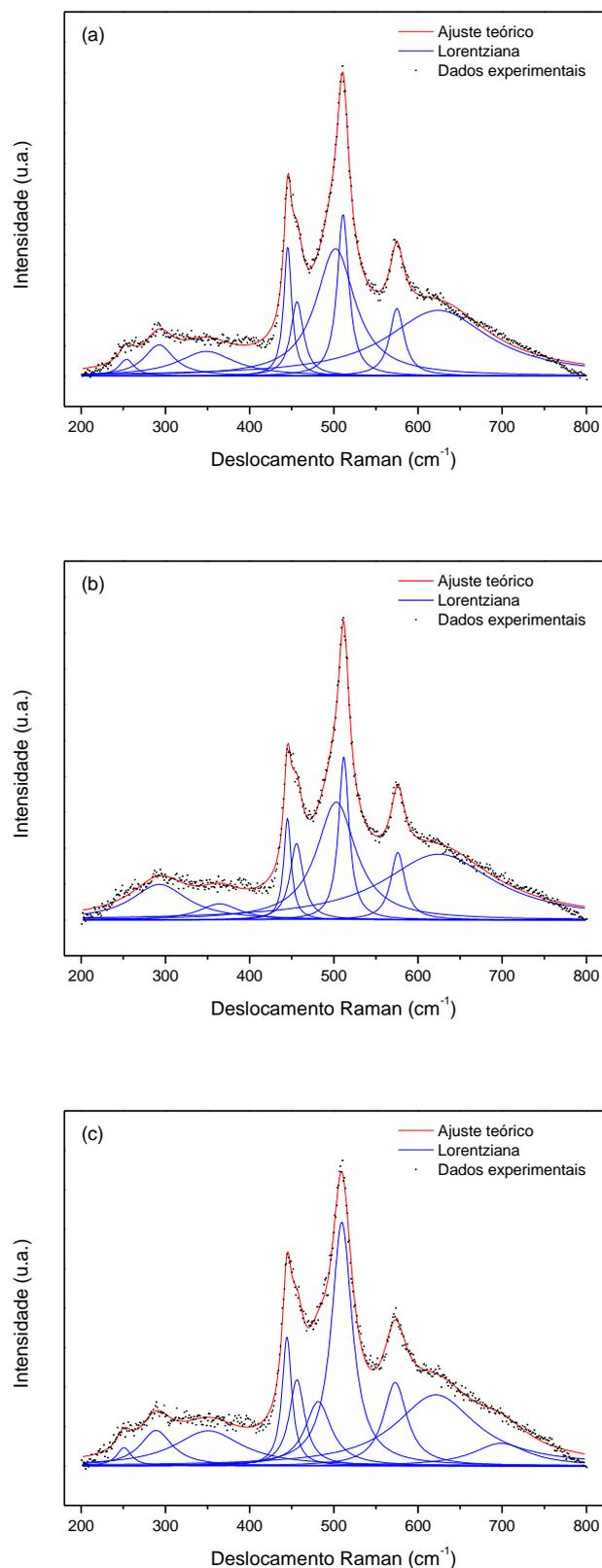


Figura 32: Espectros de espalhamento Raman dos pós $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x)_4\text{O}_{12}$ com (a) $x=3,00\%$; (b) $x=4,00\%$ e (c) $x=5,00\%$ em mol calcinados a 950°C por 2h pelo método de mistura de óxidos. Os quadrados pretos são pontos experimentais e as linhas sólidas são ajustes com linhas Lorentzianas.

Tabela 4: Modos Raman observado no ajuste teórico para sistema do CCTO modificado com nióbio calcinado a 950°C por 2h.

Modo	Teórico	Experimental	Temperatura 950°C					
			Concentração					
			Puro	1% Nb	2% Nb	3% Nb	4% Nb	5% Nb
CaCu₃Ti₄O₁₂	[28]	[28]						
Fg(1)	280	292	289	283	291	292	293	289
Eg(1)	318	-	-	-	-	-	-	-
Fg(2)	405	400?	-	-	-	-	-	-
Ag(1)	428	445	450	448	445	445	445	444
Ag(2)	512	511	513	510	511	511	512	510
Eg(2)	548	499	501	484	503	502	503	481
Fg(3)	574	574	577	574	574	574	576	573
Fg(4)	708	-	-	691	689	-	-	699
TiO₂	[81]							
Bg(1)	143	-	-	-	-	-	-	-
combinação ^[33]	235	-	-	254	-	254	-	251
Eg(1)	447	-	-	457	456	456	456	456
Ag (1)	612	-	611	-	618	-	-	-
Bg(2)	826	-	-	-	-	-	-	-
CuO	[81]							
Ag	298	-	-	-	-	-	-	-
Bg(1)	345	-	343	336	355	349	-	351
Bg(2)	630	-	-	622	-	624	624	621

Fonte: Dados da autora.

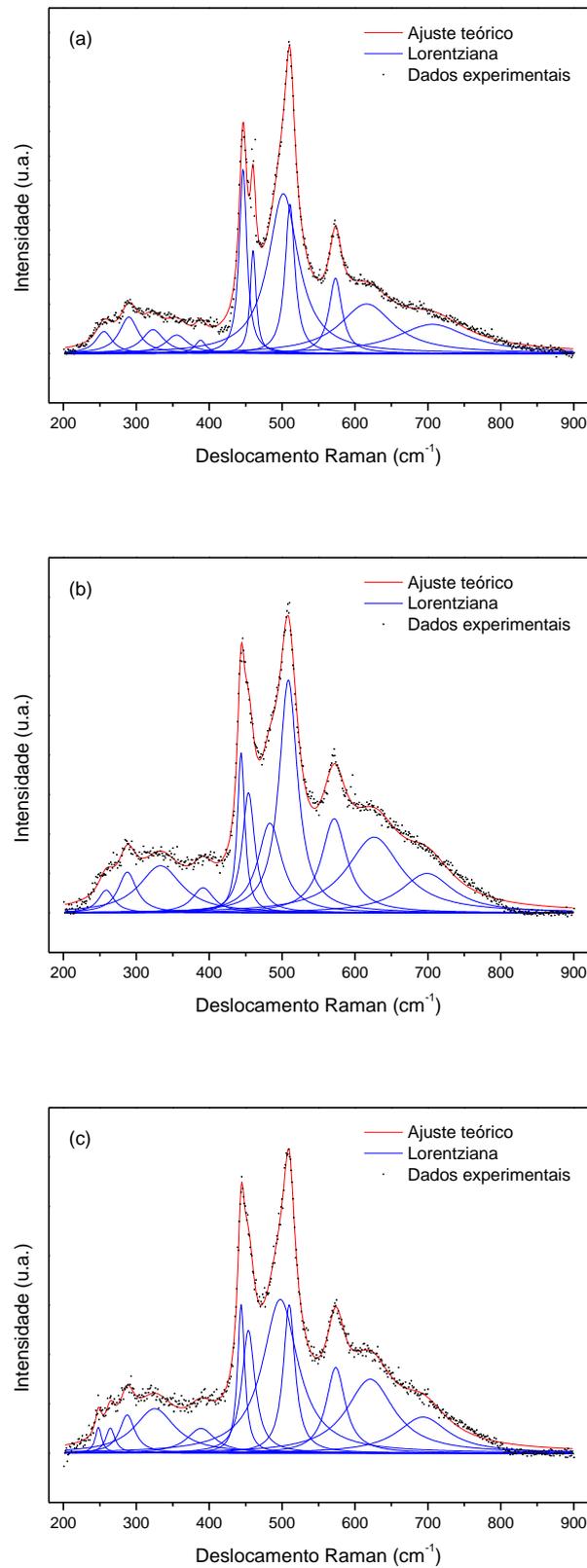


Figura 33: Espectros de espalhamento Raman dos pós $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Mo}_x)_4\text{O}_{12}$ com (a) $x=1,00\%$; (b) $x=2,00\%$ e (c) $x=3,00\%$ em mol calcinados a 800°C por 2h pelo método de mistura de óxidos. Os quadrados pretos são pontos experimentais e as linhas sólidas são ajustes com linhas Lorentzianas.

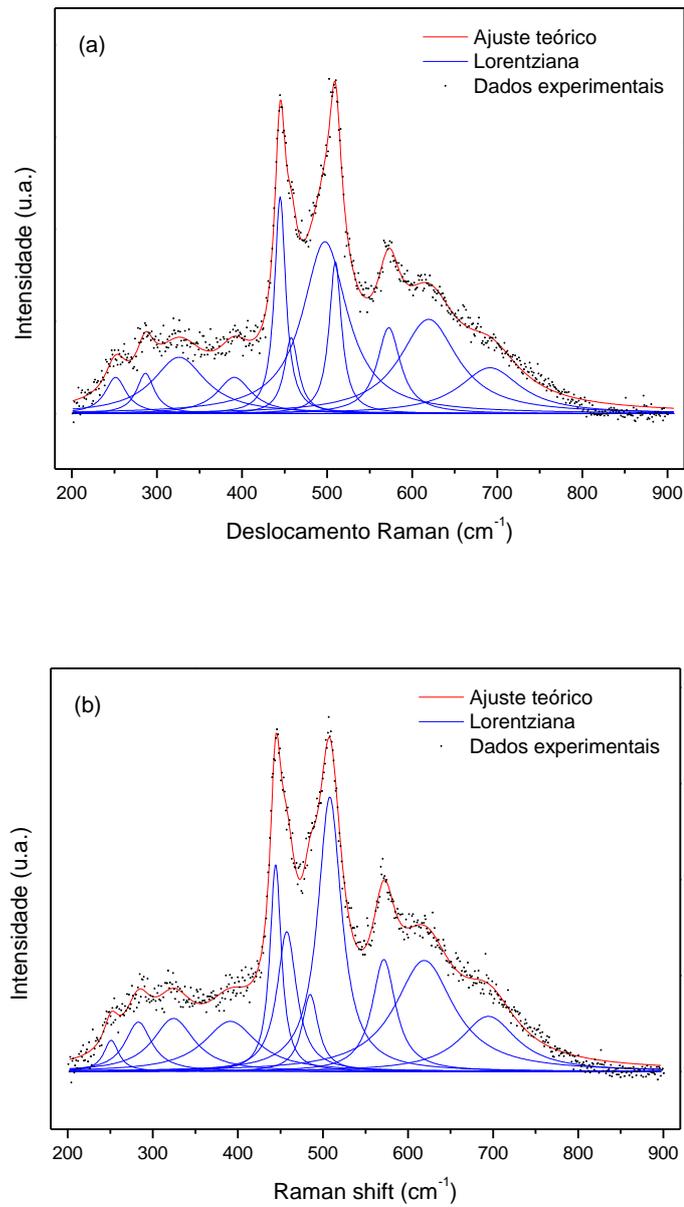


Figura 34: Espectros de espalhamento Raman dos pós $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Mo}_x)_4\text{O}_{12}$ com (a) $x=4,00\%$ e (b) $x=5,00\%$ em mol calcinados a 800°C por 2h pelo método de mistura de óxidos. Os quadrados pretos são pontos experimentais e as linhas sólidas são ajustes com linhas Lorentzianas.

Tabela 5: Modos Raman observado no ajuste teórico para sistema do CCTO modificado com molibdênio calcinado a 800°C por 2h.

Modo	Teórico	Experimental	Temperatura 800°C Concentração				
			1% Mo	2% Mo	3% Mo	4% Mo	5% Mo
CaCu₃Ti₄O₁₂	[28]	[28]					
Fg(1)	280	292	290	288	287	286	283
Eg(1)	318	-	-	-	-	-	-
Fg(2)	405	400?	-	-	-	-	-
Ag(1)	428	445	446	444	444	445	444
Ag(2)	512	511	511	509	510	510	508
Eg(2)	548	499	502	483	498	497	485
Fg(3)	574	574	573	572	574	572	572
Fg(4)	708	-	706	699	693	691	694
TiO₂	[81]						
Bg(1)	143	-	-	-	-	-	-
combinação ^[83]	235	-	-	-	248	251	251
Eg(1)	447	-	460	454	454	458	457
Ag (1)	612	-	616	-	620	619	-
Bg(2)	826	-	-	-	-	-	-
CuO	[81]						
Ag	298	-	256	-	-	-	-
Bg(1)	345	-	355	-	-	-	-
Bg(2)	630	-	-	626	-	-	-
CaMoO₄	[84]						
Bg	-	214	-	-	-	-	-
Eg	-	267	256	259	264	-	-
Ag	-	322	323	-	325	-	324
Bg	-	328	-	333	-	326	-
Bg	-	391	388	391	389	391	391
Eg	-	402	-	-	-	-	-
Eg	-	792	-	-	-	-	-
Bg	-	845	-	-	-	-	-
Ag	-	877	-	-	-	-	-

Fonte: Dados da autora.

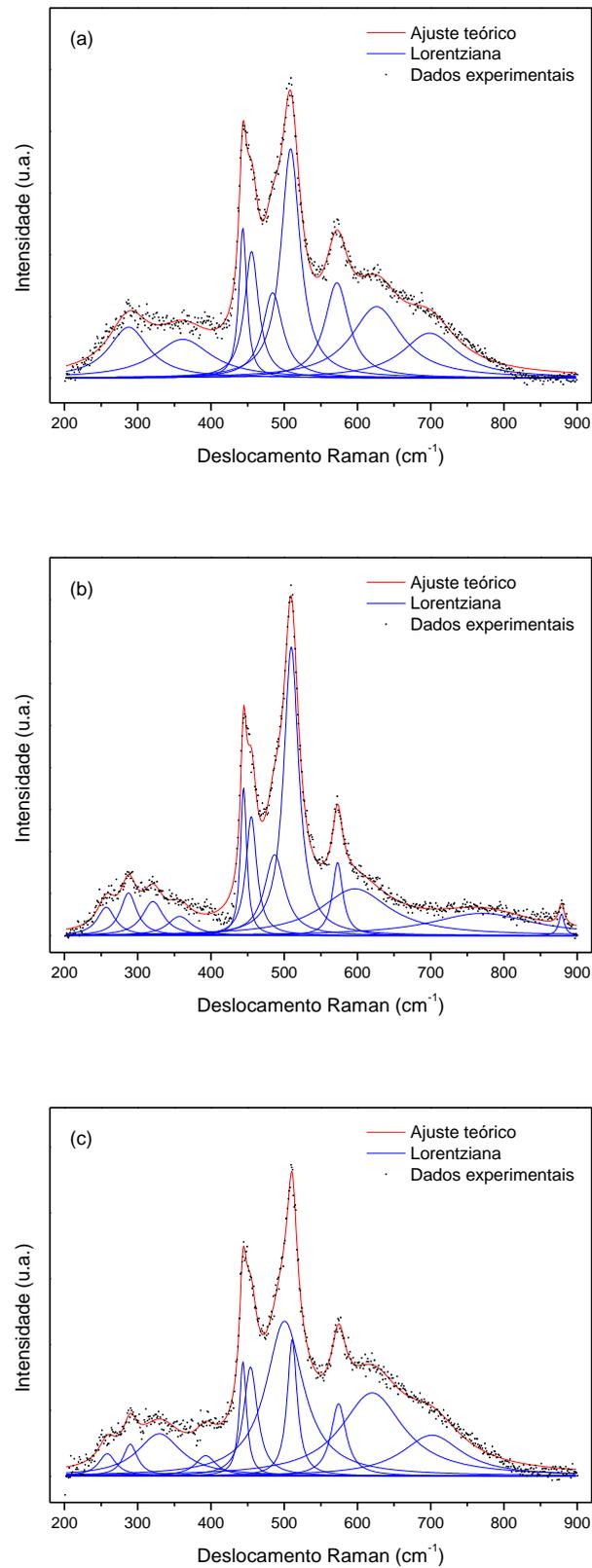


Figura 35: Espectros de espalhamento Raman dos pós $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Mo}_x)_4\text{O}_{12}$ com (a) $x=1,00\%$; (b) $x=2,00\%$ e (c) $x=3,00\%$ em mol calcinados a 850°C por 2h pelo método de mistura de óxidos. Os quadrados pretos são pontos experimentais e as linhas sólidas são ajustes com linhas Lorentzianas.

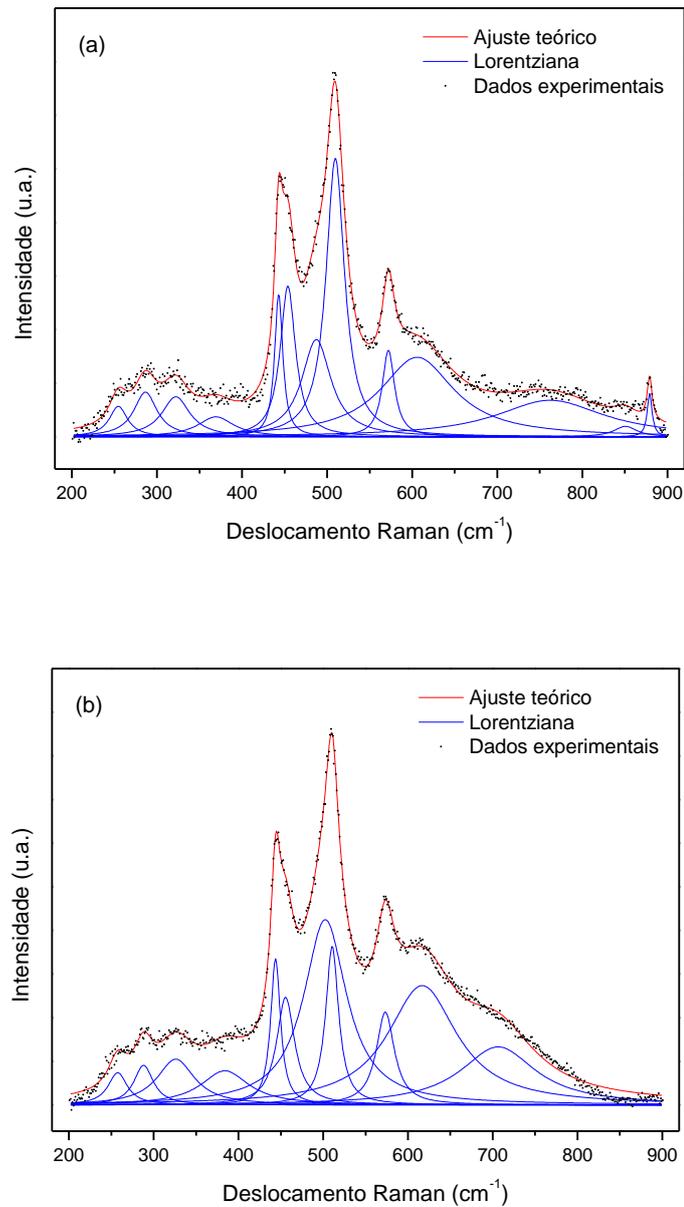


Figura 36: Espectros de espalhamento Raman dos pós $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Mo}_x)_4\text{O}_{12}$ com (a) $x=4,00\%$ e (b) $x=5,00\%$ em mol calcinados a 850°C por 2h pelo método de mistura de óxidos. Os quadrados pretos são pontos experimentais e as linhas sólidas são ajustes com linhas Lorentzianas.

Tabela 6: Modos Raman observado no ajuste teórico para sistema do CCTO modificado com molibdênio calcinado a 850°C por 2h.

Modo	Teórico	Experimental	Temperatura 850°C				
			Concentração				
			1% Mo	2% Mo	3% Mo	4% Mo	5% Mo
CaCu₃Ti₄O₁₂	[28]	[28]					
Fg(1)	280	292	289	288	290	286	288
Eg(1)	318	-	-	-	-	-	-
Fg(2)	405	400?	-	-	-	-	-
Ag(1)	428	445	443	444	444	443	444
Ag(2)	512	511	509	510	511	510	511
Eg(2)	548	499	484	487	500	487	502
Fg(3)	574	574	572	573	574	572	573
Fg(4)	708	-	698	-	702	-	706
TiO₂	[81]						
Bg(1)	143	-	-	-	-	-	-
combinação[83]	235	-	-	-	-	-	-
Eg(1)	447	-	455	455	454	454	455
Ag (1)	612	-	-	597	620	605	616
Bg(2)	826	-	-	-	-	-	-
CuO	[81]						
Ag	298	-	-	-	-	-	-
Bg(1)	345	-	361	357	-	369	-
Bg(2)	630	-	626	-	-	-	-
CaMoO₄	[84]						
Bg	-	214	-	-	-	-	-
Eg	-	267	-	257	258	255	257
Ag	-	322	-	320	-	322	-
Bg	-	328	-	-	329	-	326
Bg	-	391	-	-	393	-	384
Eg	-	402	-	-	-	-	-
Eg	-	792	-	770	-	762	-
Bg	-	845	-	-	-	850	-
Ag	-	877	-	879	-	879	-

Fonte: Dados da autora.

4.5. Medidas de espectroscopia de absorção no infravermelho (FT-IR)

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho foi utilizada como uma técnica complementar ao espalhamento Raman, procurando com isto, identificar possíveis modificações no comportamento das unidades estruturais referentes ao CCTO e ou detectar prováveis presenças de fases adicionais ou espécies contaminantes adsorvidas na superfície da amostra.

Os pós obtidos pela decomposição térmica dos precursores de CCTO ($\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$) calcinados entre 900°C e 950°C por 2h para o $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x)_4\text{O}_{12}$ ($x=0,00\%$; $1,00\%$; $2,00\%$; $3,00\%$; $4,00\%$; e $5,00\%$ em mol), Figura 37 e 38, e de 800°C e 850°C por 2h para $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Mo}_x)_4\text{O}_{12}$ ($x=0,00\%$; $1,00\%$; $2,00\%$; $3,00\%$; $4,00\%$; e $5,00\%$ em mol), Figura 39 e 40, foram caracterizados por espectroscopia vibracional na região de 400cm^{-1} a 2000cm^{-1} no infravermelho.

Pela teoria de grupos, o CCTO possui 11 modos ativos na região do IV, sendo 7 desses modos abaixo de 400cm^{-1} , e os quatro restantes estão no intervalo de 400cm^{-1} a 600cm^{-1} . Os modos ativos teóricos são: 125cm^{-1} , 141cm^{-1} , 160cm^{-1} , 205cm^{-1} , 264cm^{-1} , 314cm^{-1} , 394cm^{-1} , 429cm^{-1} , 483cm^{-1} , 507cm^{-1} e 563cm^{-1} [85]. Apenas os modos acima de 400cm^{-1} (429cm^{-1} , 483cm^{-1} , 507cm^{-1} e 563cm^{-1}) foram possíveis de serem detectados devido ao limite imposto pelo alcance espectral (400cm^{-1} a 4000cm^{-1}) do equipamento WQF-510A (Rayleigh, China). Desses quatro modos foram verificados três modos experimentalmente, 411cm^{-1} , 490cm^{-1} e 542cm^{-1} , atribuídos pela à ligação M-O, principalmente pelo deslocamento dos íons de Ti e O, típicas de estiramento Ti-O em que os cátions Ti^{4+} são coordenados octahedralmente [85]. Esse resultado confirma o obtido da espectroscopia Raman, Figuras 25 a 28.

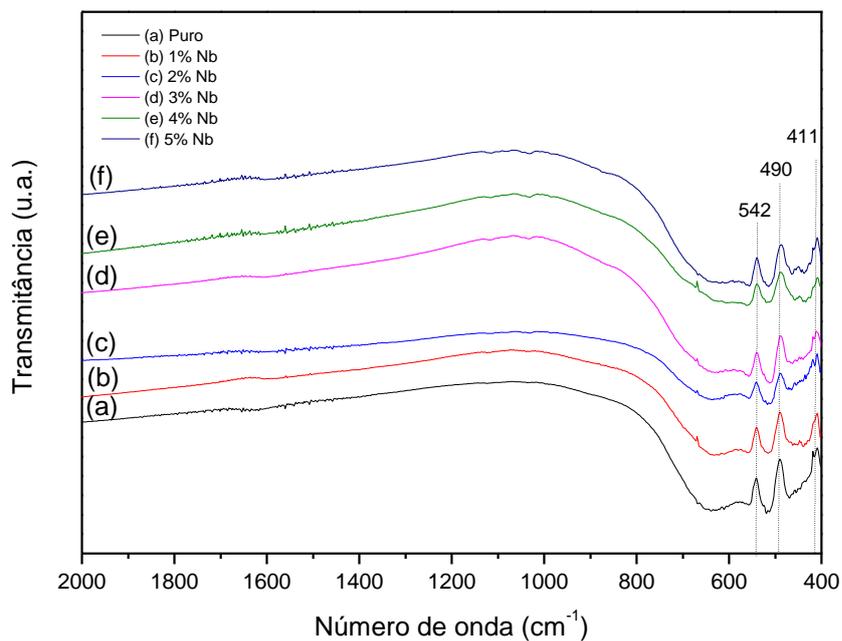


Figura 37: Espectros FT-IR dos pós de $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x)_4\text{O}_{12}$ com (a) $x=0,00\%$; (b) $x=1,00\%$; (c) $x=2,00\%$; (d) $x=3,00\%$; (e) $x=4,00\%$ e (f) $x=5,00\%$ em mol calcinados a 900°C por 2h pelo método de mistura de óxidos.

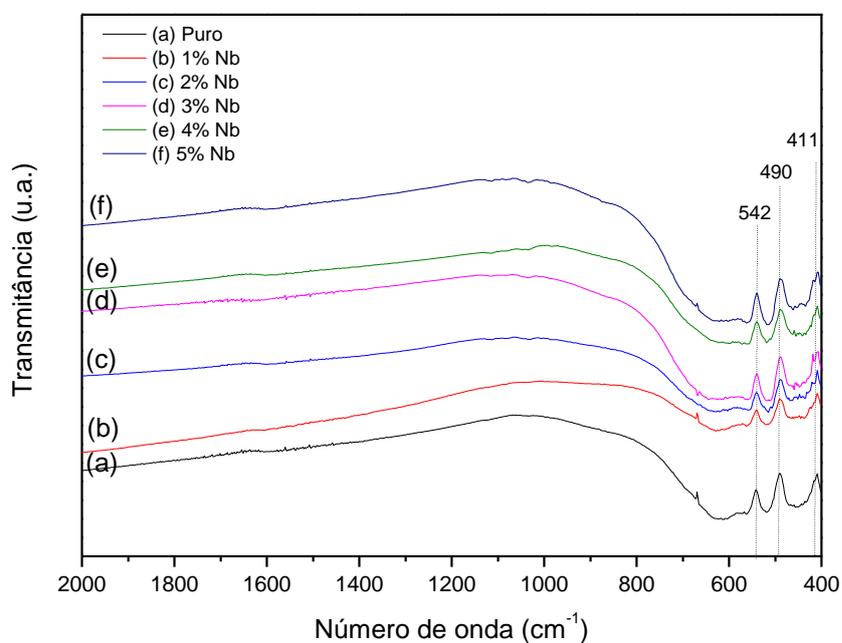


Figura 38: Espectros FT-IR dos pós de $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x)_4\text{O}_{12}$ com (a) $x=0,00\%$; (b) $x=1,00\%$; (c) $x=2,00\%$; (d) $x=3,00\%$; (e) $x=4,00\%$ e (f) $x=5,00\%$ em mol calcinados a 950°C por 2h pelo método de mistura de óxidos.

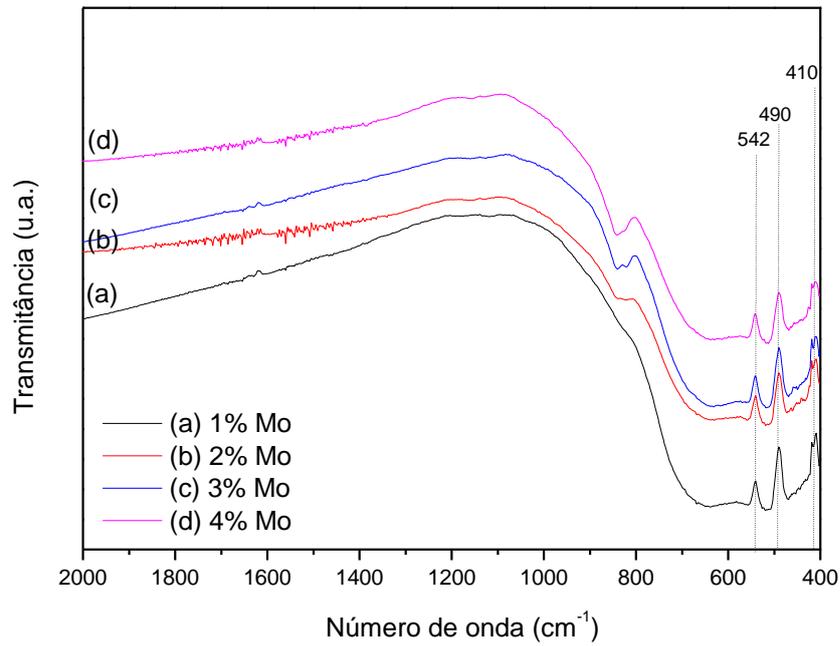


Figura 39: Espectros FT-IR dos pós de $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Mo}_x)_4\text{O}_{12}$ com (a) $x=1,00\%$; (b) $x=2,00\%$; (c) $x=3,00\%$ e (d) $x=4,00\%$ em mol calcinados a 800°C por 2h pelo método de mistura de óxidos.

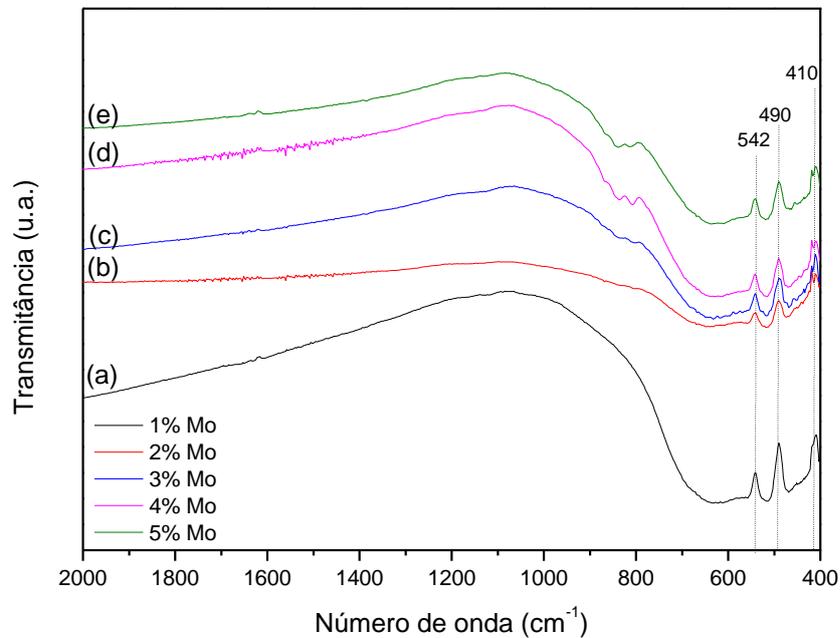


Figura 40: Espectros FT-IR dos pós de $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Mo}_x)_4\text{O}_{12}$ com (a) $x=1,00\%$; (b) $x=2,00\%$; (c) $x=3,00\%$; (d) $x=4,00\%$ e (e) $x=5,00\%$ em mol calcinados a 850°C por 2h pelo método de mistura de óxidos.

4.6. Espectroscopia óptica nas regiões do ultravioleta e visível (UV-Vis)

Nos materiais condutores, a energia do GAP é nula, ou muito baixa, sendo que elétrons possam facilmente passar para a banda de condução e estabelecer uma corrente. Nos materiais isolantes, essa banda é bastante larga, o que dificulta essa passagem e por consequência, a corrente. Nos materiais semicondutores a distância entre essas bandas tem um valor intermediário. Isso os dá a característica de serem, normalmente isolantes, mas sob alguma ação externa, como temperatura, iluminação ou campo elétrico, passam a conduzir. Isso se deve ao fato de o material ter seu nível de Fermi no GAP, entre a banda de valência, com muitos elétrons disponíveis, e a banda de condução, com poucos elétrons. Os agentes externos devem proporcionar aos elétrons energia suficiente para passar da banda de valência à banda de condução.

As características de tensão corrente de um dispositivo varistor são controladas pela existência de uma barreira eletrostática nas fronteiras de grãos e da camada intermediária formada no grão e no contorno de grão pela inserção de defeitos e dopante. Essa camada intermediária é avaliada pela energia de *band gap*, em que quanto maior essa energia maior a tensão aplicada para o material passar do estado ôhmico para o não-ôhmico.

As Figuras 41 e 42 ilustram os espectros de UV-Vis dos cristais de $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x)_4\text{O}_{12}$ ($x=0,00\%$; $1,00\%$; $2,00\%$; $3,00\%$; $4,00\%$; e $5,00\%$ em mol), as Figuras 43 e 44 ilustram os espectros de UV-Vis dos cristais de $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Mo}_x)_4\text{O}_{12}$ ($x=0,00\%$; $1,00\%$; $2,00\%$; $3,00\%$; $4,00\%$; e $5,00\%$ em mol) em diferentes temperaturas e a Tabela 7 ilustra os valores da energia do *band gap* em função da concentração e da temperatura.

A energia do *band gap* obtida foi inferior ao encontrado na literatura ^[86], devido a inserção de defeitos e estados intermediários. O aumento da concentração de molibdênio e da temperatura de calcinação, o valor da energia do *band gap* ótico da amostra diminui, provavelmente devido ao aumento vacâncias de oxigênio (equações modificada 4.10 a 4.17), distorções nas ligações que são capazes de promover a formação de estados intermediários de energia dentro do *band gap*. Já com o nióbio como doador a energia do *band gap* aumenta com o aumento da temperatura, isso se deve ao desaparecimento de níveis eletrônicos intermediários, principalmente através da redução da densidade de defeitos, pois o material ficou mais cristalino (Figuras 21, 22, 25 e 26). Como os valores da energia do *band gap* ótico estão bem próximas não dá para inferir a mudança devido a concentração do dopante ou pela temperatura.

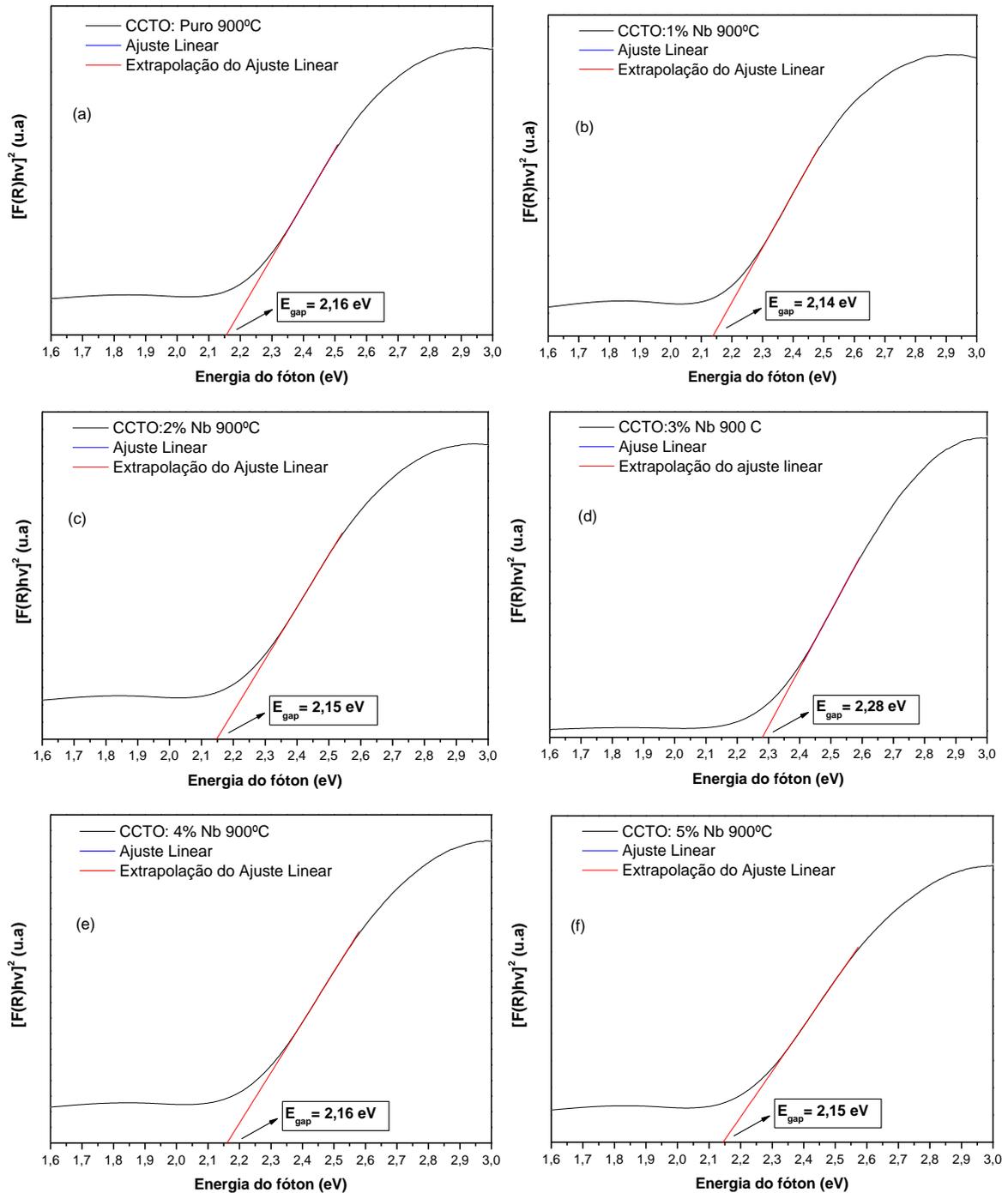


Figura 41: Espectros de absorvância de UV-Vis dos pós $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x)_4\text{O}_{12}$ com (a) $x=0,00\%$; (b) $x=1,00\%$; (c) $x=2,00\%$; (d) $x=3,00\%$; (e) $x=4,00\%$ e (f) $x=5,00\%$ em mol calcinados a 900°C por 2h pelo método de mistura de óxidos.

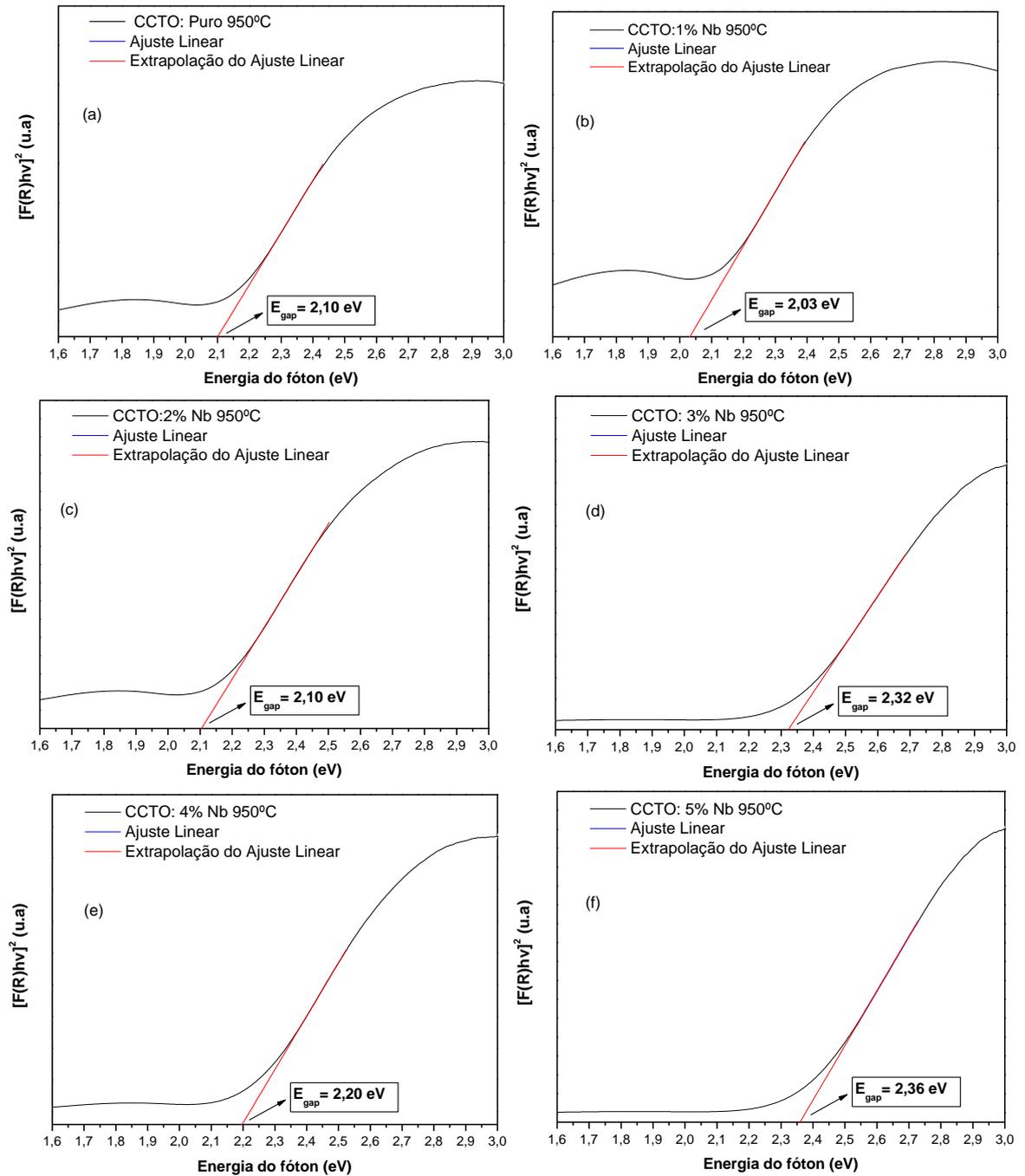


Figura 42: Espectros de absorvância de UV-Vis dos pós $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x)_4\text{O}_{12}$ com (a) $x=0,00\%$; (b) $x=1,00\%$; (c) $x=2,00\%$; (d) $x=3,00\%$; (e) $x=4,00\%$ e (f) $x=5,00\%$ em mol calcinados a 950°C por 2h pelo método de mistura de óxidos.

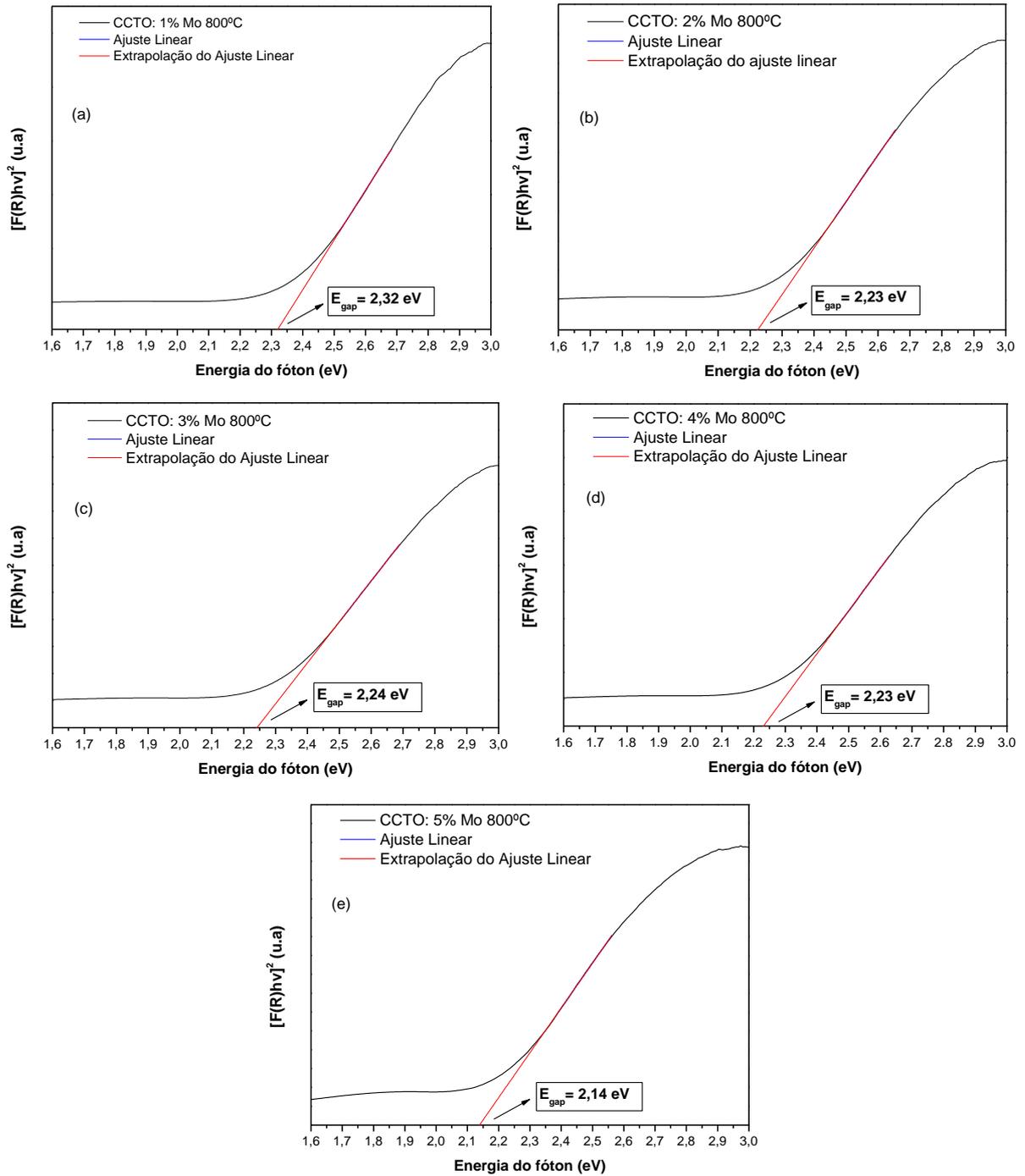


Figura 43: Espectros de absorvância de UV-Vis dos pós $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Mo}_x)_4\text{O}_{12}$ com (a) $x=1,00\%$; (b) $x=2,00\%$; (c) $x=3,00\%$; (d) $x=4,00\%$ e (e) $x=5,00\%$ em mol calcinados a 800°C por 2h pelo método de mistura de óxidos.

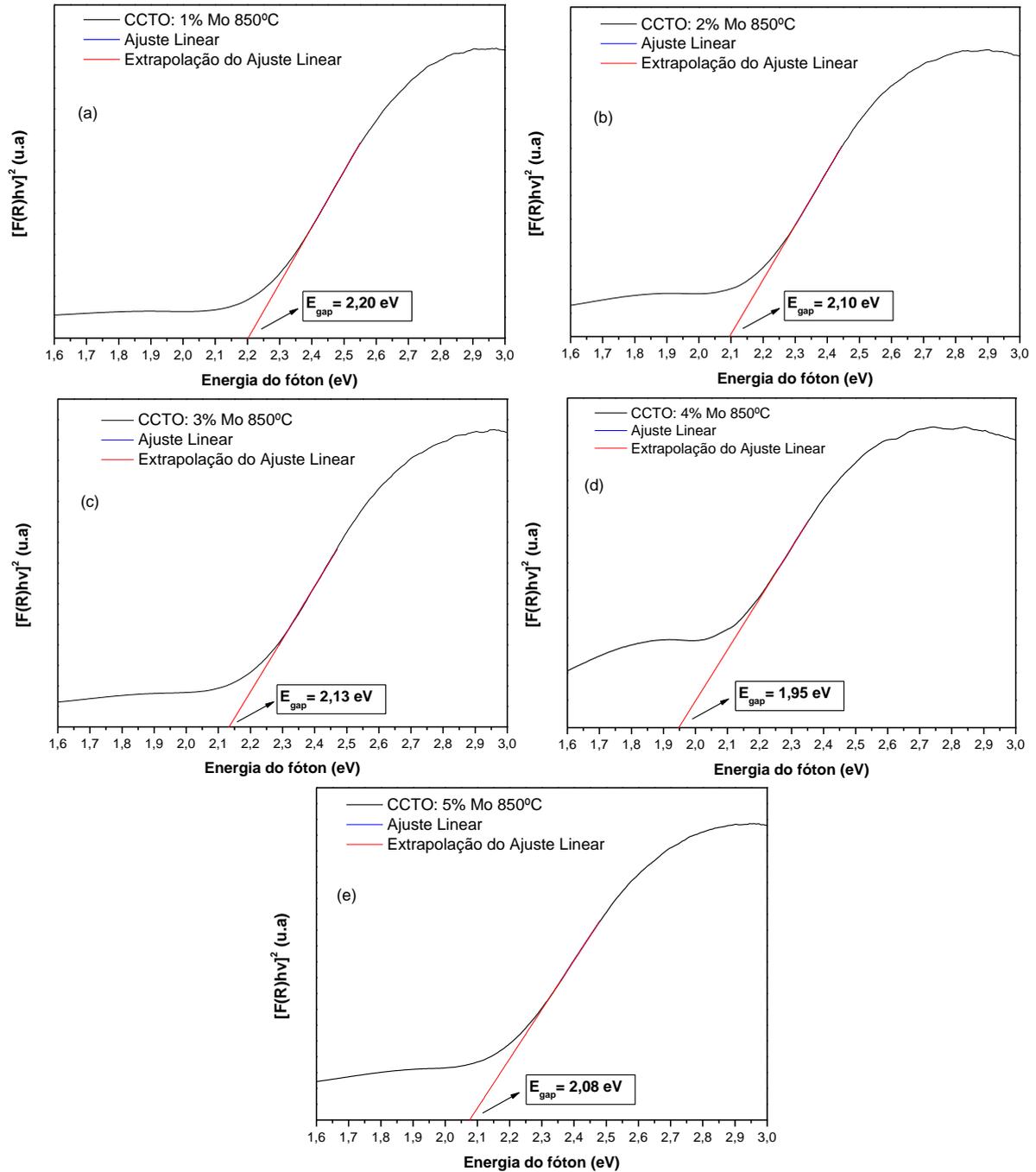


Figura 44: Espectros de absorvância de UV-Vis dos pós $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Mo}_x)_4\text{O}_{12}$ com (a) $x=1,00\%$; (b) $x=2,00\%$; (c) $x=3,00\%$; (d) $x=4,00\%$ e (e) $x=5,00\%$ em mol calcinados a 850°C por 2h pelo método de mistura de óxidos.

Tabela 7: Energia do *band gap*.

Amostra	Temperatura Calcinação (°C)			
	800	850	900	950
CCTO: puro	-	-	2,16	2,10
CCTO: 1% Nb	-	-	2,14	2,03
CCTO: 2% Nb	-	-	2,15	2,10
CCTO: 3% Nb	-	-	2,28	2,32
CCTO: 4% Nb	-	-	2,16	2,20
CCTO: 5% Nb	-	-	2,15	2,36
CCTO: 1% Mo	2,32	2,20	-	-
CCTO: 2% Mo	2,23	2,10	-	-
CCTO: 3% Mo	2,24	2,13	-	-
CCTO: 4% Mo	2,23	1,95	-	-
CCTO: 5% Mo	2,14	2,08	-	-

Fonte: Dados da autora.

4.7. Densidade a verde e relativa

Segundo a literatura, quanto maior for o empacotamento a verde das partículas maior a densificação quando comparado ao mesmo material com baixa densidade a verde ^{[87][88]}. O empacotamento obtido pela prensagem isostática pode resultar na aproximação das partículas levando a um maior número de pontos em contatos e conseqüentemente, a uma menor energia de difusão e transporte de massa, levando a uma maior densificação. A densidade relativa das cerâmicas sinterizadas a 975°C e 1000°C por 2h com Mo como doador de elétrons e a 1000°C e 1050°C com Nb foram determinadas pelo princípio de Arquimedes em relação à densidade teórica do titanato de cobre e cálcio $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (5,04 g/cm³). As Tabelas 8 e 9 ilustram as densidades a verde e relativa em função das temperaturas de síntese do CCTO dopado com Nb e Mo, respectivamente. Observa-se que o molibdênio diminui a densidade relativa do CCTO (Tabela 9), isso se deve pela formação de fase líquida (Figuras 47 e 49), pois o molibdênio reduziu o ponto de fusão do material (Figura 19 e 20). Para as amostras dopadas com nióbio a densidade não foi influenciada pela adição do dopante. O aumento da temperatura de calcinação levou a um pequeno aumento na densidade a verde do material, Tabela 8 e 9. Já o aumento da temperatura de sinterização, de 1000°C para 1050°C nas

amostras com Nb e de 975°C para 1000°C no caso de Mo, levou a um aumento considerável na densidade relativa do material para todas as concentrações. Com isso as amostras com temperatura de sinterização de 1050°C e 1000°C para a mostras dopadas com Nb e Mo, respectivamente, foram escolhidas para realizar a microscopia eletrônica de varredura e as caracterizações elétricas.

Tabela 8: Densidade dos compactos a verde e relativa dos pós $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x)_4\text{O}_{12}$ para valores de $x=0,00\%$; $1,00\%$; $2,00\%$; $3,00\%$; $4,00\%$; $5,00\%$ em mol.

Sistemas	Temperatura	Densidade a verde (%)	Densidade relativa (%)	
	Calcinação (°C)		1000°C	1050°C
CCTO: puro	900	49,51	90,7	95,32
	950	51,73	92,75	94,25
CCTO:1%Nb	900	50,72	94,35	94,47
	950	52,42	87,88	94,59
CCTO:2%Nb	900	51,95	80,85	92,54
	950	51,17	77,15	92,13
CCTO:3%Nb	900	49,85	82,25	96,43
	950	49,95	79,64	96,89
CCTO:4%Nb	900	49,43	75,68	92,5
	950	51,12	74,5	84,06
CCTO:5%Nb	900	49,2	74,77	93,37
	950	50,52	73,96	93,04

Fonte: Dados da autora.

Tabela 9: Densidade dos compactos a verde e relativa dos pós $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Mo}_x)_4\text{O}_{12}$ para valores de $x=1,00\%$; $2,00\%$; $3,00\%$; $4,00\%$; $5,00\%$ em mol.

Sistemas	Temperatura	Densidade a	Densidade relativa (%)	
	Calcinação	verde (%)	975°C	1000°C
CCTO:1%Mo	800	50,82	79,56	83,30
	850	52,96	80,91	84,63
CCTO:2%Mo	800	53,69	90,60	91,91
	850	55,00	91,91	92,03
CCTO:3%Mo	800	51,46	69,96	87,44
	850	53,81	85,31	87,71
CCTO:4%Mo	800	53,80	89,97	90,37
	850	53,42	89,43	90,55
CCTO:5%Mo	800	52,68	89,51	92,10
	850	53,4	88,97	91,11

Fonte: Dados da autora.

4.8. Microscopia Eletrônica de varredura (MEV)

A influência do dopante no tamanho de grão pode ser observada nas micrografias das Figura 45, 46 e 47 que ilustram a influência do dopante na rede do $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, observa-se que Nb (Figura 46) inibiu o crescimento dos grãos reduzindo o tamanho de grão, e o Mo (Figura 47) por possuir fases secundárias depositadas nos contornos de grãos reduziu o tamanho do grão, que foi comprovado pela medida do tamanho médio de grão pelo método planimétrico que pode ser observado na Tabela 10.

Na micrografia do $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, Figura 45, é possível observar a formação de grãos anômalos, e dentro de cada grão possui vários grãos menores que pode estar associado ao processamento que levaram a formação de aglomerados que após o processo de sinterização formaram intra-aglomerados (Figura 18).

Para as micrografias do $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x)_4\text{O}_{12}$ ($x= 3,00\%$ em mol), Figura 48, é possível observar a formação de grãos hexagonais. Já na micrografia do $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Mo}_x)_4\text{O}_{12}$ ($x= 2,00\%$ em mol), Figura 47, é possível observar a formação de grãos esféricos típicos de pós processados pelo método de mistura de óxidos, sendo possível observar as fases secundárias nos contornos de grãos conforme observada nos difratogramas de raios X, Figuras

23 e 24, que é melhor observada na Figura 49 que mostra a deposição das fases secundárias nos contornos de grãos. Essa deposição de fases secundárias também foi observada por Thongbai ^[10] ao adicionar 0,02% de molibdênio. Além de observar existência de maior quantidade de poros intergranulares em relação ao sistema estequiométrico, o que significou a diminuição da densidade do material.

Tabela 10: Tamanho médio de grão.

Sistema	Tamanho médio de grão (μm)
CCTO: puro	5,86 \pm 0,03
CCTO: 2%Mo	3,53 \pm 0,04
CCTO: 3%Nb	0,81 \pm 0,01

Fonte: Dados da autora.

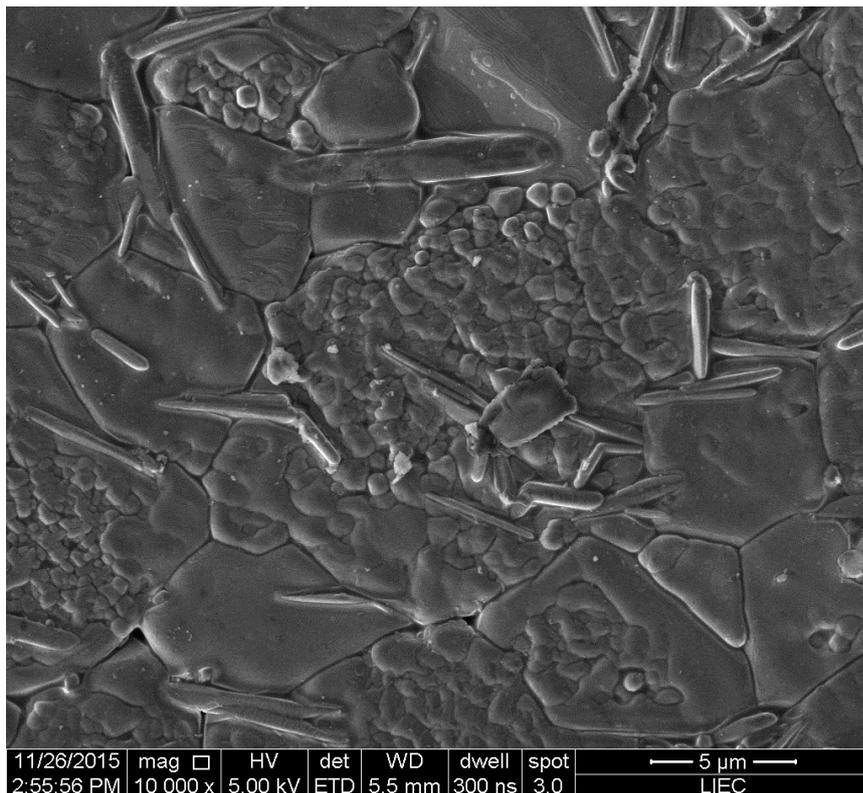


Figura 45: Micrografia da pastilha cerâmica de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ sinterizada a 1050°C por 2h com um aumento de 10000x.

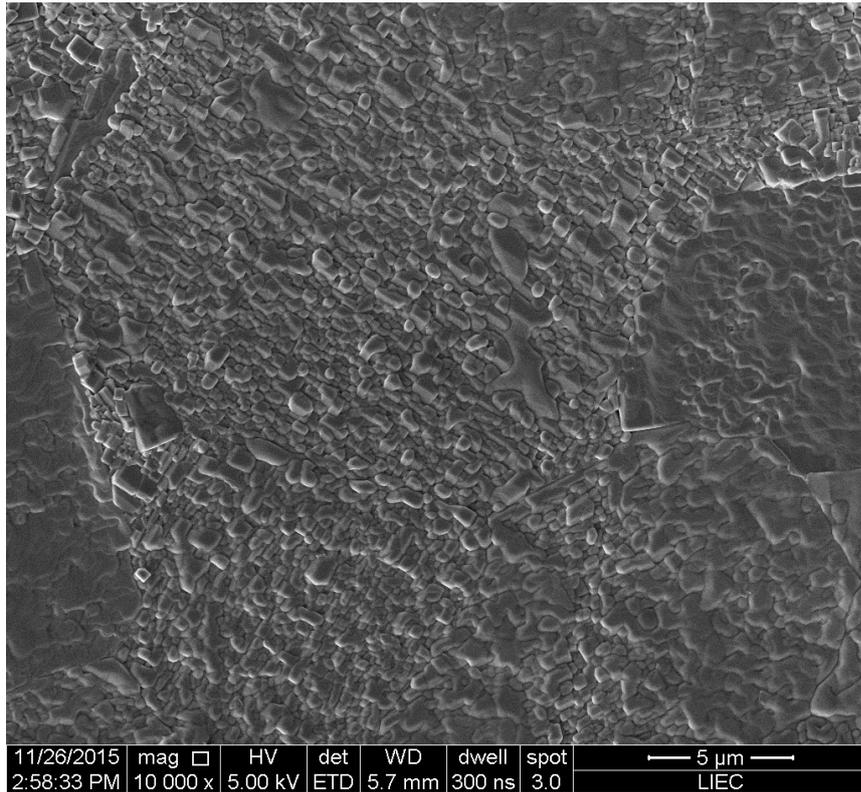


Figura 46: Micrografia da pastilha cerâmica de $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x)_4\text{O}_{12}$ com $x=3,00\%$ em mol, sinterizada a 1050°C com um aumento de $10000\times$.

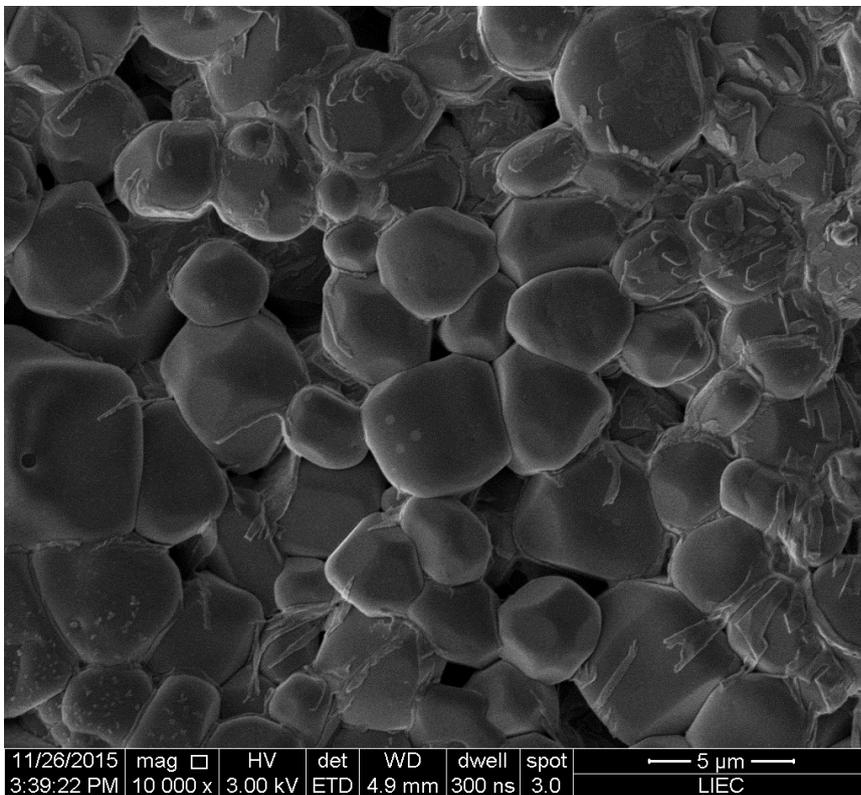


Figura 47: Micrografia da pastilha cerâmica de $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Mo}_x)_4\text{O}_{12}$ com $x=2,00\%$ em mol, sinterizada a 1000°C com um aumento de $10000\times$.

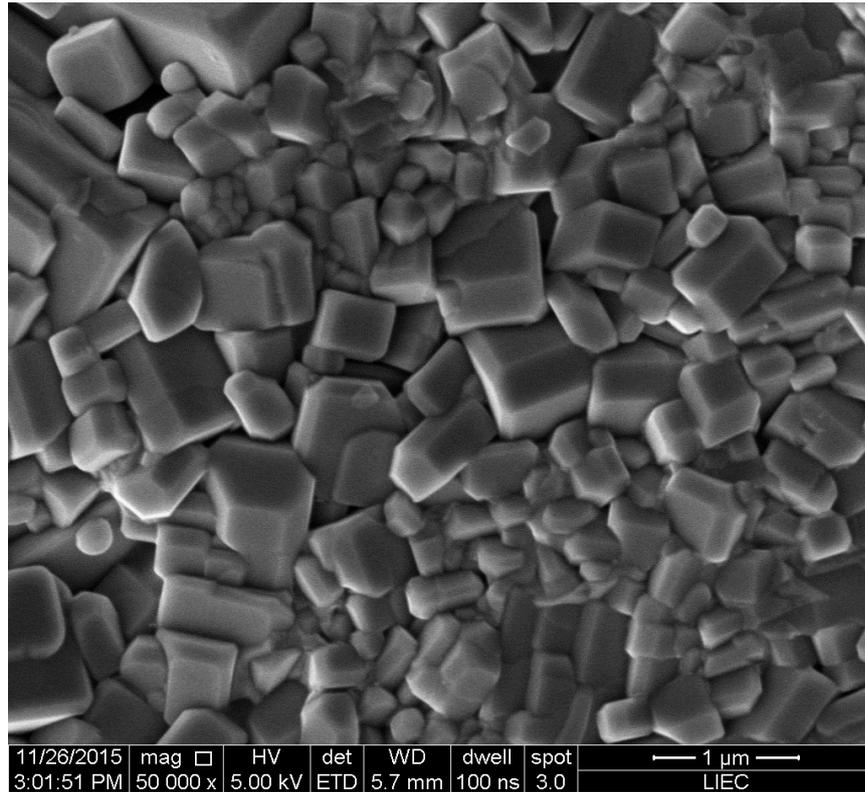


Figura 48: Micrografia da pastilha cerâmica de $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x)_4\text{O}_{12}$ com $x=3,00\%$ em mol, sinterizada a 1050°C com um aumento de $50000\times$.

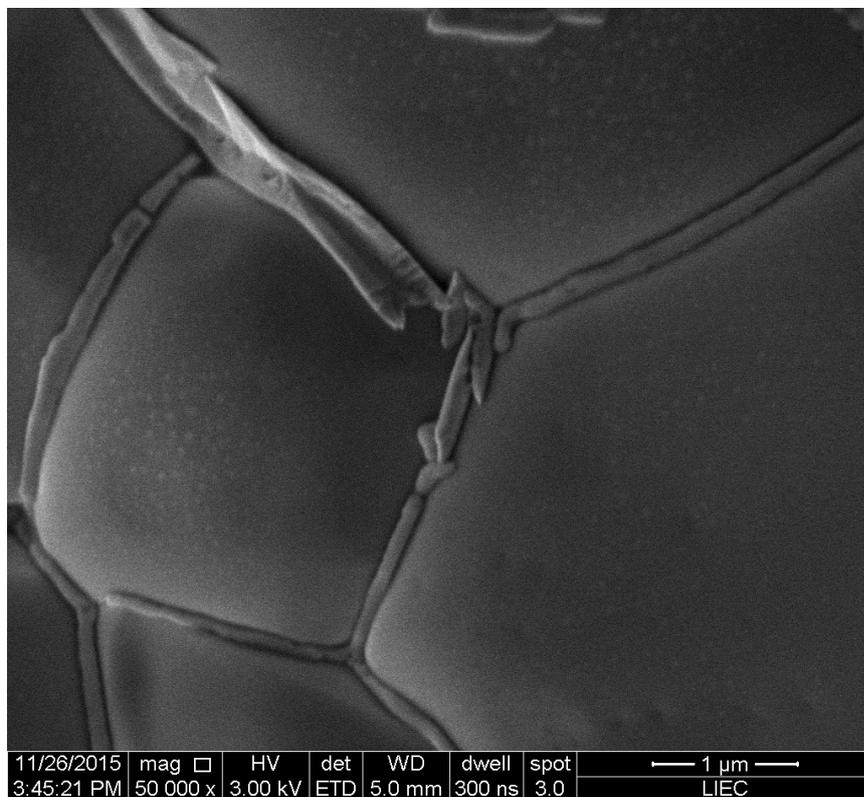


Figura 49: Micrografia da pastilha cerâmica de $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Mo}_x)_4\text{O}_{12}$ com $x=2,00\%$ em mol, sinterizada a 1000°C com um aumento de $50000\times$.

4.9. Caracterização Elétrica

Nesta seção serão apresentados os resultados de medidas elétricas dos diferentes sistemas estudados.

4.9.1. Medidas tensão corrente e espectroscopia de impedância

As Figuras 50 e 51 ilustram a variação entre o campo elétrico e a densidade de corrente para amostra de CCTO dopadas com nióbio. As condições de obtenção das amostras seguiram duas etapas: uma de calcinação a 900°C seguida uma sinterização a 1000°C e 1050°C. Observa que quando aumentamos a concentração de nióbio promoveu maior resistividade nos contornos de grãos quando sinterizados a temperatura de 1000°C, Figura 50 e Tabela 11, observamos também que a resistividade promoveu uma maior tensão de ruptura, a partir da concentração de 1% até 4% não foi possível obter a tensão de ruptura devido ao alto campo necessário para ruptura da cerâmica impedindo a determinação da ruptura e do coeficiente não linear. Para as cerâmicas sinterizadas a 1050°C, Figura 51 e Tabela 11, observa-se um decréscimo da tensão de ruptura linearmente com a concentração do dopante, esta propriedade está associada ao aumento da temperatura que provavelmente promoveu uma menor resistividade nos contornos de grão (Figura 52), e a mudança de oxidação do Cu^{+2} para Cu^{+1} que torna a cerâmica mais condutora de forma que a tensão de ruptura e o coeficiente de não linearidade diminuem com a concentração do dopante, sendo possível aplicação apenas em dispositivos varistores de baixa tensão (24V/cm a 120V/cm).

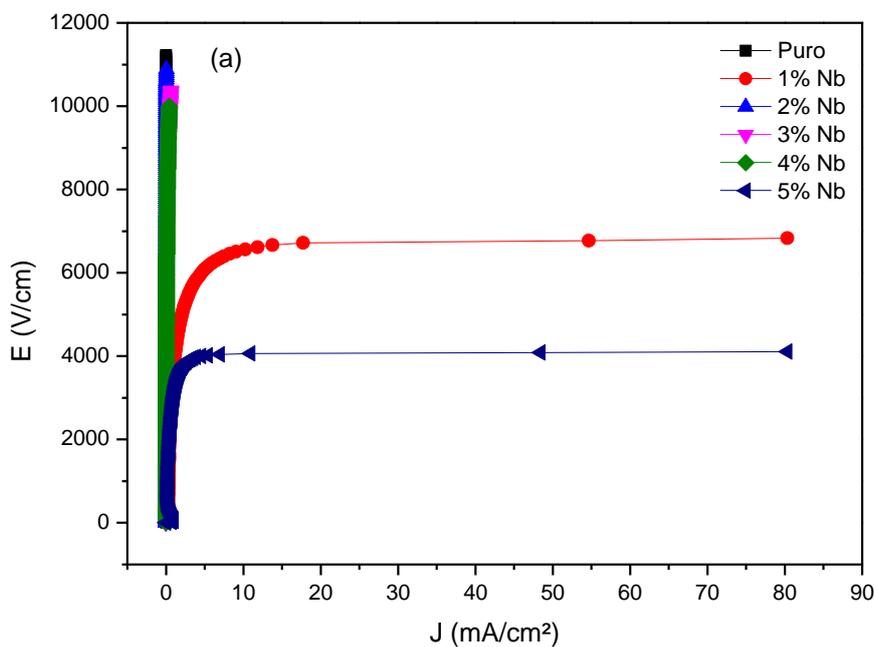


Figura 50: Curva tensão corrente medida em diferentes concentrações para o sistema $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x)_4\text{O}_{12}$ para valores de $x = 0,00\%$; $1,00\%$; $2,00\%$; $3,00\%$; $4,00\%$ e $5,00\%$ em mol calcinado a 900°C e sinterizados a 1000°C por 2h.

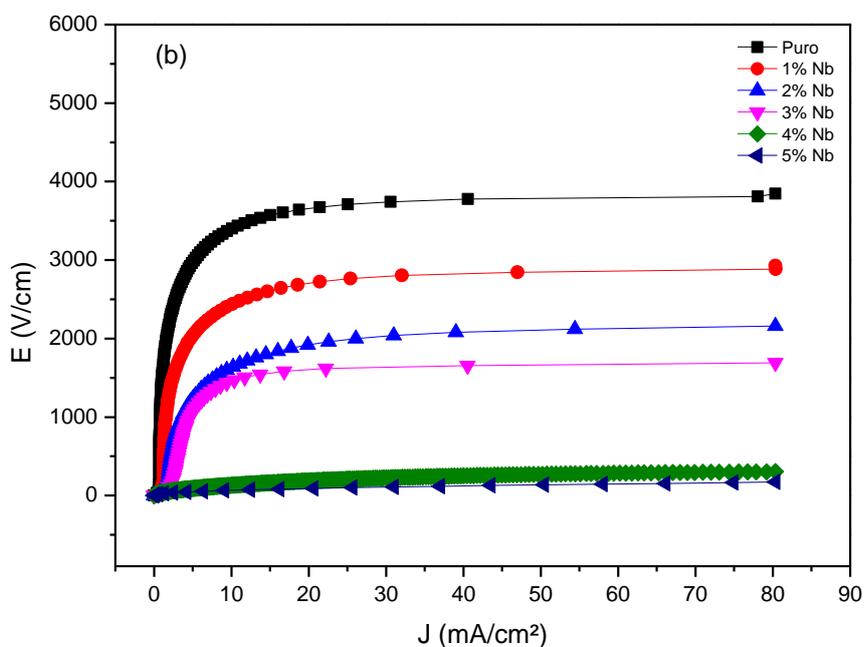


Figura 51: Curva tensão corrente medida em diferentes concentrações para o sistema $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x)_4\text{O}_{12}$ para valores de $x = 0,00\%$; $1,00\%$; $2,00\%$; $3,00\%$; $4,00\%$ e $5,00\%$ em mol calcinado a 900°C e sinterizados a 1050°C por 2h.

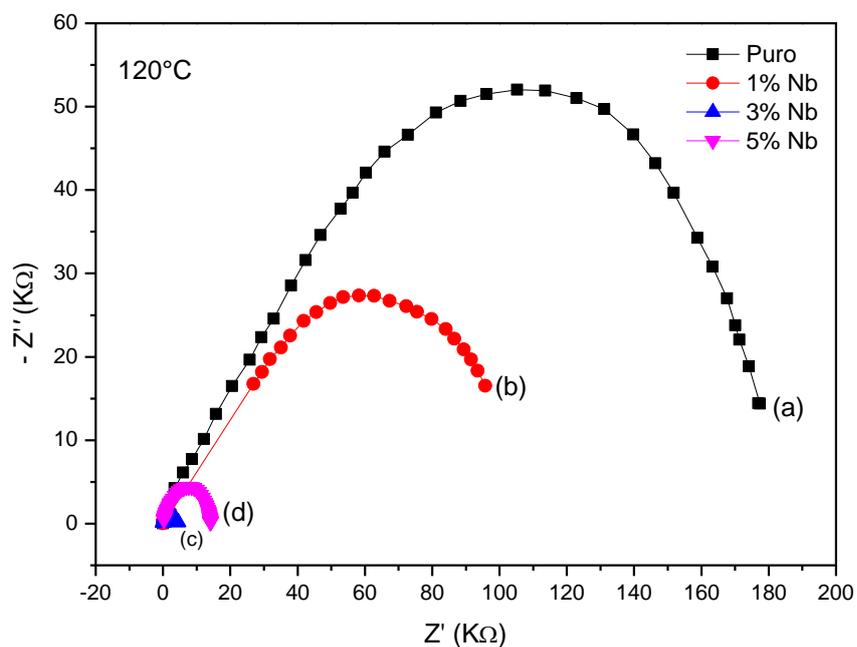


Figura 52: Espectros de impedância realizado a 120°C do sistema $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x)_4\text{O}_{12}$ para (a) $x=0,00\%$, (b) $x=1,00\%$ (c) $x=3,00\%$ e (d) $x=5,00\%$ em mol calcinado a 900°C e sinterizado a 1050°C por 2h.

Tabela 11: Tensão de ruptura (E_r), coeficiente de não linearidade (α), corrente de fuga (I_f) e tensão por barreira (V_b) para sistema do CCTO modificado com nióbio calcinado a 900°C e sinterizado em diferentes temperaturas.

Sistemas	Temperatura Calcinação (°C)	Temperatura Sinterização (°C)	Densidade a verde (%)	Densidade relativa (%)	E_r (V/cm) (1mA/cm ²)	α	I_f (A)	V_b (V/barreira)	Tamanho médio de grão (μm)
CCTO: puro	900	1000°C	49,51	90,7	-	-	-	-	5,86±0,03
		1050°C		95,32	1496,6	4,18	2,13 x10 ⁻⁴	5,97	
CCTO:1%Nb	900	1000°C	50,72	94,35	3763,40	5,93	1,73 x10 ⁻⁴	3,28	0,81±0,01
		1050°C		94,47	121,90	1,84	2,32 x10 ⁻⁴	8,02 x10 ⁻²	
CCTO:2%Nb	900	1000°C	51,95	80,85	-	-	-	-	0,81±0,01
		1050°C		92,54	80,00	1,52	2,47 x10 ⁻⁴	5,18 x10 ⁻²	
CCTO:3%Nb	900	1000°C	49,85	82,25	-	-	-	-	0,81±0,01
		1050°C		96,43	40,47	1,30	2,11 x10 ⁻⁵	2,41 x10 ⁻²	
CCTO:4%Nb	900	1000°C	49,43	75,68	-	-	-	-	0,81±0,01
		1050°C		92,5	37,03	2,03	1,77 x10 ⁻⁴	2,78 x10 ⁻²	
CCTO:5%Nb	900	1000°C	49,2	74,77	2884,20	10,43	1,80 x10 ⁻⁴	2,46	0,81±0,01
		1050°C		93,37	24,30	2,27	1,68 x10 ⁻⁴	1,79 x10 ⁻²	

Fonte: Dados da autora. * I_f calculado a partir de 80% da E_r .

As Figuras 53 e 54 ilustram a variação entre o campo elétrico e a densidade de corrente para amostra de CCTO dopadas com molibdênio. As condições de obtenção das amostras seguiram duas etapas: uma de calcinação a 850°C seguida uma sinterização a 975°C e 1000°C. Observa que quando aumentamos a concentração de molibdênio para temperatura de sinterização de 975°C, Figura 53 e Tabela 12, o dopante promoveu a diminuição da tensão de ruptura, a partir da concentração de 4%, pois abaixo dessa concentração não foi possível obter a tensão de ruptura devido ao alto campo necessário para ruptura da cerâmica impedindo a determinação da ruptura e do coeficiente não linear. Para as cerâmicas sinterizadas a 1000°C, Figura 54 e Tabela 12, observa-se também um decréscimo da tensão de ruptura linearmente com a concentração do dopante a partir de 4%, este fenômeno está associado a uma menor resistividade nos contornos de grãos (Figura 55) se aproximado da resistividade da cerâmica pura de CCTO ou aumento da temperatura promoveu uma segunda fase que precipitou ou segregou nos contornos de grãos diminuindo sua resistividade (Figuras 24, 47 e 49) ou uma provável mudança de oxidação do Cu^{+2} para Cu^{+1} que torna a cerâmica mais condutora de forma que a tensão de ruptura e o coeficiente de não linearidade diminuem com o aumento da concentração do dopante acima de 4% de molibdênio.

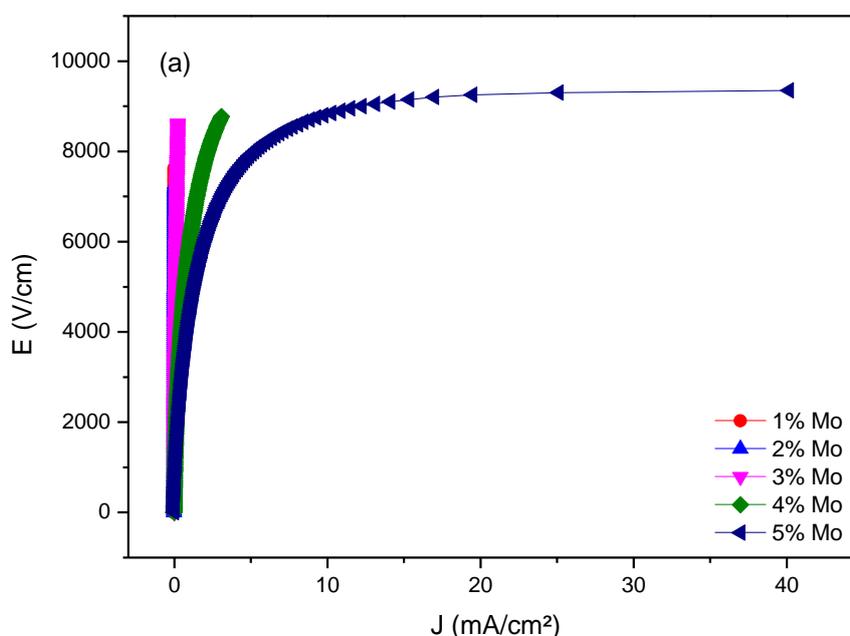


Figura 53: Curva tensão corrente medida em diferentes concentrações para o sistema $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Mo}_x)_4\text{O}_{12}$ para valores de $x = 0,00\%$; $1,00\%$; $2,00\%$; $3,00\%$; $4,00\%$; $5,00\%$ em mol calcinado a 850°C e sinterizados a 975°C por 2h.

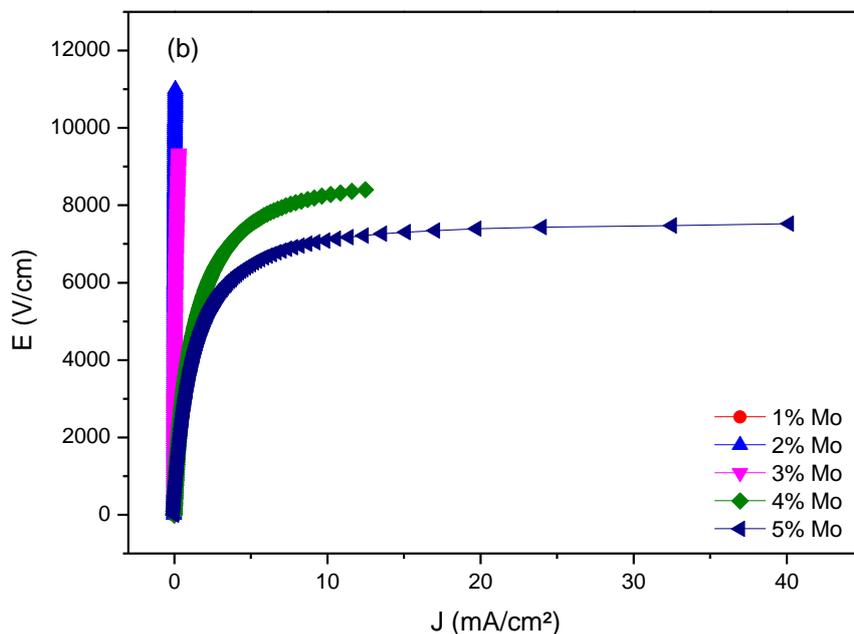


Figura 54: Curva tensão corrente medida em diferentes concentrações para o sistema $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Mo}_x)_4\text{O}_{12}$ para valores de $x=0,00\%$; $1,00\%$; $2,00\%$; $3,00\%$; $4,00\%$; $5,00\%$ em mol calcinado a 850°C e sinterizados a 1000°C por 2h.

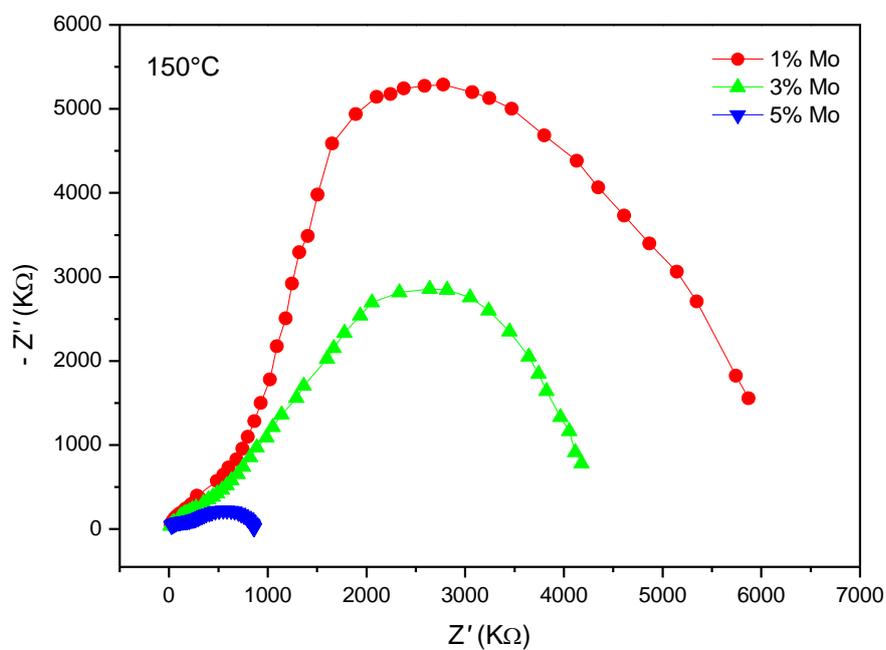


Figura 55: Espectros de impedância realizado a 150°C do sistema $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Mo}_x)_4\text{O}_{12}$ para (a) $x=1,00\%$, (b) $x=3,00\%$ e (c) $x=5,00\%$ em mol calcinado a 850°C e sinterizada a 1000°C por 2h.

Tabela 12: Tensão de ruptura (E_r), coeficiente de não linearidade (α), corrente de fuga (I_f) e tensão por barreira (V_b) para sistema do CCTO modificado com molibdênio calcinado a 850°C e sinterizado em diferentes temperaturas.

Sistemas	Temperatura Calcinação (°C)	Temperatura Sinterização (°C)	Densidade a verde (%)	Densidade relativa (%)	E_r (V/cm) (1mA/cm ²)	α	I_f (A)	V_b (V/barreira)	Tamanho médio de grão (μm)
CCTO:1%Mo	850	975°C	52,96	80,91	-	-	-	-	
		1000°C		84,63	-	-	-	-	
CCTO:2%Mo	850	975°C	55,00	91,91	-	-	-	-	3,53±0,04
		1000°C		92,03	-	-	-	-	
CCTO:3%Mo	850	975°C	53,81	85,31	-	-	-	-	
		1000°C		87,71	-	-	-	-	
CCTO:4%Mo	850	975°C	53,42	89,43	6008,80	2,93	1,56 x10 ⁻⁴	18,61	
		1000°C		90,55	4243,70	3,46	1,68 x10 ⁻⁴	12,59	
CCTO:5%Mo	850	975°C	53,4	88,97	4300	3,84	1,71 x10 ⁻⁴	15,18	
		1000°C		91,11	3521,70	4,18	1,78 x10 ⁻⁴	10,81	

Fonte: Dados da autora. * I_f calculado a partir de 80% da E_r .

4.9.3. Efeito da temperatura nas medidas de tensão corrente

As Figuras 56 e 60 apresentam as curvas características do campo elétrico (J) por densidade de corrente (E) realizada em diferentes temperaturas para o sistema puro e modificado com nióbio, respectivamente.

Na Tabela 13 estão os dados referentes às caracterizações das propriedades elétricas do material extraído das Figuras 56 e 60. Verificou-se que com o aumento da temperatura ocorreu um aumento da condutividade elétrica do material que pode ser observada pela diminuição da tensão de ruptura, do coeficiente não linear e da diminuição dos valores de V_b e pelo aumento da corrente de fuga independente da concentração do dopante.

Nas Figuras 57 e 61 são apresentados as curvas $\ln J$ em função de $E^{1/2}$ em diversas temperaturas para os sistemas $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x)_4\text{O}_{12}$ para valores de $x=0,00\%$ e $x=3,00\%$ mol respectivamente. Observa-se que quando se eleva a temperatura o campo elétrico diminui, ou seja, há um aumento de condutividade com a temperatura (Figuras 56 e 60). Os valores para a altura (ϕ_b) e largura (β) da barreira de potencial foram calculados a partir das inclinações das curvas $\log J \times E^{1/2}$, Figuras 58 e 62, utilizando a equação 2.10 podendo observar os valores na Tabela 14. Em que a altura e largura da barreira de potencial diminuíram com o aumento do dopante, mostrando que o material ficou muito condutivo, e tensão de ruptura decresce quando há um incremento de temperatura o material passará a conduzir. Segundo Zang *et al.* [89] a diminuição da largura da barreira de potencial contribui para a melhoria da constante dielétrica em cerâmicas de CCTO. Portanto, a redução da largura da barreira com a concentração do dopante pode estar contribuindo para um aumento da constante dielétrica em pastilhas cerâmicas de CCTO, conforme sugerido por Zang, fato que será melhor estudado em trabalhos futuros utilizando-se medidas *dc* e *ac*.

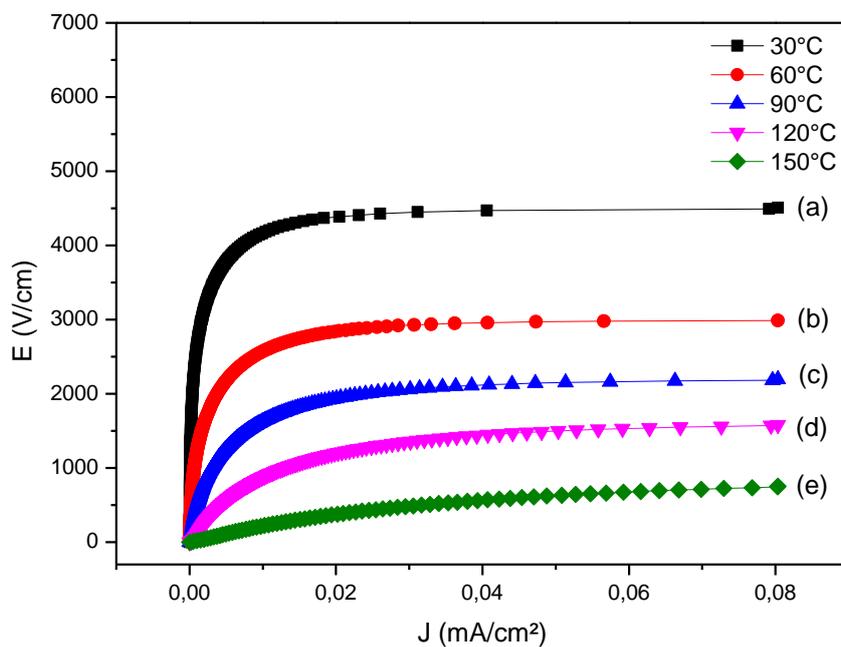


Figura 56: Curva tensão corrente medida em diferentes temperaturas (a) 30°C, (b) 60°C, (c) 90°C, (d) 120°C e (e) 150°C para o sistema $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ calcinado a 900°C e sinterizado a 1050°C por 2h.

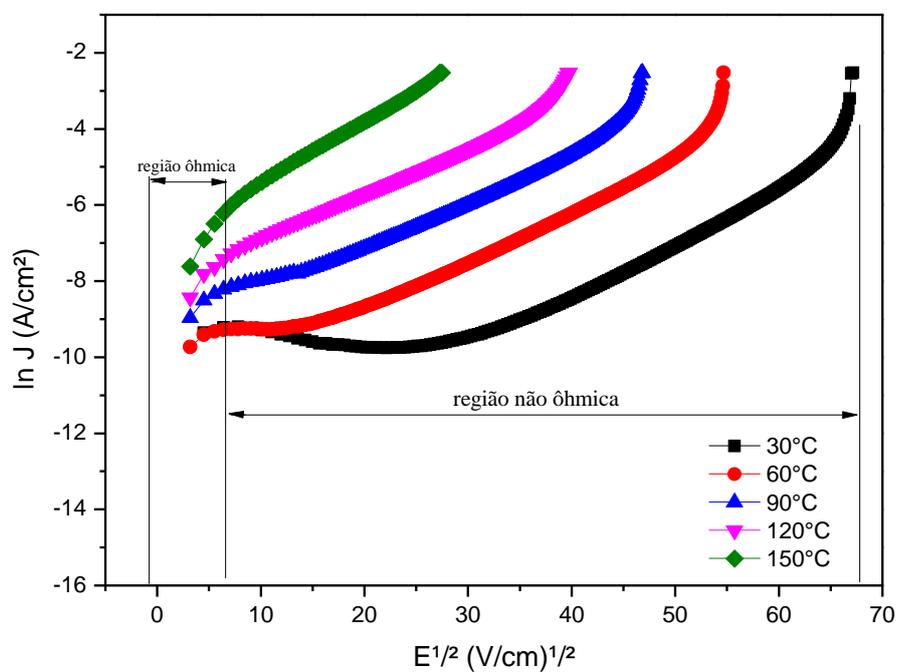


Figura 57: Curva $\ln J$ em função de $E^{1/2}$ medida em diferentes temperaturas para o sistema $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ calcinado a 900°C e sinterizado a 1050°C por 2h.

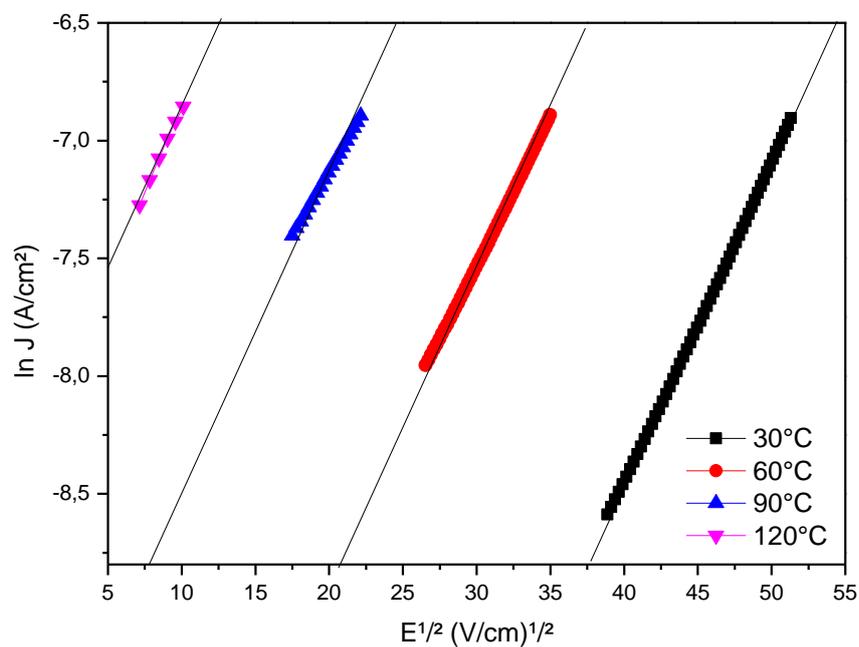


Figura 58: Extrapolação da região ôhmica das curvas $\ln J \times E^{1/2}$ em diferentes temperatura do sistema $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ calcinado a 900°C e sinterizado a 1050°C por 2h.

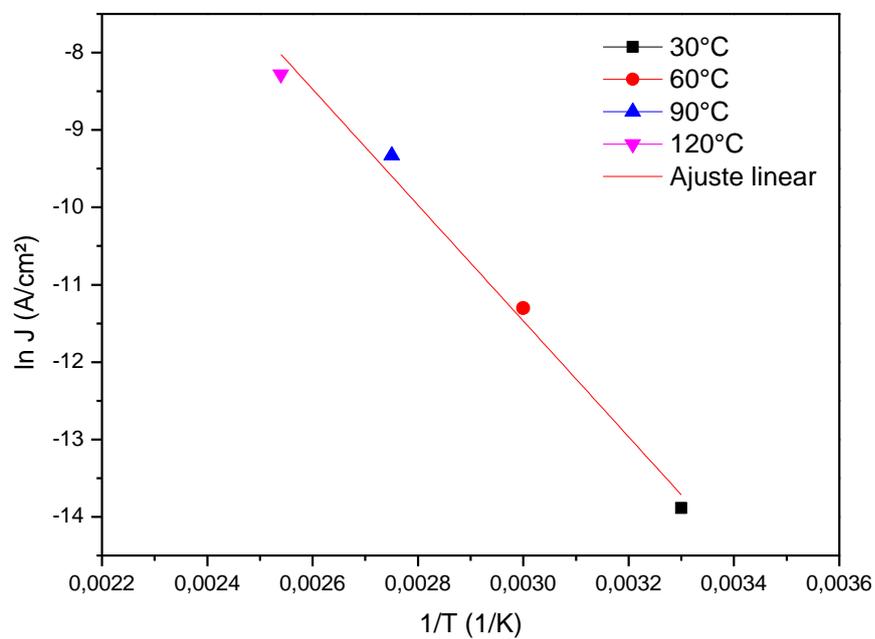


Figura 59: Extrapolação das curvas $\ln J \times 1/T$ em diferentes temperaturas do sistema $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ calcinado a 900°C e sinterizado a 1050°C por 2h.

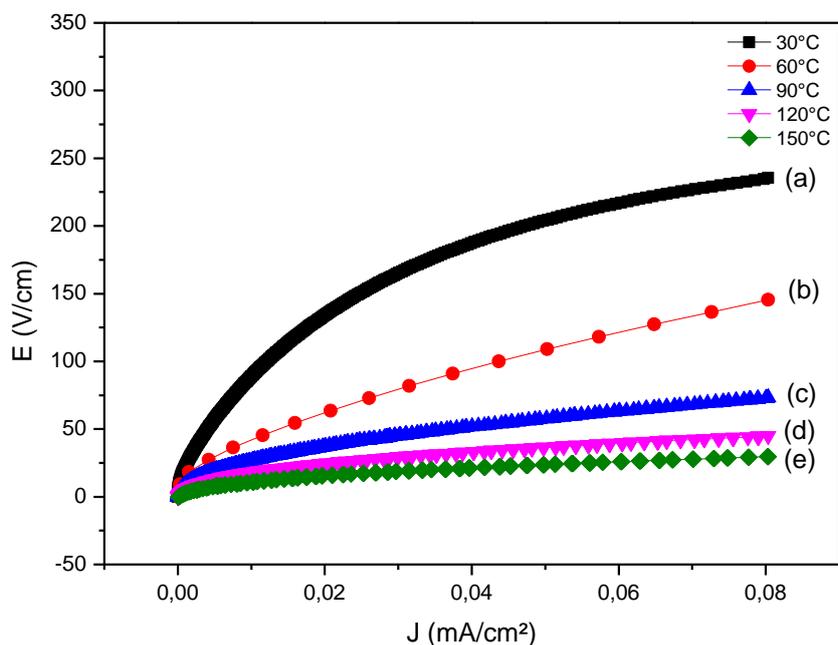


Figura 60: Curva tensão corrente medida em diferentes temperaturas (a) 30°C, (b) 60°C, (c) 90°C, (d) 120°C e (e) 150°C para o sistema $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x)_4\text{O}_{12}$ para $x=3,00\%$ mol calcinado a 900°C e sinterizado a 1050°C por 2h.

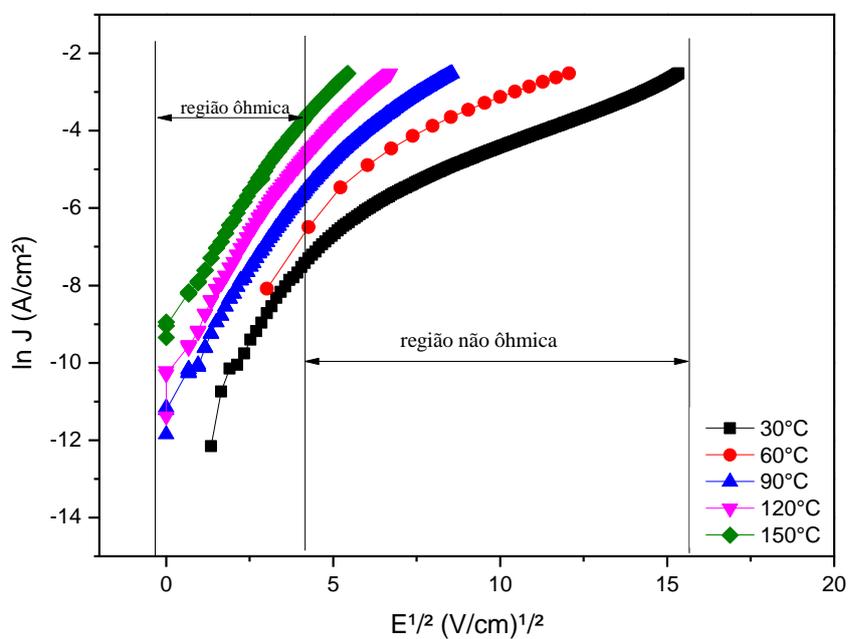


Figura 61: Curva $\ln J$ em função de $E^{1/2}$ medida em diferentes temperaturas para o sistema $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x)_4\text{O}_{12}$ para $x=3,00\%$ mol calcinado a 900°C e sinterizado a 1050°C por 2h.

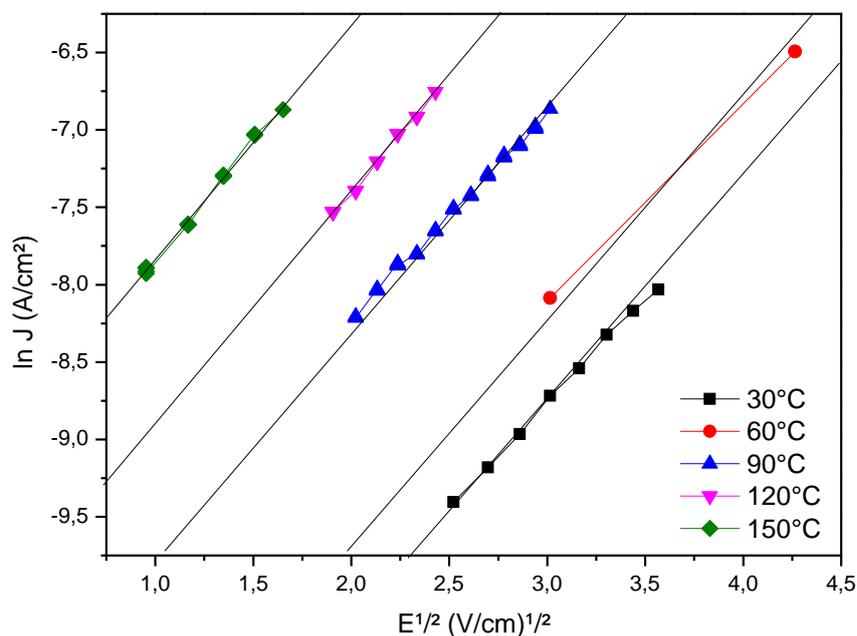


Figura 62: Extrapolação da região ôhmica das curvas $\ln J \times E^{1/2}$ em diferentes temperatura do sistema $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x)_4\text{O}_{12}$ para $x=3,00\%$ mol calcinado a 900°C e sinterizado a 1050°C por 2h.

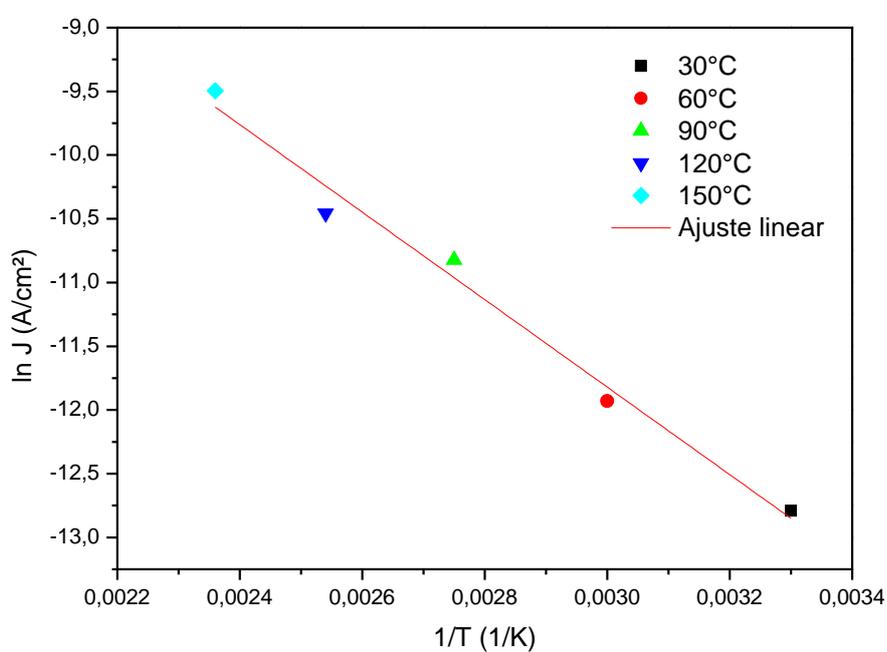


Figura 63: Extrapolação das curvas $\ln J \times 1/T$ em diferentes temperatura do sistema $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x)_4\text{O}_{12}$ para $x=3,00\%$ mol calcinado a 900°C e sinterizado a 1050°C por 2h.

Tabela 13: Tensão de ruptura (E_r), coeficiente de não linearidade (α), corrente de fuga (I_f) e tensão por barreira (V_b) para sistema do CCTO modificado com nióbio em diferentes concentrações calcinados a 900°C por 2h e sinterizado a 1050°C por 2h.

Sistema e temperatura de ensaio (°C)	E_r (V/cm) (1mA/cm ²)	α	I_f^* (A)	V_b (V/barreira)
CCTO: puro				
30°C	2632,65	6,65	$1,16 \times 10^{-4}$	14,98
60°C	1224,49	3,94	$1,57 \times 10^{-4}$	6,97
90°C	489,79	2,67	$1,92 \times 10^{-4}$	2,79
120°C	102,04	1,67	$2,29 \times 10^{-4}$	0,58
150°C	20,41	1,28	$2,01 \times 10^{-4}$	0,12
CCTO: 1% Nb				
30°C	1160,00	5,83	$4,40 \times 10^{-5}$	$9,39 \times 10^{-1}$
60°C	780,00	3,71	$1,65 \times 10^{-4}$	$6,31 \times 10^{-1}$
90°C	210,00	2,18	$2,18 \times 10^{-4}$	$1,70 \times 10^{-1}$
120°C	60,00	1,52	$2,30 \times 10^{-4}$	$4,86 \times 10^{-2}$
150°C	8,00	1,07	$2,06 \times 10^{-4}$	$6,48 \times 10^{-3}$
CCTO: 3% Nb				
30°C	22,70	1,79	$1,68 \times 10^{-4}$	$1,67 \times 10^{-2}$
60°C	14,80	1,84	$1,62 \times 10^{-4}$	$1,09 \times 10^{-2}$
90°C	9,09	2,11	$1,71 \times 10^{-4}$	$6,69 \times 10^{-3}$
120°C	5,91	2,15	$1,85 \times 10^{-4}$	$4,35 \times 10^{-3}$
150°C	2,73	1,90	$2,19 \times 10^{-4}$	$2,01 \times 10^{-3}$
CCTO: 5% Nb				
30°C	163,60	2,33	$1,84 \times 10^{-4}$	$1,20 \times 10^{-1}$
60°C	36,36	1,57	$1,95 \times 10^{-4}$	$2,68 \times 10^{-2}$
90°C	27,27	1,54	$1,97 \times 10^{-4}$	$2,01 \times 10^{-2}$
120°C	18,18	1,52	$2,41 \times 10^{-4}$	$1,34 \times 10^{-2}$
150°C	7,27	1,49	$2,59 \times 10^{-4}$	$5,35 \times 10^{-3}$

Fonte: Dados da autora. * I_f calculado a partir de 80% da E_r .

Tabela 14: Valores da altura de barreira de potencial (Φ_b) e do parâmetro (β) para o modelo de emissão iônica tipo Schottky.

Sistema	Φ_b (eV)	1000β (cm/V) ^{1/2}
CCTO: puro	0,645	0,948
CCTO: 1%Nb	0,586	0,788
CCTO: 3%Nb	0,296	0,131
CCTO: 5%Nb	$2,871 \times 10^{-4}$	0,136

5. CONCLUSÕES

Baseado nos resultados e discussões descritos anteriormente pode-se concluir que:

- ✓ As substituições do titânio por nióbio e molibdênio formaram solução sólida homogênea, ordenada a longa distância, com estrutura perovskita para todas as concentrações de nióbio calcinadas a 950°C e apenas para 1,00% de molibdênio para a temperatura de 850°C.
- ✓ A dilatométrica mostrou que o molibdênio diminuiu a temperatura de sinterização e com isso diminuiu o ponto de fusão do CCTO, enquanto o nióbio aumentou essa temperatura.
- ✓ Os ajustes teóricos dos espectros de espalhamento Raman mostraram a formação de fases secundárias para todos os sistemas, comprovando que as amostras estão ordenadas apenas à longa distância.
- ✓ A adição do Mo resulta numa diminuição da densidade relativa do material pela existência de fases secundárias e fase líquida segregadas nos contornos de grãos e nos grãos.
- ✓ As micrografias ilustram que os dopantes diminuíram o tamanho de grão pela formação de segregados ou precipitados nos contornos de grãos com isso promoveram mudanças na morfologia do material, sendo que o Mo deixa os grãos esféricos e o Nb hexagonais.
- ✓ Os resultados indicaram que a substituição com Nb e Mo influenciaram nas propriedades não-ohmicas do CCTO. O Nb manteve a característica não linear do CCTO que é dependente da variação de defeitos na região de contorno de grão, crescimento de grão e formação de barreiras efetivas. O Mo mudou a característica não linear do CCTO comparado com o puro devido ao segregado ou precipitados nos contornos de grãos o que levou a um aumento da resistividade do material, inviabilizando determinar a tensão de ruptura.
- ✓ As cerâmicas de CCTO modificada com nióbio poder ser aplicada como varistor de baixa tensão visto que sua tensão de ruptura variou de 24 a 120 V/cm.

6. TRABALHOS FUTUROS

Alguns pontos devem ser estudados em trabalhos futuros, dentre os quais pode-se destacar:

- ✓ Caracterização das propriedades dielétricas destas amostras em função da temperatura e da frequência.
- ✓ Estudos do CCTO dopado com molibdênio com concentração menor que 1,00% em mol.
- ✓ Degradação do varistor.
- ✓ Sinterização na presença de O₂.

REFERÊNCIAS

- [1] SUBRAMANIAN, M. A.; LI, D.; DUAN, N.; REISNER, B. A.; SLEIGHT, A. W. J. High dielectric constant in $ACu_3Ti_4O_{12}$ and $ACu_3Ti_3FeO_{12}$ phases. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 151, p. 323-325, 2000.
- [2] RAMIREZ, A. P.; SUBRAMANIAN, M. A.; GARDEL, M.; BLUMBERG, G.; LI, D.; VOGT, T.; SHAPIRO, S. M. Giant dielectric constant response in a copper-titanate. **Solid State Commun.**, v. 115, p. 217-220, 2000.
- [3] RAMAJO, L.; REBOREDO, M. M.; CASTRO, M.S.. Comportamiento dieléctrico de cerámicos de $CaCu_3Ti_4O_{12}$. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**. v. 50, n. 4, p. 207-212, 2011.
- [4] FELIX, A. A. **Propriedades multifuncionais do $CaCu_3Ti_4O_{12}$: estudo dos mecanismos e suas aplicações**. Tese de doutorado – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química, Araraquara, 2013.
- [5] BOCHU, B.; DESCHIZEAUX, M. N.; COLLOMB, J. C. J.; CHENAVAS, J.; MAREZIO, M. Synthesis and characterization of a series of perovskite isotropes of $[CaCu_3](Mn_4)O_{12}$. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 29, p. 291-298, 1979.
- [6] CHUNG, S. Y., KIM, I. D.; KANG, S. J. L. Strong nonlinear current-voltage behaviour in perovskite-derivative calcium copper titanate. **Nature Materials**, v. 3, n. 11, p. 774-778, 2004.
- [7] ROTHSCHILD, A.; TULLER, H. L. Gas sensors: new materials and processing approaches. **Journal of Electroceramics**, v. 17, p. 1005-1012, 2006.
- [8] PARRA, R.; JOANII, E.; ESPINOSA, J. W. M.; TARARAM, R.; CILENSE, M.; BUENO, P. R.; VARELA, J. A.; LONGO, E.. Photoluminescent $CaCu_3Ti_4O_{12}$ -based thin films synthesized by a sol-gel method. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 91, n. 12, p. 4162-4164, 2008.
- [9] CALLISTER Jr., W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. Rio de Janeiro: LTC, 2008, p.350.
- [10] THONGBAI, P.; PUTASAENG, B.; YAMWONG, T.; AMORNKITBAMRUNG, V.; MAENSIRI, S.. Liquid phase sintering behavior and improvement of giant dielectric properties by modifying microstructure and electrical response at grain boundaries of $CaCu_3Ti_{4-x}Mo_xO_{12}$ ceramics. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 582, p. 747-753, 2014.
- [11] NI, L.; CHEN, X. M.. Enhancement of Giant Dielectric Response in $CaCu_3Ti_4O_{12}$ Ceramics by Zn Substitution. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 93, p. 184-189, 2010.
- [12] NI, L.; CHEN, X. M.; LIU, X. Q.. Structure and modified giant dielectric response in $CaCu_3(Ti_{1-x}Sn_x)_4O_{12}$ ceramics. **Materials Chemistry and Physics**, v. 124, n. 2-3, p. 982-986, 2010.
- [13] LI, ZHUO; FAN, HUIQING. Structure and electric properties of sol-gel derived $CaCu_3Ti_4O_{12}$ ceramics as a pyroelectric sensor. **Solid State Ionics**, v.192, p.682-687, 2011.
- [14] SUBRAMANIAN, M. A.; SLEIGHT, A. W. $ACu_3Ti_4O_{12}$ and $ACu_3Ru_4O_{12}$ perovskites: high dielectric constants and valence degeneracy. **Solid State Sciences**, v. 4, n. 3, p. 347-351, 2002.

- [15] ONODERA, A.; KAWATANI, K.; TAKESADA, M.; ODA, M.; IDO, M.. Dielectric and thermal properties of single-crystalline $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ at high temperatures. **Japanese Journal of Applied Physics**, v.48, n.9, p. 09KF12, 2009.
- [16] LU, R. P.; KAVANAGH, K. L.; DIXON-WARREN, S. J.; SPRINGTHORPE, A. J.; STREATER, R.; CALDER, I. Scanning spreading resistance microscopy current transport studies on doped III-V semiconductors. **Journal of Vacuum Science and Technology B**, v. 20, n. 4, p. 1682-1689, 2002.
- [17] OKADA, Y.; MIYAGI, M.; AKAHANE, K.; KAWABE, M.; SHIGEKAWA, H. Selforganized InGaAs quantum dots grown on GaAs (311)B substrate studied by conductive atomic force microscope technique. **Journal of Crystal Growth**, v. 245, n. 3-4, p. 212-218, 2002.
- [18] BIETSCH, A.; SCHNEIDER, M. A.; WELLAND, M. E.; MICHEL, B. Electrical testing of gold nanostructures by conducting atomic force microscopy. **Journal of Vacuum Science and Technology B**, v. 18, n. 3, p. 1160-1170, 2000.
- [19] PATRA, S. **Synthesis and characterization of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and lanthanum doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ by autocombustion technique**. National Institute of Technology, Rourkela, 2009.
- [20] XUE, J.; VAN, D. M.; LEE, S. E.; WANG, J.. Mechanochemical synthesis of PZT from mixed oxides. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 82, n. 7, p. 1687-1692, 1999.
- [21] 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, p. 12-18, 1952.
- [22] LANGHAMMER, H. T.; MÜLLER, T.; FELGNER, K.-H.; ABICHT, H.-P. Influence of strontium on manganese-doped barium titanate ceramics. **Materials Letters**, v. 42, p. 21-24, 2000.
- [23] LESSING, P. A. Mixed-Cation Oxide Powders via Polymeric Precursors. **Ceramic Bull.**, v.68, p.1002-1005, 1989.
- [24] GILLAN, EDWARD G.; KANER, RICHARD B.. Synthesis of refractory ceramics via rapid metathesis reactions between solid-state precursors. **Chemistry of Materials**, v.8, p.333-343, 1996.
- [25] RAHAMAN, M. N. **Ceramic processing and sintering**. 2^a ed. Taylor and Francis Group, 2003.
- [26] BRITO, S. L. M. **Síntese, caracterização e modificação superficial de nanopartículas de titanato de bário pelo método pechini**. São Paulo-SP, 2009.
- [27] HOMES, C. C.; VOGT, T.; SHAPIRO, S. M.; WAKIMOTO, S.; RAMIREZ, A. P. Optical High-dielectric-Constant Perovskite-Related Oxide. **Science**, v. 293, p. 673-676, 2001.
- [28] 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, 2002.
- [29] LIU, Y.; WITHERS, R. L.; WEI, X.Y. Structurally frustrated relaxor ferroelectric behavior in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. **Physical Review B**, v. 72, n. 13, 2005.
- [30] CHUNG, S. Y. Lattice distortion and polarization switching in calcium copper titanate. **Applied Physics Letters**, v. 87, n. 5, 2005.

- [31] ZHANG, L.; TANG, Z. J. Polaron relaxation and variable-range-hopping conductivity in the giant-dielectric-constant material $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. **Physical Review B**, v. 70, n.17, 2004.
- [32] LIU, J.; DUAN, C.-G.; MEI, W. N. Dielectric properties and Maxwell-Wagner relaxation of compounds $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($A = \text{Ca}, \text{Bi}_{2/3}, \text{Y}_{2/3}, \text{La}_{2/3}$). **Journal of Applied Physics**, v. 98, n. 9, 2005.
- [33] GRUBBS, R. K.; VENTURINI, E. L.; CLEM, P. G.; RICHARDSON, J. J.; TUTTLE, B. A.; SAMARA, G. A. Dielectric and magnetic properties of Fe- and Nb-doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. **Physical Review B**, v. 72, n.10, 2005.
- [34] RIBEIRO, W. C. **Estudo da correlação entre propriedades não-ôhmicas, processos de relaxação dielétrica e microestrutura de cerâmicas policristalinas do tipo $(\text{Ca}_1/4\text{Cu}_{3/4})\text{TiO}_3$** . Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista – UNESP, Araraquara-SP, 2010.
- [35] MOURA, F. AGUIAR, E. C.; LONGO, E.; VARELA, J. A.; SIMÕES, A. Z.; Dielectric properties of soft chemical method derived $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ thin films onto Pt/ TiO_2 / $\text{Si}(100)$ substrates. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, p. 3817–3821, 2011.
- [36] 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.
- [37] FANG, T-T.; SHIAU, H-K. Mechanism for developing the boundary barrier layers of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. **Journal of American Ceramic Society**, v. 87, n. 11, p. 2172-2179, 2004.
- [38] BUENO, P. R.; TARARAM, R.; PARRA, R.; JOANNI, E.; RAMIREZ, M. A.; RIBEIRO, W. C., LONGO, E.; 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. 05404/1-05404/9, 2009.
- [39] 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.
- [40] AYGUN, S.; TAN, X.; MARIA, J-P; CANN, D. Effects of processing conditions on the dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. **Journal of Electroceramics**, v. 15, p. 203-208, 2005.
- [41] HOMES, C. C.; VOGT, T.; SHAPIRO, S. M.; WAKIMOTO, S.; SUBRAMANIAN, M. A.; RAMIREZ, A. P. Charge transfer in the high dielectric constant materials $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and $\text{CdCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. **Physical Review B**, v. 67, n. 9, 2003.
- [42] FANG, T. T.; MEI, L. T.; HO, H. F. Effects of Cu stoichiometry on the micro structures, barrier-layer structures, electrical conduction, dielectric responses, and stability of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. **Acta Materialia**, v. 54, n. 10, p. 2867-2875, 2006.
- [43] ORLANDI, M. O.; RAMIREZ, M. A.; FOSCHINI, C. R.; FELIX, A. A.; VARELA, J. A. Giant dielectric constant materials and their applications. In: APARICIO, M.; JITIANU, A.; KLEIN, L. C. (Ed.). **Sol-gel processing for conventional and alternative energy**. New York: Springer, 2012. Cap. 7, p. 140.
- [44] BENDER, B. A.; PAN, M. J. The effect of processing on the giant dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. **Materials Science and Engineering B**, v. 117, p. 339-347, 2005.

- [45] WANG, CHIH-MING; KAO, KUO-SHENG; LIN, SHIH-YUAN; CHEN, YING-CHUNG; WENG, SHANG-CHIH. Processing and properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v.69, p.608–610, 2008.
- [46] FRANCO, J. L. **Estudo das propriedades elétricas dos varistores de ZnO na região de baixas tensões aplicadas**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) - Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal da Paraíba. Campina Grande, 1993.
- [47] LEVINSON, L. M.; PHILIPP, H. R. ZnO varistors for transient protection. **IEEE Transactions on Parts, Hybrids, and Packaging**, v. 13, n. 4, p. 338-343, 1977.
- [48] PIANARO, S. A.; BUENO, P. R.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Microstructure and electric properties of a SnO_2 based varistor. **Ceramics International**, v. 25, p. 1-6, 1999.
- [49] IRION, H. S. Cerâmica varistora a base de SnO_2 dopada com Pr_6O_{11} . Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais). Universidade Estadual de Ponta Grossa. Ponta Grossa, 2006.
- [50] FROSCHE, C. J. Improved silicon carbide varistors. **The Bell Laboratory Record**, v. 32, n. 10, p. 336-340, 1954.
- [51] MATSUOKA, M. Nonohmic properties of zinc oxide ceramics. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 10, n. 6, p. 736-746, 1971.
- [52] YAN, M. F.; RHODES, W. W. Preparation and properties of TiO_2 varistors. **Applied Physics Letters**, v. 40, n. 6, p. 536-537, 1982.
- [53] PIANARO, S. A.; BUENO, P. R.; OLIVI, P.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Effect of Bi_2O_3 addition on the microstructure and electrical properties of the $\text{SnO}_2\cdot\text{CoO}\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5$ varistor system. **Journal of Materials Science Letters**, v. 16, n. 8, p. 634-638, 1997.
- [54] CHUNG, S. Y.; CHOI, J. H.; CHOI, J. K. Tunable current-voltage characteristics in polycrystalline calcium copper titanate. **Applied Physics Letters**, v. 91, n. 9, p. 091912/1-091912/3, 2007.
- [55] CLARKE, D. R. Varistor ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 82, n. 3, p. 485-502, 1999.
- [56] LEINSON, L. M. e PHILIPP, H. R. Physics of metal oxide varistor. **Journal of Applied Physics**, v.46, n. 37, p. 1332-1341, 1975.
- [57] GUPTA, T. K., CARLSON, W.G. Barrier voltage and its effect on stability of ZnO varistor. **Journal of Applied Physics**, v. 53, n. 11, p. 7401-7409, 1982
- [58] GUPTA, T. K.; CARLSON, W. G. A grain-boundary defect model for instability/stability of a ZnO varistor. **Journal of Materials Science**, v. 20, p. 3487-3500, 1985.
- [59] LEITE, E. R., Varela, J. A., LONGO, E. A new interpretation for the degradation phenomenon of ZnO varistor. **Journal of Materials Science**, v. 27, p. 5325-5329, 1992.
- [60] BUENO, P. R., PIANARO, A. S., PEREIRA, E. C., BULHÕES, L. O. S., LONGO, E., VARELA, J. A. Investigation of the electrical properties of SnO_2 system using impedance spectroscopy. **Journal Applied Physics**, v. 84, p. 3700-3705, 1998.
- [61] PIANARO, S.A., BUENO, P. R., OLIVI, P., LONGO, E., VARELA, J. A. Electrical properties of a SnO_2 – based varistor. **Journal of Materials Science**, v. 9, p. 159-165, 1998.
- [62] BAUERLE, J. E. Study of solid electrolyte polarization by a complex admittance method. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 30, p. 2657-2662, 1969.

- [63] PORFIRIO, T. C. **Preparação e caracterização microestrutural e dielétrica de perovskita $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$** . 2015. 120f. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade de São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo, 2015.
- [64] BRINKER, C. F.; SCHERER, G. W. **Sol-Gel Science**. 2^a ed. San Diego: Academic Press, 1990, p. 908.
- [65] HERRMANN, P. S. P. ; SILVA, M. A., BERNARDES, P. R. F, JOB, A. E. COLNAGO, L. A. FROMMER, J. E. L. H. C. MATTOSO. **Polímeros: ciência e tecnologia**, 1997, p. 51-61.
- [66] RODRIGUES, JOSÉ DE ANCHIETA. **Raios X: difração e espectroscopia**. São Paulo: EdUFSCAR, 2010, 51p.
- [67] SALA, O. **Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho**. São Paulo: Editora Unesp, 1996. 223 p.
- [68] NAKAMOTO, K. **Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds**. 4th ed. New York: John Wiley & Sons, 1986, p.484.
- [69] RODITI, I. **Dicionário Houaiss de física**. Rio de Janeiro: Objetiva, 2005. 188 p.
- [70] PARSEKIAN, V. M.. **Estudo teóricos e experimental da propriedade fotoluminescente das perovskitas SrTiO_3 e SrZrO_3 com ordem e desordem estrutural**. 2008. 102 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, 2008.
- [71] WOOD, D. L.; TAUC, J. Weak absorption tails in amorphous semiconductors, **Physical Review B: Condensed Matter**, v. 5, n. 8, p. 3144-3151, 1972.
- [72] Norma ASTM E 112 – 96 **Standard Test Methods for Determining Average Grain Size**. ASTM- American Society for Testing Materials, 2004.
- [73] MALISKA, A. M. **Apostila: microscopia eletrônica de varredura**. Universidade Federal de Santa Catarina.
- [74] MOURA, F.; SIMÕES, A. Z.; CAVALCANTE, L.S.; ZAMPIERI, M.; VARELA, J.A.; LONGO, E.; SIMOES, M. L.; ZAGHETE, M. A. Strain and vacancy cluster behavior of vanadium and tungsten-doped. **Applied Physics Letters**, v. 92, p. 032905-1 - 032905-3, 2008.
- [75] LI, X.; YANG, Z.; GUAN, L.; GUO, J.; WANG, Y.; GUO, Q. Synthesis and luminescent properties of $\text{CaMoO}_4:\text{Tb}^{3+}$, R^+ (Li^+ , Na^+ , K^+). **Journal of Alloys and Compounds**, v.478, p. 684–686, 2009.
- [76] YAN, S.; ZHANG, J.; ZHANG, X.; LU, S.; REN, X.; NIE, Z.; WANG, X.. Enhanced Red Emission in $\text{CaMoO}_4:\text{Bi}^{3+},\text{Eu}^{3+}$. **Journal of Physics Chemistry C**, v.111, p. 13256-13260, 2007.
- [77] ALMEIDA, A. F. L.; OLIVEIRA, R. S. DE; GOES, J.C.; SASAKI, J.M.; SOUZA FILHO, A. G.; MENDES FILHO, J.; SOMBRA, A. S. B.. Structural properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ obtained by mechanical alloying. **Materials Science and Engineering B**, v. 96, p. 275-283, 2002.
- [78] K. CHEN, Y.F. LIU, F. GAO, Z.L. DU, J.M. LIU, X.N. YING, X.M. LU, J.S. ZHU. Ti deficiency effect on the dielectric response of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. **Solid State Communications**. v. 141, p. 440–444, 2007.

- [79] ALMEIDA, A. F. L.; FECHINE, P. B. A.; GÓESB, J. C.; VALENTE, M. A.; MIRANDA, M. A. R.; SOMBRAB, A. S. B. Dielectric properties of BaTiO₃ (BTO)–CaCu₃Ti₄O₁₂ (CCTO) composite screen-printed thick films for high dielectric constant devices in the medium frequency (MF) range. **Materials Science and Engineering B**, v. 111, p. 113–123, 2004.
- [80] ROUSSEAU, D. I.; BAUMAN, R. P.; PORTO, S. P. S. Normal mode determination in crystals. **Journal of Raman Spectroscopy**, v.10, 1981.
- [81] CHRZANOWSKI, J.; IRWIN, J. C. Raman-scattering from cupric oxide. **Solid State Communications**, v.70, n. 1, p. 11-14, 1989.
- [82] SOUZA, T. E. de. **Desenvolvimento e caracterização estrutural de óxidos magnéticos diluídos a partir da matriz de TiO₂**. 2013. 101f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Alfenas. Alfenas, 2013.
- [83] AITA, C. R. Raman scattering by thin film nanomosaic rutile TiO₂. **Applied Physics Letters**, v.90, p.213112, 2007.
- [84] ZVEREV, P.G. Vibronic relaxation of Raman modes in CaMoO₄ and PbMoO₄ molecular ionic crystals. **Physics of State Solid C**, v.1, n.11, p. 3101, 2004.
- [85] HE, L.; NEATON, J. B.; COHEN, M. H.; VANDERBILT, D.; HOMES, C. C. First-principles study of the structure and lattice dielectric response of CaCu₃Ti₄O₁₂. **Physical Review B**, v. 65, p. 214112, 2002.
- [86] THIRURAMANATHAN, P.; MARIKANI, A.; MADHAVAN, D. Optical and electrical properties of sol-gel synthesized calcium copper titanate nanopowders. **International Journal of ChemTech Research**, v.8, n.1, p. 293-299, 2015.
- [87] OKAZAKI, K. **Ceramic engineering for dielectrics**. Tokyo: Gakken, 1992. p. 37- 490.
- [88] KINGERY, W. D. **Introduction to ceramics**. New York: John Wiley & Sons, 1976. p. 449-515, 847-912.
- [89] ZANG, G.; ZHANG, J.; ZHENG, P.; WANG, J.; WANG, C. Grain boundary effect on the dielectric properties of CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics. **Journal Physics D: Applied Physics**, v. 38, n. 11, p. 1824-1827, 2005.