

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

TESE DE DOUTORADO

Propriedades dielétricas de cerâmicas de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ com deficiência de CuO e TiO_2 em função das diferentes rotas de síntese e sinterização

Juan Oswaldo Montoya Uribe

Curso: **Doutorado em Materiais para Engenharia**

Área de Concentração: **Não-Metais**

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

Co-orientador: **Dr. Daniel Thomazini**

Itajubá, M.G. – Brasil

2022

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

TESE DE DOUTORADO

Propriedades dielétricas de cerâmicas de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ com deficiência de CuO e TiO_2 em função das diferentes rotas de síntese e sinterização

Juan Oswaldo Montoya Uribe

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Materiais para Engenharia como requisito para obtenção do Título de Doutor em Materiais para Engenharia.

Curso: **Doutorado em Materiais para Engenharia**

Área de Concentração: **Não-Metais**

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

Co-orientador: **Dr. Daniel Thomazini**

Itajubá, M.G. – Brasil

2022

Em homenagem a Deus e minha família
À minha Mãe, Amanda, meu porto seguro, apoio e
incentivo incondicional.
Aos meus irmãos, Jhonny e Vanessa, exemplos de luta e
dedicação.

“Constância vence o que a virtude não alcança”

Agradecimentos

Agradeço aos meus pais, meus irmãos, familiares e amigos pelo apoio constante. E a todos aqueles que sempre me acompanham e creditam em mim, que de alguma maneira estiveram presentes de longe.

Agradeço aos meus orientadores, a Prof^a. Dr^a. Maria Virginia Gelfuso e o Prof. Dr. Daniel Thomazini. Por terem contribuído na minha formação doutoral, no desenvolvimento deste trabalho e na minha formação como mestre. Devo tudo a eles.

Agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) pelo suporte financeiro.

Agradeço à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela minha bolsa de doutorado.

Agradeço aos meus colegas e amigos do Grupo de Desenvolvimento de Materiais Funcionais (GDMaF) pelo acompanhamento e amizade.

RESUMO

A cerâmica de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) tem atraído crescente interesse dos pesquisadores por causa de seus extraordinários valores de constante dielétrica ($\kappa > 10^4$ a 1 kHz). As características estruturais, microestruturais e dielétricas do CCTO são dependentes dos métodos de síntese e processamento, sendo alvo de constantes investigações. Desta forma, neste trabalho foi investigada a influência de alguns parâmetros de síntese e processamento sobre as propriedades dielétricas de cerâmicas de CCTO. Usando o método de síntese de coprecipitação, foram produzidos pós cerâmicos de $\text{CaCu}_x\text{Ti}_y\text{O}_{12}$ ($\text{CC}_x\text{T}_y\text{O}$) com variações estequiométricas associadas a baixos teores de CuO e TiO_2 , onde $X|Y = 2,70|3,25; 2,80|3,50; 2,90|3,75; 2,95|3,87$ e $3,0|4,0$. As amostras foram expostas a diferentes variáveis de processamento, sendo investigada a influência destas sobre as propriedades das cerâmicas de $\text{CC}_x\text{T}_y\text{O}$. Foi realizada uma rota de calcinação de duas etapas em temperaturas de 350 °C e 850 °C, a diferentes taxas de aquecimento, e com realização de uma etapa de moagem intermediária. O processo de sinterização incluiu um primeiro processo de sinterização (PS1), realizado em duas etapas: a primeira a 1100 °C por 24 h e a segunda a 1150 °C por 5 h, com taxa de 10 °C/min e 5 °C/min ao ar, respetivamente. Um outro processo de sinterização (PS2), foi realizado em condições de queima inversas às apresentadas no PS1 (a primeira etapa a 1150 °C por 5 h e a segunda a 1100 °C por 24 h). Estas variações dos parâmetros de preparação das amostras permitiram que houvesse a exclusão da fase líquida da microestrutura, promovendo a formação da máxima quantidade de fase CCTO, e o crescimento de grãos, produzindo cerâmicas de $\text{CC}_x\text{T}_y\text{O}$ com excelentes propriedades dielétricas. As análises por difração de raios X (DRX) confirmaram a presença majoritária da fase CCTO em cada composto, e discretos traços de fases secundárias como CuO, TiO_2 e CaTiO_3 . A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) permitiu avaliar a presença da fase CuO e TiO_2 nos contornos dos grãos, assim como também a evolução da morfologia e do crescimento dos grãos de CCTO. Estimativas da composição das cerâmicas foram feitas com base nos resultados de espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Medidas de espectroscopia de impedância (EI), na faixa de frequência de 0,01 Hz a 5 MHz, a temperatura ambiente, mostraram que as cerâmicas com maior tamanho médio de grão e composição ($X|Y_{[2,95|3,87]}$ PS1/PS2) exibiram os maiores valores de κ ($3,5 \times 10^4$, a 1 kHz). As cerâmicas com as distribuições de tamanho de grão mais estreitas apresentaram os menores valores de $\tan\delta$ (0,030, a 1 kHz). As caracterizações de EI revelaram a existência de mecanismos de relaxação, que foram ajustados (diagrama de Nyquist), e modelados utilizando circuitos equivalentes em paralelo, com o intuito de conhecer as contribuições dos grãos, contorno de grão e interface eletrodo-amostra nas propriedades dielétricas das cerâmicas. Diferentes mecanismos de polarização, em especial de Maxwell-Wagner, podem justificar o comportamento dielétrico desse material, um deles originado nas fronteiras de domínios ferroelétricos ou qualquer outro tipo de barreira interna nos grãos semicondutores, e outro gerado nos contornos de grão (explicado pelo modelo IBLIC).

Palavras-chave: $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, materiais dielétricos, constante dielétrica colossal, fase CuO- TiO_2 , coprecipitado.

ABSTRACT

CaCu₃Ti₄O₁₂ (CCTO) ceramics have attracted increasing interest because of their extraordinary dielectric constant values ($\kappa > 10^4$ at 1 kHz). The structural, microstructural and dielectric characteristics of the CCTO are dependent on the synthesis and processing methods, being the subject of constant investigation. In this work the influence of some synthesis and sintering parameters on the dielectric properties of these CCTO ceramics was investigated. According to the coprecipitated synthesis method, ceramic powders of CaCu_xTi_yO₁₂ (CC_xT_yO) were produced with stoichiometric variations associated with low CuO and TiO₂ contents, where X|Y = 2.70|3.25; 2.80|3.50; 2.90|3.75; 2.95|3.87 e 3.0|4.0. The samples were exposed to different processing variables, being investigated the influence of these on the physical-chemical characteristics of CCXTYO ceramics. A two-stage calcination route was carried out at 350 °C and 850 °C, at different heating rates, and with grinding inclusion in each. The sintering process included a first firing step, performed at 1100 °C, at a rate of 10 °C/min and in air; different landing times were included. A second, and subsequent step, was carried out at 1150 °C for 5 h. The variables and parameters of sintering and processing allowed to consolidate the maximization of the amount of CCTO phase in the microstructure and to promote grain growth to obtain CC_xT_yO ceramics with excellent dielectric properties. XRD patterns confirmed the majority presence of the CCTO phase in each compound, as well as discrete traces of secondary phases such as CuO, TiO₂ and CaTiO₃. Scanning Electron Microscopy (SEM) allowed evaluating the presence of the CuO and TiO₂ crystalline phase in the grain boundaries, as well as the morphology, growth and evolution of the CCTO grains. In the frequency range 20 Hz to 5 MHz, at room temperature, measurements of impedance spectroscopy (IS) showed that the highest average grain size and composition (X|Y_[2.95|3.87]PS1/PS2) exhibited the highest values of κ (3.5×10^4 , at 1 kHz). The ceramics with the narrower grain size distributions showed the lowest $\tan\delta$ values (0.030, at 1 kHz). The dielectric measurements showed the existence of relaxation mechanisms, which were fitted by the Nyquist diagram, and modeled by equivalent circuits in parallel, in order to know the contributions of grain, grain boundary and electrode-sample interface. Different polarization mechanisms, especially Maxwell-Wagner, justify the dielectric behavior of this material, one of them originating in domain boundaries or any other type of internal barrier in semiconductor grains, and another generated in grain boundaries (explained by the IBLC model).

Keywords: CaCu₃Ti₄O₁₂, dielectric materials, colossal dielectric constant, phase CuO-TiO₂, co-precipitate.

Participação em eventos

1 – Apresentação de Poster / Paineis no **22º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (22º CBECIMAT)**; Brasil, Natal (RN), 2016. (Congresso). “AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, MICROESTRUTURAIS E DIELÉTRICAS DAS CERÂMICAS DE $\text{CaCu}_x\text{Ti}_y\text{O}_{12}$ COM VARIAÇÃO DE EUTÉTICO CuO-TiO_2 ”.

2 – Apresentação de Poster / Paineis no **23º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (23º CBECIMAT)**; Brasil, Foz do Iguaçu (PR), 2018. (Congresso). “INFLUÊNCIA DA FASE CuO-TiO_2 NA RESPOSTA DIELÉTRICA DE CERÂMICAS DE $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ”.

3 – Apresentação Oral no **64º Congresso Brasileiro de Cerâmica (64º CBC)**; Brasil, Águas de Lindóia (SP), 2020. (Congresso). “ESTUDO DE ROTAS DE SÍNTESE E DE CRESCIMENTO DE GRÃO EM CERÂMICAS DE $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ COM DEFICIÊNCIA DE FASE CuO-TiO_2 E SEUS EFEITOS NA RESPOSTA DIELÉTRICA”.

Publicações

1 – GELFUSO, MARIA VIRGINIA; URIBE, JUAN OSWALDO MONTOYA; THOMAZINI, DANIEL. Deficient or excessive CuO-TiO_2 phase influence on dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. *International Journal of Applied Ceramic Technology*., Vol. 16, no. 2, pp. 868–882, 2018.

Lista de siglas e abreviações

ABX₃ – Formulação geral da perovskita
CC_xTYO – CaCu_xTi_yO₁₂
CCTO – CaCu₃Ti₄O₁₂
CuO–TiO₂ – Fase eutética
C_x – Cobre não-estequiométrico
T_y – Titânio não-estequiométrico
P.C. – Pós cerâmicos (calcinados)
ATD – Análise térmica diferencial
ATG – Análise Termogravimétrica
DRX – Difractometria de raios X
MEV – Microscopia eletrônica de varredura
EDS – Espectroscopia por energia dispersiva
EI – Espectroscopia de impedância
IBLC – *Internal barrier layer capacitor*
GBBL – *Grain boundary barrier layer*
NBLC – *Nanosized barrier layer capacitor*
SQ – Semiquantificação associada com DRX
D.T. – Densidade teórica
D.A. – Densidade aparente
D.R. – Densidade relativa
D.G. – Densidade geométrica
DTG – Distribuição de tamanho de grãos
 Δm – Erro de medida de pesagem
 Δc – Erro de medida de comprimento
CFC – Estrutura cúbica de face centrada
CCC – Estrutura cúbica de corpo centrado

Lista de Símbolos

ε' – permissividade dielétrica

ε_0 – permissividade dielétrica no vácuo ($8,854 \times 10^{-12} \text{ C}^2\text{N}^{-1}\text{m}^{-2}$)

ε_{eff} – permissividade dielétrica efetiva

κ – permissividade relativa/constante dielétrica

κ' – componente real da constante dielétrica

κ'' – componente imaginária da constante dielétrica

$\tan \delta$ – fator de dissipação dielétrica

$Z(\omega)$ – impedância elétrica em função da frequência

$\vec{E}$ – campo elétrico

Q – carga elétrica

C – capacitância

C_0 – capacitância com vácuo como dielétrico

σ – densidade de cargas

$\vec{P}$ – vetor de polarização

$\vec{D}$ – vetor deslocamento elétrico

χ_e – susceptibilidade dielétrica

d – distância interplanar

θ – ângulo de difração

η – declive (*slope*)

λ – comprimento de onda do feixe monocromático

K_B – constante de Boltzmann ($8,62 \times 10^{-5} \text{ eV}$)

V – tensão elétrica

A – área de seção transversal

A_e – área dos eletrodos de um capacitor

l – distância entre placas em um capacitor

α – coeficiente de não linearidade

T – temperatura

K – Kelvin

$\bar{d}$ – tamanho médio de grãos

m_s – massa dos corpos de prova sinterizados de CC_xT_yO em estado seco

m_i – massa dos corpos de prova sinterizados de CC_xT_yO em estado imerso em água

m_u – massa dos corpos de prova sinterizados de CC_xT_yO em estado úmido

ρ_l – densidade de um líquido (água)

h – espessura dos corpos de prova de CC_xT_yO

$\varnothing$ – diâmetro dos corpos de prova de CC_xT_yO

t – fator de tolerância

$\bar{t}$ – espessura média dos contornos de grão

Lista de Figuras

Figura 1. Estrutura cristalina da perovskita ABO_3 . A) Célula unitária. B) Estrutura visualizada a partir dos octaedros BO_6^{6-} . -----	28
Figura 2. Ilustração da distorção cristalina na estrutura da perovskita. -----	29
Figura 3. Diagrama da estrutura da banda eletrônica de isoladores, semicondutores e condutores. A posição do E_f é quando a amostra está na temperatura zero absoluto (0 K). --	30
Figura 4. Esquema da lei de Ohm para: (a) Tensão DC, formada por corrente contínua. (b) Circuito AC, a Tensão AC derivada da corrente alternada. -----	34
Figura 5. Relação entre o ângulo de fase e as magnitudes senoidais de corrente/tensão no ensaio de Espectroscopia de Impedância (EI).-----	35
Figura 6. Representação da impedância no plano complexo (diagrama de <i>Argand-Gauss</i>). -----	36
Figura 7. Circuito equivalente constituído por uma resistência (R) e capacitor (C) em paralelo (R C). -----	38
Figura 8. Diagrama complexo de impedância para um circuito R C (diagrama de <i>Nyquist</i>). -----	40
Figura 9. Representação de <i>Bode</i> (A) a partir do diagrama de <i>Nyquist</i> (B).-----	42
Figura 10. (A) Log de Z' e Z'' em função do log de f para o circuito R – R C. (B) Log de Z' e Z'' em função do log de f para o circuito R C – $R_1 C_1$.-----	43
Figura 11. Modelo <i>Brick Layer</i> : (A) Matriz de grãos cúbicos, separados por contornos planares. (B) Célula única mostrando caminhos elétricos paralelos. (C) Circuito equivalente com as contribuições. -----	44
Figura 12. Circuito equivalente associado ao gráfico de <i>Nyquist</i> , sendo definidas as resistências e capacitâncias do grão, contorno de grão e eletrodo.-----	45
Figura 13. Circuitos equivalentes R CPE usados para modelar dados de EI. -----	48
Figura 14. Unidades de circuito R CPE utilizadas para modelagem em EI. -----	49
Figura 15. Um modelo baseado em uma combinação paralela de resistor (R_g), elemento de fase constante (CPE) e capacitor (C_g). -----	51
Figura 16. Representação gráfica da permissividade relativa complexa (ϵ^*). -----	55
Figura 17. Modelo de um capacitor de placas paralelas ligado a uma fonte DC.-----	58

Figura 18. Modelo do capacitor de placas paralelas com o material dielétrico inserido. -----	59
Figura 19. Estrutura cristalina distorcida da perovskita CCTO, com os íons de cálcio em verde, os íons de cobre em azul e os octaedros de TiO_6^{6-} em azul claro. -----	60
Figura 20. Constituição microestrutural do CCTO, segundo o modelo <i>Internal Barrier Layer Capacitor</i> (IBLC). -----	65
Figura 21. Dupla barreira de Schottky (DBS) proposta para o CCTO. -----	68
Figura 22. (A) Esquema microestrutural que ilustra os domínios internos. (B) Circuito equivalente com as três unidades R C correspondentes.-----	71
Figura 23. Esquema de redução da energia superficial das partículas: (a) Densificação seguida por crescimento de grão; (b) Crescimento de partículas.-----	80
Figura 24. Esquema do processo de sinterização: (a) Sinterização em estado sólido; (b) Sinterização em fase Líquida. -----	80
Figura 25. Representação esquemática, mostrando a dependência da curvatura do grão com o número de lados dos grãos. As setas indicam as direções de migração dos contornos de grão. -----	81
Figura 26. Perfil do processo de calcinação em três etapas para os pós de $\text{CC}_x\text{T}_y\text{O}$ -----	85
Figura 27. Perfil temperatura-tempo dos processos PS1 e PS2 de sinterização em duas etapas para as cerâmicas de $\text{CC}_x\text{T}_y\text{O}$ -----	87
Figura 29. Equações para o cálculo da impedância do elemento de fase (CPE) e análise dimensional das unidades utilizadas.-----	96
Figura 30. Curvas de análise térmica diferencial (ATD) dos pós coprecipitados de $\text{CC}_x\text{T}_y\text{O}$. -----	98
Figura 31. Curvas termogravimétricas (ATG) dos pós coprecipitados de $\text{CC}_x\text{T}_y\text{O}$. -----	99
Figura 32. Difratogramas dos pós cerâmicos de $\text{CC}_x\text{T}_y\text{O}$. -----	100
Figura 33. Diagrama de SQ das fases presentes nos pós cerâmicos de $\text{CC}_x\text{T}_y\text{O}$. -----	101
Figura 34. Análise de MEV-EDS dos pós calcinados de $\text{CC}_x\text{T}_y\text{O}-\text{X} \text{Y}_{[3,00 4,00]}$. A) aspecto morfológico das partículas (aglomerado). B) Espectro de EDS característico desta região. -----	103
Figura 35. Ilustração de corpos depois de terminado o processo de sinterização em duas etapas, PS1 (superior), PS2 (inferior). -----	104
Figura 36. Comparação da D.A das cerâmicas de $\text{CC}_x\text{T}_y\text{O}-\text{PS1}$ e $\text{CC}_x\text{T}_y\text{O}-\text{PS2}$.-----	106
Figura 37. Difratogramas das cerâmicas de $\text{CC}_x\text{T}_y\text{O}-\text{PS1}$. -----	107
Figura 38. Difratogramas das cerâmicas de $\text{CC}_x\text{T}_y\text{O}-\text{PS2}$. -----	108
Figura 39. Diagramas de SQ das fases presentes nas cerâmicas de $\text{CC}_x\text{T}_y\text{O}-(\text{PS1}/\text{PS2})$ ----	109

Figura 40. Micrografias das cerâmicas de CC_xT_yO -PS1.	110
Figura 41. Gráfico de DTG das cerâmicas de CC_xT_yO -PS1.	111
Figura 42. Valores de DTG e d correspondentes a CC_xT_yO -PS1.	112
Figura 43. Micrografias das cerâmicas de CC_xT_yO -PS2.	113
Figura 44. Gráfico de DTG das cerâmicas de CC_xT_yO -PS2.	114
Figura 45. Valores de DTG e d correspondentes a CC_xT_yO -PS2.	115
Figura 46. Composição química (EDS) da fase CCTO para as cerâmicas de CC_xT_yO -PS1.	116
Figura 47. Composição química da fase (EDS) CuO para as cerâmicas de CC_xT_yO -PS1.	117
Figura 48. Composição química (EDS) da fase TiO_2 para as cerâmicas de CC_xT_yO -PS1.	118
Figura 49. Composição química (EDS) da fase $CaTiO_3$ para as cerâmicas de CC_xT_yO -PS1.	119
Figura 50. Composição química (EDS) da fase CCTO para as cerâmicas de CC_xT_yO -PS2.	121
Figura 51. Composição química (EDS) da fase CuO para as cerâmicas de CC_xT_yO -PS2.	122
Figura 52. Composição química (EDS) da fase TiO_2 para as cerâmicas de CC_xT_yO -PS2.	123
Figura 53. Composição química (EDS) da fase $CaTiO_3$ para as cerâmicas de CC_xT_yO -PS2.	124
Figura 54. Curvas de κ em função da frequência para as cerâmicas de CC_xT_yO -PS1 (A) e CC_xT_yO -PS2 (B).	125
Figura 55. Curvas de ε'' em função da frequência para as cerâmicas de CC_xT_yO -PS1 (A) e CC_xT_yO -PS2 (B).	127
Figura 56. Gráficos de Nyquist para as cerâmicas de CC_xT_yO -PS1 (A) e CC_xT_yO -PS2 (B).	129
Figura 57. Gráficos de Bode (ângulo de fase versus frequência) para as cerâmicas de CC_xT_yO -PS1 (A) e CC_xT_yO -PS2 (B).	130
Figura 58. Gráficos de Bode modificado para as cerâmicas de CC_xT_yO -PS1 (A) e CC_xT_yO -PS2 (B)..	132
Figura 59. Gráfico de Nyquist para a amostra $CC_xT_yO - X Y_{[2,70 3,25]}$ PS1 com seu circuito equivalente associado.	134
Figura 60. Gráfico de Nyquist para a amostra $CC_xT_yO - X Y_{[2,80 3,50]}$ PS1 com seu circuito equivalente associado.	135
Figura 61. Gráfico de Nyquist para a amostra $CC_xT_yO - X Y_{[2,90 3,75]}$ PS1 com seu circuito equivalente associado.	137

Figura 62. Gráfico de Nyquist para a amostra $CC_xT_yO - X Y_{[2,95]3,87}$ PS1 com seu circuito equivalente associado.-----	138
Figura 63. Gráfico de Nyquist para a amostra $CC_xT_yO - X Y_{[3,00]4,00}$ PS1 com seu circuito equivalente associado.-----	139
Figura 64. Gráfico de Nyquist para a amostra de $CC_xT_yO - X Y_{[2,70]3,25}$ PS2 com seu circuito equivalente associado.-----	142
Figura 65. Gráfico de Nyquist para a amostra $CC_xT_yO - X Y_{[2,80]3,50}$ PS2 com seu circuito equivalente associado.-----	143
Figura 66. Gráfico de Nyquist para a amostra $CC_xT_yO - X Y_{[2,90]3,75}$ PS2 com seu circuito equivalente associado.-----	144
Figura 67. Gráfico de Nyquist para a amostra $CC_xT_yO - X Y_{[2,95]3,87}$ PS2 com seu circuito equivalente associado-----	146
Figura 68. Gráfico de Nyquist para a amostra $CC_xT_yO - X Y_{[3,00]4,00}$ PS2 com seu circuito equivalente associado-----	147
Figura 69. Valores de Resistências obtidos a partir da EI para as amostras de CC_xT_yO –PS2. -----	148
Figura 70. Curvas de M'' em função da frequência para as cerâmicas de CC_xT_yO –PS1 (A) e CC_xT_yO –PS2 (B). -----	150
Figura 71. Curvas de $\tan\delta$ em função da frequência para as cerâmicas de CC_xT_yO –PS1 (A) e CC_xT_yO –PS2 (B). -----	152

Lista de Tabelas

Tabela 1. Formalismos básicos derivados da impedância. Permissividade complexa (ϵ^*), admitância (Y^*), impedância (Z^*) e módulo (M^*)	55
Tabela 2. Pós precursores utilizados no preparo das amostras.....	84
Tabela 3. Variação estequiométrica das cerâmicas de CC_xT_yO estudadas.	84
Tabela 4. Processo PS1 de sinterização executados nos compostos de CC_xT_yO	86
Tabela 5. Nomenclaturas associadas aos processos de sinterização.	88
Tabela 6. Densidade teórica aproximada (D.T.) dos pós de CC_xT_yO , calculados a partir dos resultados de SQ.	102
Tabela 7. Densidade geométrica (D.G) e relativa (D.R) a verde dos corpos de CC_xT_yO –(PS1/PS2).	103
Tabela 8. Densidade aparente (D.A.) e relativa (D.R.) dos corpos de CC_xT_yO –(PS1/PS2).	105
Tabela 9. Parâmetros obtidos a partir da EI para a amostra de $CC_xT_yO - X Y_{[2,70 3,25]}$ PS1..	135
Tabela 10. Parâmetros obtidos a partir da EI para a amostra de $CC_xT_yO - X Y_{[2,80 3,50]}$ PS1	136
Tabela 11. Parâmetros obtidos a partir da EI para a amostra de $CC_xT_yO - X Y_{[2,90 3,75]}$ PS1	137
Tabela 12. Parâmetros obtidos a partir da EI para a amostra de $CC_xT_yO - X Y_{[2,95 3,87]}$ PS1	139
Tabela 13. Parâmetros obtidos a partir da EI para a amostra de $CC_xT_yO - X Y_{[3,00 4,00]}$ PS1	140
Tabela 14. Parâmetros obtidos a partir da EI para a amostra de $CC_xT_yO - X Y_{[2,70 3,25]}$ PS2	142
Tabela 15. Parâmetros obtidos a partir da EI para a amostra de $CC_xT_yO - X Y_{[2,80 3,50]}$ PS2	144
Tabela 16. Parâmetros obtidos a partir da EI para a amostra de $CC_xT_yO - X Y_{[2,90 3,75]}$ PS2	145
Tabela 17. Parâmetros obtidos a partir da EI para a amostra de $CC_xT_yO - X Y_{[2,95 3,87]}$ PS2	146

Tabela 18. Parâmetros obtidos a partir da EI para a amostra de $\text{CC}_x\text{T}_y\text{O} - \text{X|Y}_{[3,00|4,00]}\text{PS2}$

..... 148

Sumario

RESUMO	vi
Lista de Figuras	xii
Lista de Tabelas	xvi
Sumario	xviii
1 INTRODUÇÃO	22
2 OBJETIVO GERAL	25
2.1 Objetivos específicos	25
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	27
3.1 Estrutura perovskita	27
3.2 Propriedades elétricas dos materiais	29
3.2.1 Materiais semicondutores	30
3.2.2 Materiais dielétricos	31
3.2.3 Polarização	32
3.3 Espectroscopia de Impedância	33
3.3.1 Impedância de um circuito RC paralelo	38
3.3.2 Modelo <i>Brick Layer</i>	43
3.3.3 Cálculo de circuitos equivalentes	46
3.3.4 CPE (Constant Phase Element)	47
3.3.5 Formalismos Z^* M^* Y^* ϵ^*	52
3.3.5.1 Impedância complexa, Z^*	53
3.3.5.2 Admitância complexa, Y^*	53
3.3.5.3 Módulo elétrico complexo, M^*	53
3.3.5.4 Permissividade dielétrica complexa ϵ^*	54
3.3.6 Tangente de Perda Dielétrica	55

3.4	Capacitores	56
3.4.1	Capacitor de placas paralelas e capacitância	57
3.5	O $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO)	60
3.6	Propriedades elétricas do CCTO	61
3.7	Procedência do comportamento dielétrico no CCTO	62
3.7.1	Origem intrínseca	63
3.7.2	Origem extrínseca	64
3.7.3	Modelo IBLC	64
3.7.3.1	Efeito de polarização interfacial: modelo de Maxwell-Wagner	66
3.7.3.2	Modelo do tipo Schottky	67
3.7.3.3	Modelo de domínios de grão	69
3.7.3.4	Modelo NBLC	72
3.7.4	CCTO não-estequiométrico	72
3.7.5	Efeitos da variação de cátions nas propriedades do CCTO	73
3.8	Síntese e processamento	76
3.8.1	Método Coprecipitado	77
3.8.2	Mistura e homogeneização de pós	78
3.8.3	Sinterização	79
3.8.4	Crescimento de Grão	81
4	MATERIAIS E MÉTODOS	84
4.1	Síntese dos pós cerâmicos	84
4.2	Conformação e sinterização das cerâmicas	86
4.3	Métodos e técnicas de caracterização	88
4.3.1	Análise térmica diferencial e termogravimétrica (ATD e ATG)	88
4.3.2	Análise por dilatometria	89
4.3.3	Difração de raios X (DRX)	89
4.3.4	Estudo da densificação das cerâmicas	90

4.3.5	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	92
4.3.6	Espectroscopia de impedância (EI)	92
4.3.6.1	Medidas de constante dielétrica e dissipação	92
4.3.6.2	Medidas de Impedância complexa e dos formalismos complexos	94
4.3.6.3	Modelagem de Circuitos Elétricos	95
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	98
5.1	Caracterização dos pós coprecipitados	98
5.1.1	Análise térmica e termogravimétrica	98
5.2	Caracterização dos pós cerâmicos calcinados	99
5.2.1	Análise estrutural e semiquantitativa dos pós	99
5.2.2	Densidade teórica dos pós	101
5.2.3	Morfologia dos pós calcinados	102
5.2.4	Densidade geométrica a verde das cerâmicas	103
5.3	Caracterização das cerâmicas sinterizadas	104
5.3.1	Processo de sinterização	104
5.3.2	Densidade aparente (método de Arquimedes) das cerâmicas	105
5.3.3	Caraterização estrutural das cerâmicas de CC_xT_yO –(PS1/PS2)	106
5.3.3.1	Análise semiquantitativa nas cerâmicas	108
5.3.4	Microestrutura e morfologia das cerâmicas	109
5.3.4.1	Análise química de fases por EDS para as cerâmicas de CC_xT_yO –PS1.	115
5.3.4.2	Análise química de fases por EDS para as cerâmicas de CC_xT_yO –PS2.	120
5.3.5	Caracterização dielétrica das cerâmicas CC_xT_yO –(PS1/PS2)	125
5.3.6	Espectroscopia de impedância das cerâmicas CC_xT_yO –(PS1/PS2)	128
5.3.6.1	Modelagem de Circuitos Elétricos para amostras CC_xT_yO – PS1	132
5.3.6.2	Modelagem de Circuitos Elétricos para amostras CC_xT_yO –PS2	141
6	CONCLUSÕES	156
7	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	159

1 INTRODUÇÃO

Cerâmicas dielétricas são amplamente utilizadas na indústria eletrônica, sendo empregadas como elementos capacitivos em circuitos eletrônicos e como isoladores elétricos. Um interesse considerável nos materiais de alta permissividade dielétrica advém do grande desafio imposto para a indústria da microeletrônica que é diminuir o tamanho de componentes passivos, em geral, e dos capacitores em particular.

Um conjunto de materiais cerâmicos com magnitude de permissividade dielétrica gigante ou “colossal” foi descoberto no começo da década de 2000 [1]. Desta família, a cerâmica mais estudada é o titanato de cálcio e cobre, $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO), a qual, comumente, apresenta elevados valores de permissividade ($\kappa > 10^4$ a 1,0 kHz) [2]. A ausência de transição de fase entre $-100\text{ }^\circ\text{C}$ e $400\text{ }^\circ\text{C}$, sem comportamento ferroelétrico ou transição ferroelétrica-paraelétrica, lhe confere baixa variação da permissividade dielétrica para frequências abaixo de 1,0 MHz [1], [3] tornando estas cerâmicas muito desejáveis para aplicações em microeletrônica [4], [5].

As pesquisas envolvendo o CCTO têm sido desenvolvidas com o material na forma de pó [6], bulk [7]–[9] e filmes [10], [11], usando diferentes métodos de síntese [12]–[14]. No entanto, apesar do material apresentar multifuncionalidade e uma κ colossal, ainda não é um material produzido comercialmente, justamente pelo fato de que sua produção e aplicação na fabricação de capacitores devem ser aprimoradas, visando, por exemplo, reduzir sua elevada corrente de fuga [15]–[18], e principalmente, sua elevada perda dielétrica ($\tan\delta$) que atinge valores 0,1 a 1,0 kHz, a temperatura ambiente [3], [16], [17].

Comumente, cerâmicas de CCTO apresentam boas propriedades dielétricas empregando metodologias simples de processamento, tal como o método convencional de reação de estado sólido, o qual é amplamente utilizado para sintetizar pós de CCTO. No entanto, baixa pureza dos precursores, características morfológicas dos pós e baixa homogeneidade química das cerâmicas produzidas pode tornar esse processo inadequado [19], [20].

Neste contexto, o estudo de novas técnicas de síntese, especialmente as que envolvem rotas químicas, tem sido intensamente estimulado. Uma das principais metodologias de síntese,

estudada atualmente é conhecida como método de coprecipitação [9], [21]. Pesquisadores e cientistas ao redor do mundo, a partir do método do coprecipitado, têm trabalhado no desenvolvimento desta técnica de síntese buscando obter alta pureza e controle da morfologia das partículas dos pós de CCTO a fim de produzir cerâmicas com permissividade dielétrica elevada e baixos valores de dissipação dielétricas [6], [9].

A origem do expressivo comportamento dielétrico do CCTO tem sido objeto de alguma controvérsia. Diferentes autores explicam a resposta dielétrica do CCTO mediante diferentes mecanismos extrínsecos ou intrínsecos, por exemplo mecanismos de polarização, em especial de Maxwell-Wagner [22], [23]. Sinclair *et al.* [18] propuseram que a elevada resposta dielétrica do CCTO é produto da presença de grãos semicondutores e contornos de grão isolantes, ao que foi nomeado de Camada Capacitiva de Barreira Interna (*Internal Barrier Layer Capaciter* – IBLC), o qual é o modelo mais amplamente aceito. De acordo com o modelo IBLC, a colossal κ do CCTO é decorrente da formação de camadas de barreiras capacitivas entre grãos semicondutores e contornos de grão isolantes na microestrutura, produzindo barreiras de potencial do tipo *Schottky* [24], [25]; no entanto, alguns aspectos do modelo IBLC ainda são polêmicos, pois a natureza das barreiras propostas e os mecanismos responsáveis pelo caráter semicondutor dos grãos ainda não foram totalmente esclarecidos [13]. Alguns autores correlacionam a origem dessas barreiras à fase intergranular. Em geral, alguns modelos teóricos têm sido propostos, sendo os principais: fenômenos intrínsecos (modelos de domínio) [18], [26], fenômenos extrínsecos (modelo IBLC) [27], [28] e a combinação de ambos, como proposto por Bueno *et al.* [29]. Estudos mais específicos, relacionados ao comportamento elétrico não linear I-V de cerâmicas de CCTO, revelaram que as microestruturas das cerâmicas apresentam camadas intergranulares que são, principalmente, feitas de uma fase composta por óxido de cobre e pequenas quantidades de óxido de titânio e de cálcio [30]. Essa fase intergranular se transforma em líquido durante o processo de sinterização, sendo crucial para o crescimento dos grãos de CCTO [28] e portanto, é fundamental o monitoramento da presença e quantidade desta fase para controlar as propriedades dielétricas deste material.

Neste trabalho, com base nos argumentos apresentados, pós cerâmicos de $\text{CaCu}_x\text{Ti}_y\text{O}_{12}$ ($\text{CC}_x\text{T}_y\text{O}$) onde $X|Y = 2,70|3,25; 2,80|3,50; 2,90|3,75; 2,95|3,87$ e $3,0|4,0$ cujas estequiometrias estão baseadas na variação de espécies Cu^{2+} e Ti^{4+} foram produzidos como resultado do método coprecipitado; esta ideia já tem sido investigada em trabalhos anteriores [9], [31], onde cerâmicas com deficiência de fase líquida apresentaram um bom comportamento dielétrico.

Parâmetros de síntese e de processamento foram empregados como controle da microestrutura e das fases presentes no material, e a partir da caracterização dielétrica (Espectroscopia de Impedância (EI)) o comportamento destas cerâmicas foi investigado.

2 OBJETIVO GERAL

Produzir, via variação estequiométrica, uma série de cerâmicas de $\text{CaCu}_x\text{Ti}_y\text{O}_{12}$ ($\text{CC}_x\text{T}_y\text{O}$) com mínima presença de fase secundária CuO e TiO_2 e máxima fração volumétrica de fase CCTO, avaliando a influência destes parâmetros, e do crescimento de grão, na obtenção de cerâmicas de $\text{CC}_x\text{T}_y\text{O}$ com extraordinários valores de κ , acompanhado de mínimos valores de $\tan\delta$.

2.1 Objetivos específicos

- Sintetizar pós de $\text{CaCu}_x\text{Ti}_y\text{O}_{12}$ (onde $X|Y = 2,70|3,25; 2,80|3,50; 2,90|3,75; 2,95|3,87$ e $3,0|4,0$) pelo método coprecipitado.
- Produzir pós calcinados com alta dispersão dos seus constituintes e composição nominal idêntica em todas as partes, dando ao pó as condições ideais para as consequentes etapas de sinterização e caracterização.
- Otimizar as técnicas de preparação das amostras e os parâmetros térmicos com o intuito de excluir a fase líquida da microestrutura e promover o crescimento de grão, para a obtenção de cerâmicas de $\text{CC}_x\text{T}_y\text{O}$ com excelentes propriedades dielétricas.
- Avaliar comparativamente os resultados obtidos para dos diferentes processos de sinterização.
- Analisar estrutural e microestruturalmente os pós e as amostras sinterizadas mediante as técnicas de Difractometria de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) acompanhada da técnica de espectroscopia de energia dispersiva (EDS).
- Estudar os processos de relaxação e os aportes resistivos nas cerâmico de $\text{CaCu}_x\text{Ti}_y\text{O}_{12}$ mediante a técnica de Espectroscopia de Impedância, e determinar as propriedades dielétricas das amostras produzidas (κ e $\tan\delta$).

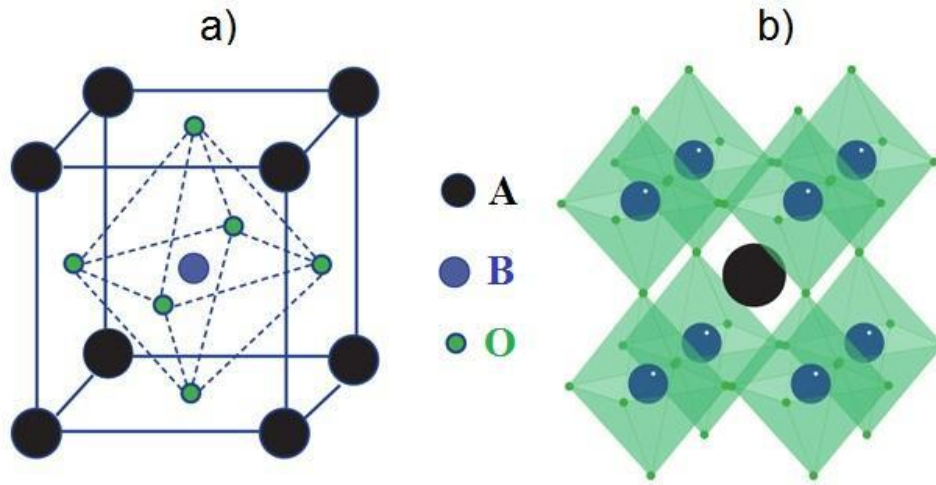
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Estrutura perovskita

Perovskita é um tipo de estrutura cristalina de materiais com fórmula geral ABX_3 , onde os sítios A e B são cátions e o sítio X é um ânion não metálico, geralmente oxigênio [32]. Esta classe aniônica das perovskitas incluem cloretos, brometos, hidretos e oxinitretos, ainda assim, a grande maioria das perovskitas são óxidos e fluoretos [33]. Um dos principais representantes dos materiais com estrutura perovskita é o $CaTiO_3$, descoberto em 1839 na Rússia e que cristaliza na forma ortorrômbica (pseudocúbica) [34].

Os óxidos ideais com estrutura de perovskita possuem a formulação geral ABO_3 , e pertencem ao grupo espacial de simetria cúbica $Pm3m$, conforme Figura 1a. O arranjo estrutural da perovskita pode ser considerado como uma rede CFC entre os cátions A e os oxigênios, onde os cátions A (geralmente o de maior raio iônico) estão localizados nos vértices e os oxigênios se localizam no centro das faces, enquanto que o cátion menor B ocupa o sítio intersticial octaedral na matriz CFC, sendo o oxigênio o vizinho mais próximo deste cátion [13]. A variedade de cátions que podem ser combinados para formar este tipo de estrutura é muito ampla e pode incorporar virtualmente todos os íons metálicos da tabela periódica, onde o cátion A pode ser formado por elementos tais como o Li, K, Cs, Ca, Ba, Sr, Pb e terras raras. Os cátions B podem ser íons metálicos de transição 3d, 4d ou 5d [35]. As perovskitas também podem ser representadas associando a célula unitária ideal com um agregado de poliedros e não com um cubo simples, conforme Figura 1b, onde cada cátion B define o vértice de um octaedro fortemente unido com seis ânions O em torno dele, e situados em cada uma das seis arestas do cubo que convergem no vértice. O cátion A, anteriormente localizado nos vértices do cubo simples é considerado agora no centro, cercado pelos oito octaedros com vértices compartilhados.

Figura 1. Estrutura cristalina da perovskita ABO_3 . A) Célula unitária. B) Estrutura visualizada a partir dos octaedros BO_6^{6-} .



Fonte: [36].

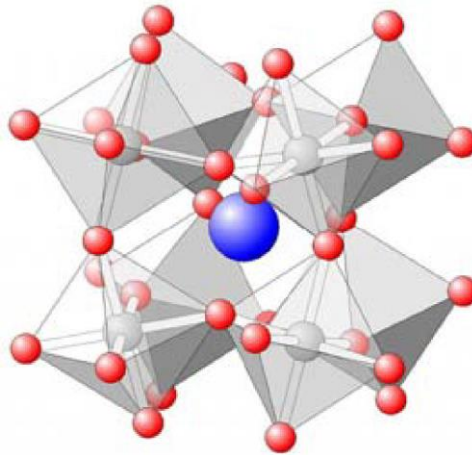
Na prática, os óxidos do tipo perovskita possuem uma grande flexibilidade composicional e os sítios A e/ou B podem ser ocupados por elementos químicos com tamanhos diferentes, causando distorção no octaedro e, portanto, redução da simetria do cristal, tal como é ilustrado na Figura 2 [35]. Desta forma, os octaedros BO_6^{6-} sofrem um deslocamento ou inclinação das suas posições de equilíbrio. O sítio A é geralmente ocupado por elementos alcalinos, alcalinos terrosos, terras raras e outros grandes íons metálicos, como chumbo e bismuto; enquanto que o sítio B é geralmente ocupados por alumínio, gálio e vários metais de transição; aliás, as propriedades ópticas, magnéticas e dielétricas de materiais cerâmicos baseados na estrutura ABO_3 são fortemente alteradas por esta distorção estrutural [13]. O efeito que o tamanho do cátion tem na estabilidade da estrutura da perovskita é usualmente caracterizado usando o fator de tolerância, t , introduzido por Goldschmidt [37] em 1926, por isso também usualmente é chamado de parâmetro de *Goldschmidt*, e é definido como:

$$t = \frac{R_a + R_o}{\sqrt{2}(R_b + R_o)} \quad (1)$$

Onde, R_a , R_b e R_o são os raios dos íons A, B e oxigênio, respetivamente. A variação no valor do fator de tolerância t descreve a faixa de tamanhos relativos para os quais a estrutura da perovskita é estável. A estrutura será cúbica se $0,95 < t \leq 1,0$. Compostos com fator de tolerância na faixa de $0,75 \leq t \leq 0,95$ são não ferroelétricos com estrutura distorcida, enquanto aqueles com $t \geq 1,0$ são ferroelétricos. Se $t < 0,75$, o composto não cristaliza na estrutura da perovskita.

O valor do t aceitável para a obtenção de perovskitas tridimensionais estáveis se encontra entre 0,75 e 1 [13]. Desta forma, as perovskitas têm sido constantemente aplicadas no campo industrial e tecnológico, onde podem ser utilizadas como isolantes ou supercondutores, passando por semicondutores, condutores, ferroelétricos e outros [32].

Figura 2. Ilustração da distorção cristalina na estrutura da perovskita.



Fonte: [35].

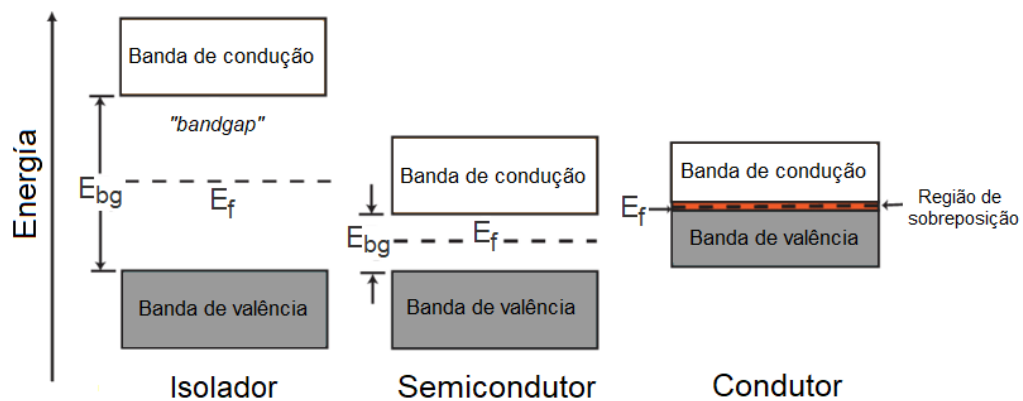
3.2 Propriedades elétricas dos materiais

Uma maneira de classificar os materiais sólidos é de acordo com a facilidade com que conduzem uma corrente elétrica; dentro deste esquema de classificação existem 3 grupamentos: condutores, semicondutores e isoladores. Assim, os materiais elétricos podem se classificar de acordo com sua condutividade elétrica, σ , que é a capacidade que apresentam as cargas móveis para se movimentar em um material sob a aplicação de um campo elétrico, e dependente do número de portadores, de sua carga e da mobilidade que apresentam dentro do material. Os portadores de carga podem ser iônicos, eletrônicos ou uma combinação de ambos; podendo ainda ter a condução protônica [38], [39]. Os óxidos de metal de transição têm uma ampla faixa de condutividade eletrônica e podem apresentar comportamento condutor, semicondutor ou isolante.

As diferenças de condutividade elétrica em condutores, semicondutores e isoladores podem ser explicadas pelas diferenças entre a estrutura das bandas, o grau de ocupação das bandas de valência e a diferença de energia entre as bandas cheias e vazias; as energias disponíveis para

os elétrons ajudam a diferenciá-los. Em átomos livres, níveis discretos de energia estão presentes, mas em materiais sólidos (como isoladores, semicondutores e condutores) os estados de energia disponíveis são tão próximos um do outro que formam bandas. O *band gap* é uma faixa de energia em que nenhum estado eletrônico está presente; em isoladores, a banda de valência é separada da banda de condução por um grande *gap*; em condutores, como metais, a banda de valência se sobrepõe à banda de condução; enquanto que nos semicondutores, há um pequeno *gap* entre as bandas de valência e condução, pequeno o suficiente para permitir excitação térmica de elétrons da banda de valência para a banda de condução [40]. O E_{bg} , (energia de *band gap*), é a energia necessária para promover elétrons da banda de valência para a banda de condução vazia; o quadro geral é mostrado conforme Figura 3. Nesta representação, E_f indica o nível de Fermi, que é o maior nível de energia preenchido, o estado quântico de maior ocupação dos elétrons à temperatura zero absoluta. A posição do nível de Fermi em relação à banda de condução é um parâmetro importante que contribui para determinar as propriedades elétricas de um determinado material [38].

Figura 3. Diagrama da estrutura da banda eletrônica de isoladores, semicondutores e condutores. A posição do E_f é quando a amostra está na temperatura zero absoluto (0 K).



Fonte: [38] (adaptada)

3.2.1 Materiais semicondutores

Nos condutores, a corrente é transportada por elétrons, enquanto nos semicondutores, a corrente é transportada pelos elétrons (n) ou pelos buracos eletrônicos (p). Um semicondutor pode ter natureza extrínseca ou intrínseca. No semicondutor extrínseco, uma dopagem é introduzida,

alterando o número relativo e o tipo de portadores de carga livre. Se os elétrons de condução são os portadores majoritários, é chamado de semicondutor do tipo-n, enquanto que, se os buracos são os portadores de carga majoritários, se tem um semicondutor do tipo-p. De outro lado, o semicondutor intrínseco é um semicondutor puro, sem impurezas; nele, os números de elétrons excitados e buracos são iguais, ou seja, $[n] = [p]$.

A condutividade elétrica intrínseca em materiais semicondutores é devida à promoção por energia térmica dos elétrons através do *band gap* até a banda de condução, ou seja, depende tanto da temperatura quanto da energia do *band gap*. Os valores de condutividade elétrica em materiais semicondutores em temperatura ambiente são $\sim 10^{-6} - 10^2 \text{ S.m}^{-1}$. Quando a temperatura aumenta, a mobilidade dos elétrons diminui devido ao aumento das colisões elétron-fônon, mas o número de portadores de carga aumenta, então o efeito geral é um aumento na condutividade. O valor de condutividade em materiais semicondutores pode ser modificado dopando os materiais com elementos que contribuem com elétrons para a banda de condução, condutividade do tipo-n, ou criando lacunas na banda de valência, condutividade do tipo-p [25]. Para semicondutores, suas características elétricas estão situadas entre as características dos dielétricos e as características dos condutores; os semicondutores possuem resistividade elétrica no intervalo entre 10^{-4} a $10^7 \Omega\text{m}$, que são valores intermediários entre os bons condutores ($10^{-8} \Omega\text{m}$) e bons isolantes (entre 10^{12} e $10^{20} \Omega\text{m}$).

3.2.2 Materiais dielétricos

Os materiais isoladores, comumente conhecidos como dielétricos, não apresentam condutividade de longo alcance sob a ação de um campo elétrico, mas sim uma polarização reversível da carga que pode avaliar-se medindo sua capacitância (C_0) [17]. Os dielétricos são materiais que possuem uma elevada resistência ao deslocamento de portadores de carga elétrica através deles quando são submetidos a uma tensão elétrica externa, uma vez que não possuem elétrons livres ou possuem um número relativamente pequeno deles [35]. Eles são capazes de armazenar energia elétrica pela separação de cargas, podendo ser utilizados como isolantes, ou principalmente, na fabricação de capacitores [41]. Quando se coloca um material dielétrico entre placas de um condensador, a capacitância aumenta dependendo da polarizabilidade do dielétrico. A capacitância, C_0 , de um condensador de placas paralelas será definido mais à frente.

Os principais tipos de materiais utilizados como isolantes são as cerâmicas (porcelanas e vidros), polímeros e resinas. Para o caso dos capacitores, são utilizados materiais altamente polarizáveis; materiais com elevada permissividade dielétrica ($\epsilon_r \geq 10^3$) são comumente encontrados em materiais com estrutura de perovskita [1], como os titanatos de metais do segundo grupo da tabela periódica [42]–[44]. Por esta razão, a permissividade dielétrica é um parâmetro muito importante na miniaturização de componentes capacitivos, pois é o seu valor o que limita suas dimensões em relação ao seu desempenho, isto é, que quanto maior for o valor da permissividade, menor poderá ser o tamanho do dispositivo [5].

Para poderem ser utilizados na fabricação de dispositivos funcionais, os materiais dielétricos devem possuir altos valores de rigidez dielétrica, assim como também devem possuir baixas perdas dielétricas, isto é, devem minimizar a perda de energia elétrica, que geralmente é transformada em calor pela aplicação de uma tensão elétrica alternada.

3.2.3 Polarização

Em presença de um campo elétrico externo a distribuição interna de cargas de um material é modificada, de modo que as cargas positivas são mobilizadas na direção do campo e as cargas negativas em direção oposta, dando lugar a uma estrutura elétrica dipolar que provoca a polarização das cargas elétricas dentro do material [45], dizendo com isto, que o material está polarizado.

A polarização elétrica é definida, como sendo um fenômeno de deslocamento reversível em direção ao alinhamento das cargas positivas e negativas, isto é, no sentido do vetor campo externo aplicado $\vec{E}$ [46]. A facilidade de polarização de um material dielétrico submetido a um dado campo elétrico é conhecida como susceptibilidade dielétrica χ_e , e é apresentada em uma relação de proporcionalidade, conforme Equação (2) [47].

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi_e \vec{E} \quad (2)$$

Onde $\vec{P}$ (vetor de polarização) é o momento de dipolo por unidade de volume, ε_0 é a permissividade dielétrica no vácuo ($8,85 \times 10^{-12}$ F/m). Materiais que obedecem a esta equação são chamados dielétricos lineares. A unidade de polarização no sistema internacional de unidades (SI) é dada por C/m². Ao relacionar o campo elétrico total através da teoria de eletromagnetismo, pode-se introduzir uma relação equivalente em termos do vetor deslocamento elétrico $\vec{D}$, que é definido como sendo $\vec{D} = \varepsilon \vec{E}$ [25],

Adicionalmente:

$$\begin{aligned}\varepsilon &= \varepsilon_0(1 + \chi_e) \\ \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} &= (1 + \chi_e) = \varepsilon_r\end{aligned}\tag{3}$$

Onde ε é a permissividade dielétrica do meio e ε_r é a permissividade dielétrica relativa. Pode-se então afirmar que [25]:

$$\vec{D} = \varepsilon \vec{E} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \vec{E} = \varepsilon_0(1 + \chi_e) \vec{E} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$$

Logo:

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P}\tag{4}$$

O termo $\varepsilon_0 \vec{E}$ descreve a contribuição ao deslocamento $\vec{D}$ elétrico causado pela aplicação de um campo externo $\vec{E}$, e $\vec{P}$ representa a polarização elétrica do material no sistema.

3.3 Espectroscopia de Impedância

A Espectroscopia de Impedância (EI) teve origem através do trabalho clássico de K. S. Cole e R. H. Cole, publicado em meados de 1940 [25]. A EI trata-se de um método de caracterização das propriedades elétricas de materiais sólidos ou líquidos que pode ser utilizado para analisar a dinâmica da união ou perda de mobilidade dos portadores de carga no grão ou das regiões interfaciais [47]–[49]. As propriedades físico-químicas (cristalografia, composição) e elétricas de uma interface, variam bruscamente com heterogeneidade do sistema, e geram polarizações, reduzindo a condutividade elétrica geral. A impedância fornece dados sobre o comportamento

resistivo, indutivo e capacitivo de um circuito elétrico, além da defasagem entre a tensão alternada aplicada e a resposta fornecida em termos de corrente alternada [50], [51]. Dessa forma, quaisquer propriedades intrínsecas ou extrínsecas que influenciem na condutividade de um sistema material-eletrodo, pode ser estudada através da EI [47], [49]

Para aprofundar no conceito físico e fundamental da EI, tem que se começar com a noção de um resistor ideal. Quando uma tensão DC é aplicada em um sistema, a relação entre resistência (R), tensão (V) e corrente (I) satisfaz a lei de Ohm, conforme Equação (5) [52].

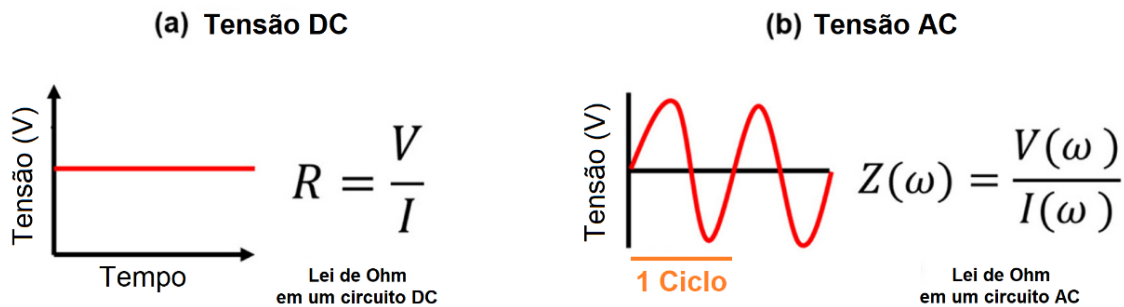
$$V = IR \quad (5)$$

Da mesma forma, quando uma tensão AC é aplicada, a impedância $Z(\omega)$, onde $\omega = 2\pi f$, é a frequência angular associada, sendo expressa como:

$$Z(\omega) = \frac{V(\omega)}{I(\omega)} \quad (6)$$

Que é a equação para a lei de Ohm em um circuito AC, conforme mostrado na Figura 4 [52].

Figura 4. Esquema da lei de Ohm para: (a) Tensão DC, formada por corrente contínua. (b) Circuito AC, a Tensão AC derivada da corrente alternada.

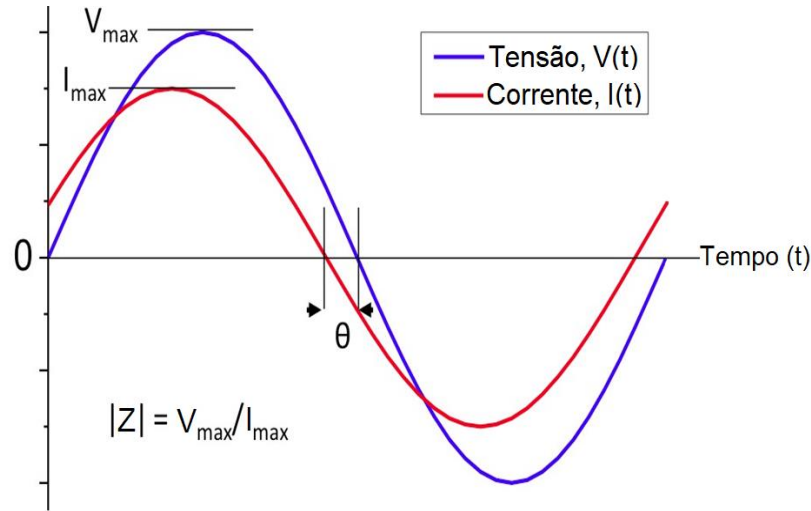


Fonte: [51] (adaptada)

Experimentalmente a técnica da EI consiste basicamente na aplicação de um estímulo elétrico variável (voltagem ou corrente) em uma amostra, e se produz uma resposta (corrente ou voltagem). Comumente se utiliza uma tensão alternada senoidal que gera como resposta uma corrente alternada senoidal [49], [52]. As amostras podem ser preparadas no formato de cilindro

ou paralelepípedo, e antes da realização da medida elétrica deve ser depositado um eletrodo em suas faces opostas. A Figura 5 ilustra uma oscilação senoidal do potencial, onde há uma resposta de corrente também senoidal para a mesma frequência, porém diferentes em fase [51].

Figura 5. Relação entre o ângulo de fase e as magnitudes senoidais de corrente/tensão no ensaio de Espectroscopia de Impedância (EI).



Fonte: [51](adaptada)

A definição convencional da impedância complexa é dada conforme Equação (7), onde a relação entre a V e I são expressas por uma relação semelhante à lei de Ohm [51], [53]. θ é a defasagem (ângulo de fase) entre a tensão e a corrente. θ varia com a frequência do sinal aplicado, sendo, portanto, a impedância uma função da frequência.

$$Z(t) = \frac{V(t)}{I(t)} = \frac{V_{m\acute{a}x} \text{sen}(\omega t)}{I_{m\acute{a}x} \text{sen}(\omega t + \theta)} \quad (7)$$

De acordo como a gráfico corrente/tensão (Figura 5), a relação entre a fase e as magnitudes senoidais para V e I podem ser reescritas usando a função complexa $j = \sqrt{-1} = \exp(j\pi/2)$, onde o número imaginário indica uma rotação anti-horária de $\pi/2$ em relação ao eixo x [51].

$$V(t) = V_{m\acute{a}x} e^{j\omega t} \quad (8)$$

$$I(t) = I_{m\acute{a}x} e^{j\omega t + j\theta} \quad (9)$$

V e I satisfazem a lei de Ohm para um modelo de circuito AC, como mostrado na Figura 4. Portanto, a impedância $Z(\omega)$ pode ser expressa como [47]:

$$Z(t) = \frac{V(t)}{I(t)} = \frac{V_{m\acute{a}x} e^{j\omega t}}{I_{m\acute{a}x} e^{j\omega t + j\theta}} = \frac{V_{m\acute{a}x}}{I_{m\acute{a}x}} e^{j\theta} \quad (10)$$

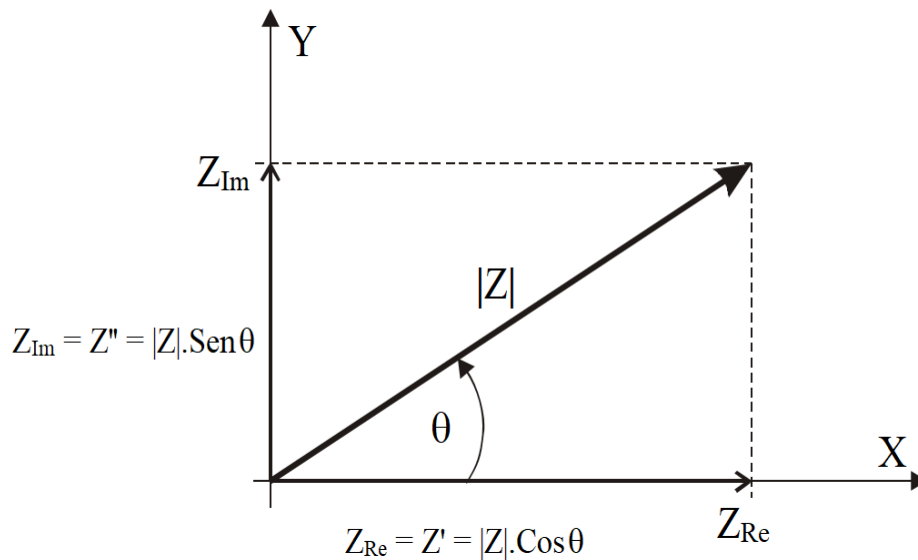
A Equação (10) pode ser reescrita aplicando a relação de Euler, conforme Equação (11), e sendo assumida a impedância em termos do m3dulo, $|Z|$ [52].

$$e^{j\theta} = \cos\theta + j\sin\theta \quad (11)$$

$$Z(\omega) = \frac{V_{m\acute{a}x}}{I_{m\acute{a}x}} e^{j\theta} = |Z|(\cos\theta + j\sin\theta) \quad (12)$$

A impedância comumente  representada no plano complexo de *Argand-Gauss* ou Diagrama de Argand ($Z_{Re} \times Z_{Im}$), conforme Figura 6 [47]. Nele, a parte imaginária de um n3mero complexo (Z_{Im})  representada pela ordenada e a parte real (Z_{Re}) pela abcissa.

Figura 6. Representação da impedância no plano complexo (diagrama de *Argand-Gauss*).



Fonte: [Autor]

A partir do gráfico, e em geral, a impedância complexa  expressa como segue abaixo [52].

$$\begin{aligned} Z^*(\omega) &= Z_{Re} + jZ_{Im} \\ Z^*(\omega) &= Z'(\omega) + jZ''(\omega) \end{aligned} \quad (13)$$

Onde $Z'(\omega)$ (a parte real do número complexo) representa a parte resistiva; e $Z''(\omega)$ (a parte imaginária do número complexo) representa a reatância capacitiva ou indutiva [51].

$$Z'(\omega) = |Z|\cos : R(\text{resistência}) \quad (14)$$

$$Z''(\omega) = |Z|\sin : C(\text{capacitância}) + L(\text{indutância}) \quad (15)$$

A impedância é real sempre que o θ seja zero ($\theta = 0$), deste modo a impedância apresenta um comportamento puramente resistivo com $Z^*(\omega) = Z'(\omega)$, neste caso a impedância é completamente independente da frequência [40]. O θ associa as componentes da impedância imaginária e real por meio da relação pitagórica [47], como segue abaixo.

$$\tan\theta = \frac{Z''(\omega)}{Z'(\omega)} \quad (16)$$

Ou

$$\theta = \tan^{-1} \frac{Z''(\omega)}{Z'(\omega)} \quad (17)$$

Desta forma, a impedância $Z^*(\omega) = Z'(\omega) + jZ''(\omega)$ é um vetor soma, e pode ser plotado em um plano de coordenadas polar ou retangular. Dito em outros termos, a magnitude da Impedância será dada pelo módulo de Z , conforme Equação (18) [52].

$$|Z| = [(Z')^2 + (Z'')^2]^{1/2} \quad (18)$$

No domínio da frequência, as relações corrente-tensão podem ser reorganizadas a partir da Equação (6). Por definição, se a tensão puramente senoidal $V(\omega, t) = V_0 \sin(\omega t)$ for aplicada através de um resistor com resistência R , então a corrente que flui através do resistor será $I(\omega, t) = V(\omega, t)/R = V_0 \sin(\omega t)/R$; que pode ser escrito como $I(\omega, t) = I_0 \sin(\omega t)$. Então, a impedância do resistor é designada como $Z_R(\omega)$, conforme Equação (19) [47], [52].

$$Z_R(t) = \frac{V(t)}{I(t)} = R \quad (19)$$

Neste caso, a tensão aplicada e a corrente resultante estão em fase. Se a tensão for aplicada através de um capacitor com capacitância C , a corrente resultante será $(\omega, t) = (\omega, t)/dt = \omega CV_0 \cos(\omega t)$, onde $I = dq/dt$ e $q = CV$. A expressão acima para a corrente que passa pelo capacitor pode ser escrita como $(\omega, t) = \omega CV_0 \cos(\omega t - \pi/2)$ ou $I(\omega, t) = I_0 \sin(\omega t)$, onde $I_0 = \omega CV_0$. Assim, a impedância do capacitor $Z_c(\omega)$, é dada pela Equação (20) [47], [52].

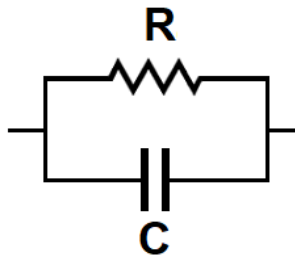
$$Z_c(t) = \frac{V(t)}{I(t)} = \frac{1}{C} \quad (20)$$

Onde $1/\omega C$ (ou em notação complexa $1/j\omega C$) é a reatância de um capacitor, e $-\pi/2$ é a diferença de fase [52].

3.3.1 Impedância de um circuito RC paralelo

Com os dados experimentais coletados através da medida de impedância, é possível ajustar as curvas através de circuitos em paralelo. Basicamente, o ponto de partida para o estudo de um material cerâmico por circuitos equivalentes, é a representação de um material homogêneo como sendo uma unidade formada por um resistor (R) e um capacitor (C) ligados em paralelo (unidade R|C), conforme a Figura 7 [54].

Figura 7. Circuito equivalente constituído por uma resistência (R) e capacitor (C) em paralelo (R|C).



Fonte: [Autor]

Essa modelagem se justifica pelo fato de que existem dois tipos distintos de corrente em uma amostra desse material: uma corrente de condução, causada pelo transporte de portadores de carga e representada pelo resistor, e uma corrente de deslocamento, causada pela variação temporal do vetor dipolo elétrico dentro do material e representada pelo capacitor. A corrente

total será a soma dessas duas contribuições, o que justifica a montagem em paralelo da unidade [55]. A impedância de um elemento R|C, é obtida a partir da soma das impedâncias dos elementos separados mediante a regra de associação em paralelo [54], [56]:

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{Z_R} + \frac{1}{Z_C} \quad (21)$$

$$Z = \frac{Z_R Z_C}{Z_R + Z_C} \quad (22)$$

$$Z^*(\omega) = \frac{R \frac{1}{j\omega C}}{R + \frac{1}{j\omega C}} = \frac{R - j\omega R^2 C}{1 + (\omega RC)^2} \quad (23)$$

A Equação (23) expressa a impedância total para um circuito R|C; e pode ser modificada para ser definida em função das impedâncias real e imaginária [47], [52], conforme Equação (24).

$$Z^*(\omega) = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} - j \frac{\omega R^2 C}{1 + (\omega RC)^2} = \quad (24)$$

Onde $Z'(\omega)$ e $Z''(\omega)$ estão definidas como abaixo [52], [56].

$$Z'(\omega) = R \left(\frac{1}{1 + (\omega RC)^2} \right) = R \quad (25)$$

$$Z''(\omega) = - \left(\frac{\omega R^2 C}{1 + (\omega RC)^2} \right) = - \frac{1}{\omega C} \quad (26)$$

Portanto, a impedância de um resistor puro é real, e o valor da resistência aplica para toda a faixa de frequência. E por outro lado, a impedância de um capacitor puro tem apenas um componente imaginário que é inversamente proporcional ao produto de ω e capacitância [45].

Considera-se agora o relaxamento envolvido no sistema, sendo o parâmetro $\tau = RC$ o tempo de relaxação do circuito no ponto de frequência crítica $f_c = 1/(2\pi RC)$ [57], [58]. Por tanto a impedância total do circuito pode ser expressa conforme Equação (27) [47].

$$Z^*(\omega) = \frac{R}{1 + (\omega\tau)^2} - j \frac{R\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (27)$$

De outro lado, considerando a diferença de fase entre a corrente e a tensão

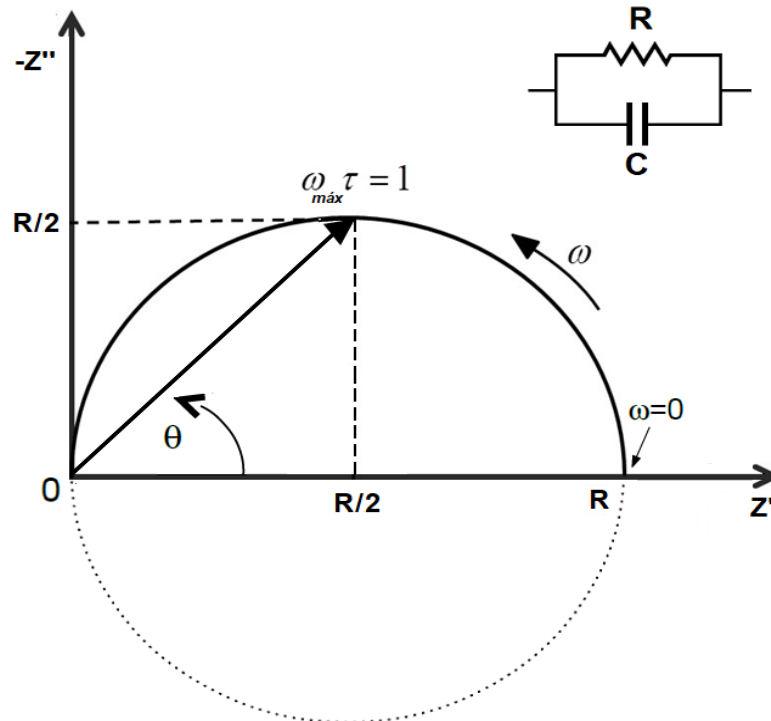
$$Z^*(\omega) = \tan^{-1} \frac{Z''(\omega)}{Z'(\omega)} = \tan^{-1}(\omega RC) = \tan^{-1}(\omega\tau) \quad (28)$$

Seguidamente, suprimindo ω na Equação (27), e representando $Z^*(\omega)$ em função de $Z'(\omega)$ e $Z''(\omega)$, resulta a seguinte Equação (29) [47], [55]:

$$\left(Z' - \frac{R}{2}\right)^2 + (Z'')^2 = \left(\frac{R}{2}\right)^2 \quad (29)$$

A Equação (29) representa uma circunferência de raio $R/2$ em $\omega_{\text{máx}}$, que passa pela origem e centrada no ponto $(R/2, 0)$. A representação dos dados experimentais no plano complexo fornece um semicírculo, o diâmetro equivale ao valor da resistência elétrica (R), conforme Figura 8[47].

Figura 8. Diagrama complexo de impedância para um circuito R|C (diagrama de Nyquist).



Fonte: [55](adaptada)

O anterior gráfico é uma generalização do diagrama de *Argand*, e é considerado como o gráfico de impedância padrão, comumente chamado de diagrama de *Nyquist*. Nele, a impedância de

um circuito R|C único é representado pelas coordenadas retangulares Z' e Z'' , e cada ponto do semicírculo corresponde à impedância do sistema a uma determinada frequência, onde o ponto no máximo da circunferência ($R/2$, $R/2$), corresponde à frequência de relaxação ($\omega_{m\acute{a}x}$); assim, surge a seguinte relação [47]:

$$Z'(\omega_{m\acute{a}x}) = -Z''(\omega_{m\acute{a}x}) = \frac{R}{2} \quad (30)$$

Segundo a condição anterior, e considerando a $\omega=2\pi f$ e $f_c = 1/(2\pi RC)$, pode ser derivada a seguinte relação em termos de τ [52]:

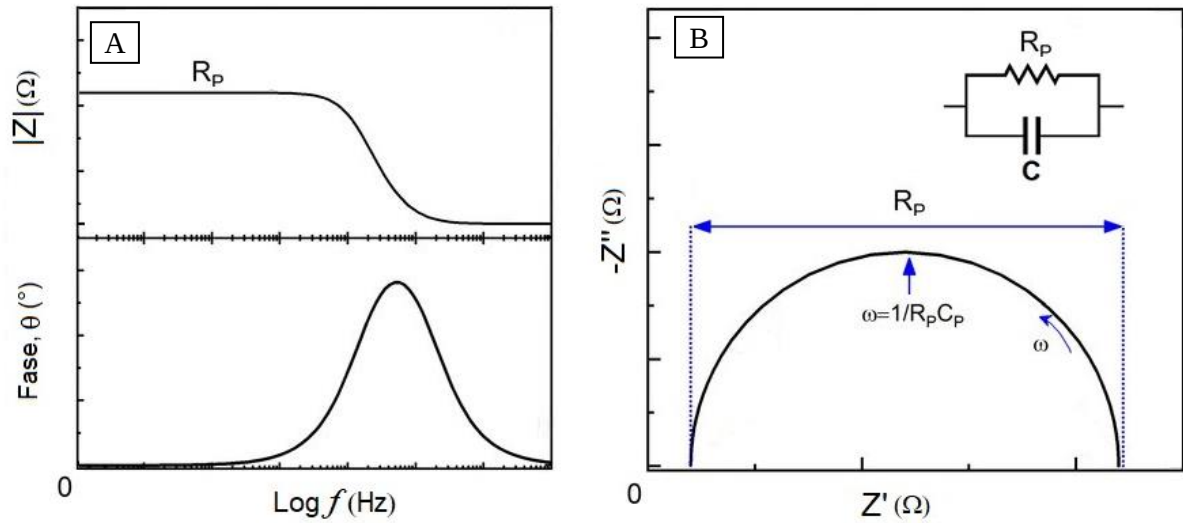
$$\omega_{max} = 2f_{max} = \frac{1}{(RC)} = \tau^{-1} \quad (31)$$

De acordo com o resultado anterior, e juntamente com a condição citada na Equação (29), é possível expressar a capacitância C de um circuito R|C, em termos de frequência, conforme Equação (32) [52]

$$C = \frac{1}{(\omega R)} = \frac{1}{(2\pi f R)} \quad (32)$$

Os dados de EI, além do diagrama de *Nyquist*, podem ser exibidos de maneiras diferentes. A Figura 9 apresenta o gráfico chamado de diagrama de *Bode*. Nele, parâmetros como θ e $\log Z''$ podem ser plotados em função da frequência (ω ou $\log f$) [52], [59]. Tanto o diagrama de *Nyquist* quanto o gráfico de *Bode*, são usados para representar dados de EI. No entanto, uma desvantagem do diagrama de *Nyquist* em certos sistemas, é a dificuldade para distinguir valores de impedância baixa de valores mais altos, devido à existência de constantes de tempo de ordens de magnitude muito diferentes. Portanto, é necessário algumas vezes para realizar uma melhor caracterização dos dados de EI, complementar a análise de *Nyquist* com o diagrama de *Bode* [53], [59].

Figura 9. Representação de *Bode* (A) a partir do diagrama de *Nyquist* (B).

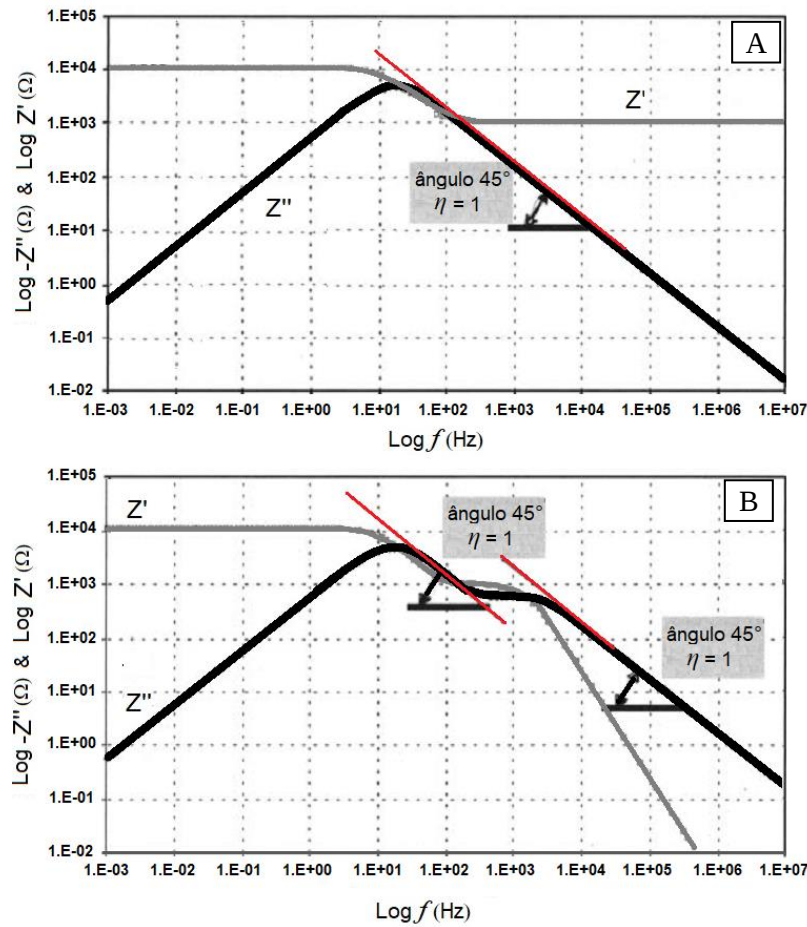


Fonte: [53](adaptada)

Segundo estes diagramas de *Nyquist* e *Bode*, o semicírculo e o pico descritos, são característicos para um único circuito R|C com uma única constante de tempo, τ . Mas na prática, os diagramas de impedância apresentam geralmente duas o mais τ , especialmente em materiais policristalinos. Múltiplos processos com constantes de tempo separadas podem ser distinguidos pela presença de vários picos nos gráficos de impedância *Nyquist* e *Bode*. Esta representação ainda pode ter uma dificuldade em resolver dois processos R|C com diferenças muito grandes nas amplitudes dos componentes resistivo e capacitivo. Em uma situação onde a impedância de um dos processos é significativamente maior do que o outro, escalas logarítmicas tornam-se úteis. As impedâncias real e imaginária podem ser plotadas separadamente como funções logarítmicas da frequência AC (Figura 10). Traçar $\log Z''$ vs $\log f$ apresenta uma oportunidade fácil de identificar os "processos distribuídos" onde a capacitância no circuito não é ideal devido à presença de várias dispersões com constantes de tempo de relaxação críticas de ordem de magnitude semelhantes, e onde o gráfico de *Nyquist* mostra características semicirculares deprimidas ou deformadas. A plotagem de $\log Z''$ vs $\log f$ resulta em uma linha reta com uma inclinação constante dentro da faixa de frequência $\Delta \log f$ acima da frequência de relaxamento crítica f_c . O valor do declive pode ser estimado como $\eta = \tan^{-1} = \frac{\Delta Z''}{\Delta \log f}$ e o valor do parâmetro η torna-se indicativo de um grau de não idealidade e dispersão capacitiva de um único relaxamento. O ângulo de -45° corresponde a $\eta = 1$, indicando que o componente de Z'' é descrito por um capacitor ideal, conforme Figura 10A. O desvio do valor do ângulo de -45° indica um processo não ideal ou distribuído com $\eta \neq 1$. Essa representação também pode ser

usada para diferenciar um semicírculo deprimido devido a dois processos diferentes R|C com $\eta = 1$ e um semicírculo deprimido devido a um único processo não ideal R|C com $\eta \neq 1$. Transição visível entre duas dependências lineares com $\eta = 1$ no gráfico $\log Z''$ vs. $\log f$ indicando a presença de pelo menos dois processos distribuídos com constantes de tempo separadas, como dois circuitos R|C em série (Figura 10B).

Figura 10. (A) Log de Z' e Z'' em função do log de f para o circuito R – R|C. (B) Log de Z' e Z'' em função do log de f para o circuito R|C – R_1 | C_1 .



Fonte: [55](Adaptada)

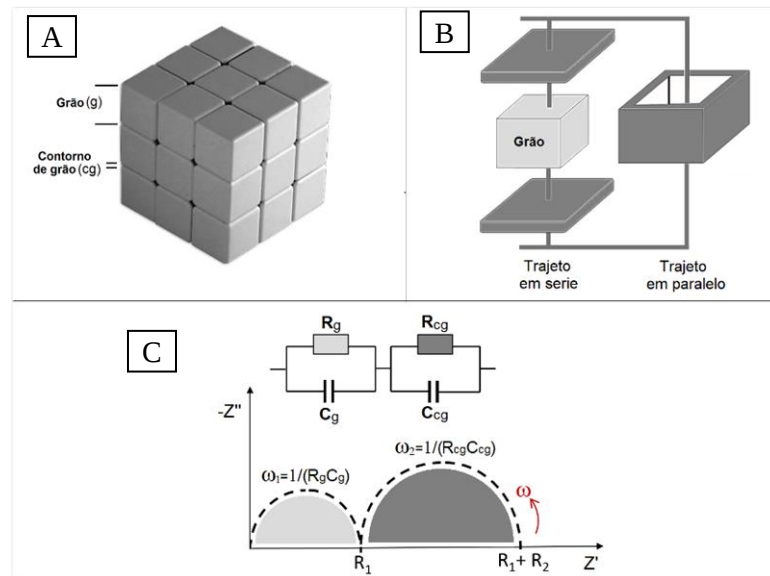
3.3.2 Modelo Brick Layer

Como se mencionou anteriormente, a técnica de EI é utilizada principalmente, devido à sua simplicidade e importância em descrever os processos elétricos que ocorrem em um sistema com a aplicação de um sinal alternado AC. Um material policristalino, colocado sob análise

entre dois eletrodos, em resposta à aplicação deste sinal, e quando representado no plano complexo (Z' vs. Z''), exibe uma sucessão de semicírculos associados às propriedades elétricas pertinentes ao material em si. Para materiais policristalinos ou cerâmicos, por exemplo, podem ser observadas contribuições intragranular (*bulk*) e intergranular (contornos de grão) [49].

Neste sentido, o modelo *Brick Layer* [59], apresentado na Figura 11, aproxima a microestrutura do material policristalino a uma rede de cubos idênticos alinhados e distribuídos pelo material, sendo separados por camadas de fase de contorno planares [47], conforme Figura 11A. A técnica permite separar essas contribuições, possibilitando construir circuitos equivalentes, que facilitam o entendimento dos processos de condução, transporte de cargas e fenômenos de polarização que ocorrem durante a aplicação do estímulo elétrico [45].

Figura 11. Modelo *Brick Layer*: (A) Matriz de grãos cúbicos, separados por contornos planares. (B) Célula única mostrando caminhos elétricos paralelos. (C) Circuito equivalente com as contribuições.



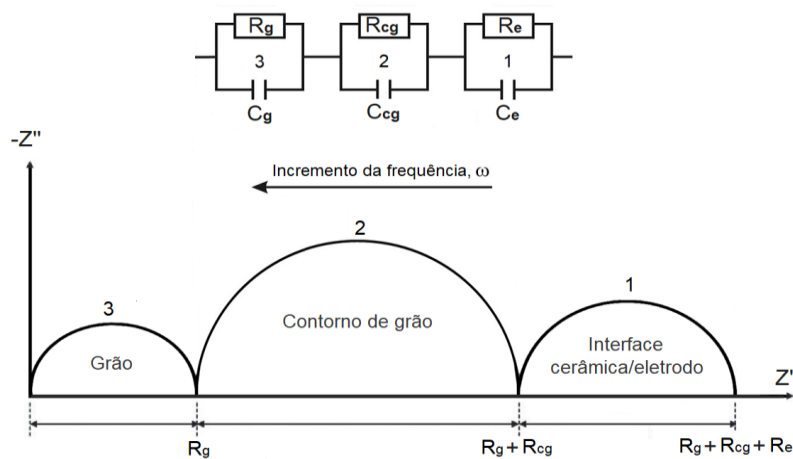
Fonte: [Autor]

Partindo da ideia de que o fluxo de corrente elétrica é considerado unidimensional, fluindo apenas na direção do campo elétrico aplicado, existem dois ramos de condução possíveis através da microestrutura: (i) uma sequência de contornos longos e estreitos (contornos de grãos paralelos) e (ii) uma sequência de cubos de grãos intercalados e camadas de contorno finas (contornos de grão perpendiculares), conforme Figura 11B [47]. Por exemplo, o espectro de impedância de uma cerâmica policristalina onde os contornos de grão são resistivos, apresenta um arco duplo típico, o qual pode ser modelado com dois circuitos $R|C$ e conectados em série

(Figura 11C) [55]. Na literatura costumasse usar o termo "bulk" para se referir à resposta elétrica no interior do grão, que é representado por uma unidade R|C com valores baixos de resistência e capacitância, enquanto o contorno do grão é modelado por uma unidade R|C que apresenta maior resistência e capacitância (Figura 11C) [55]. Como foi citado, o tempo de relaxação de cada unidade R|C é dado por $\tau = RC$, e sua frequência de relaxação por $\omega_o = 1/RC$, de modo que no domínio de frequências cada unidade R|C apresenta um comportamento independente [55].

Em alguns casos, efeitos pertinentes à interface entre o material e os eletrodos também podem ser evidenciados [60]. Isto apresenta um terceiro semicírculo, conforme apresentado na Figura 12. Na maioria das vezes, o semicírculo que surge nas frequências mais altas (à esquerda do gráfico) corresponde usualmente às propriedades nos grãos; o semicírculo intermédio dentro da faixa de frequência, se associa à resposta dos contornos do grão; e o último semicírculo em frequências mais baixas (mais à direita do gráfico) é associado à resposta do eletrodo (resultante da interface amostra–eléctrodo) [61], [62].

Figura 12. Circuito equivalente associado ao gráfico de *Nyquist*, sendo definidas as resistências e capacitâncias do grão, contorno de grão e eletrodo.



Fonte: [Autor]

Alguns autores relataram trabalhos com sistemas policristalinos (perovskitas de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$) sugerindo a existência de domínios e contornos de domínio no interior de monocristais. Este tipo de arranjo microestrutural aporta ou gera que mais outras unidades R|C, associadas a esses elementos, sejam incluídas no circuito equivalente total proposto [63], [64]; mas na frente se aprofundará este conceito.

3.3.3 Cálculo de circuitos equivalentes

De uma maneira geral, se um sistema policristalino apresenta uma associação de N semicírculos, onde cada um dos deles tem associada uma frequência de relaxação diferente, então a resposta eléctrica associada ao material será um circuito equivalente consistindo de um conjunto de N circuitos [25].

Os modelos de análise que utilizam circuitos equivalentes possuem grande aplicabilidade em diversos tipos de sistemas, em particular para representar o comportamento de eletrocerâmicas policristalinas, onde é possível associar blocos de circuitos às contribuições de grão, contorno de grão e fenômenos interfaciais eletrodo-amostra separadamente, permitindo entender os fenômenos de relaxamento envolvidos no sistema [65].

Na utilização de circuitos eléctricos equivalentes para a análise de dados EI, é necessário considerar que normalmente existe um grande número de configurações de circuitos possíveis que podem reproduzir, com a mesma precisão, a resposta que se obtém experimentalmente de um sistema real [8], [66]. Isso as vezes torna difícil a escolha do circuito equivalente apropriado; de outro lado, os aplicativos não fornecem um modelo de circuito equivalente único, pelo contrário, são sugeridos uma série de circuitos múltiplos e/ou complexos para um gráfico de EI específico. Atualmente, existem vários programas de computador que permitem simular e ajustar os dados experimentais de EI. Apesar de tudo, é importante saber com antecedência qual é a base eléctrica e científica do sistema que está sendo estudado, pois o modelo proposto não deverá apenas ajustar-se aos dados de EI, mas também deverá ser verificável e justificável com a teoria associada ao material, e/ou com referências análogas; para que desta forma, a escolha do circuito eléctrico equivalente tenha um significado físico coerente.

Como já foi citado, a escolha do circuito eléctrico equivalente dependerá das características microestruturais do material, considerando que os mecanismos de condução e polarização em um material eletricamente heterógeno estão relacionados às contribuições do grão, do contorno de grão e dos eletrodos [55]. De outro lado, em sistemas eletroquímicos e de dupla camada, a modelagem de circuitos pode ser esquematizada a partir de circuitos equivalentes compostos no apenas por resistores e capacitores, senão também incluindo outros elementos de

impedâncias: em alguns desses modelos, elementos *Warburg* (W) podem ser incluídos quando fenômenos difusivos estão envolvidos [55], [67]. Também é considerado a inclusão de um elemento indutor (L), que normalmente está associado à cinética de formação de camadas superficiais e fenômenos de adsorção [52], [55].

O modelo de circuito equivalente da Figura 12, apresenta três semicírculos distintos no espectro de EI, devido a que os τ , associados às frequências de relaxação, estão bem separadas e diferenciados. Contudo, nem sempre é fácil distinguir a totalidade dos fenômenos envolvidos, já que se as vezes estas frequências de relaxação são próximas, e os semicírculos apareceram sobrepostos dentro da mesma faixa de frequência [49], [60]. Sempre que ocorrer este tipo de sobreposições, torna-se necessário realizar medições em uma vasta gama de temperaturas, de modo a que o isolamento das várias relaxações possa ocorrer, assumindo que a resposta das estruturas envolvidas à variação da temperatura é diferente [53].

Toda a discussão argumentada até agora, tem sido enfocada em métodos de análise estimativos para simulação de circuitos equivalentes relacionados a espectros de impedância que exibem semicírculos com arcos simétricos e perfeitos. Mas é importante considerar que os espectros de impedância geralmente não exibem semicírculos perfeitos, e que geralmente estes são achatados, a razão de capacitâncias não ideais [52], [59]; na próxima seção se aprofundara neste conceito.

3.3.4 CPE (Constant Phase Element)

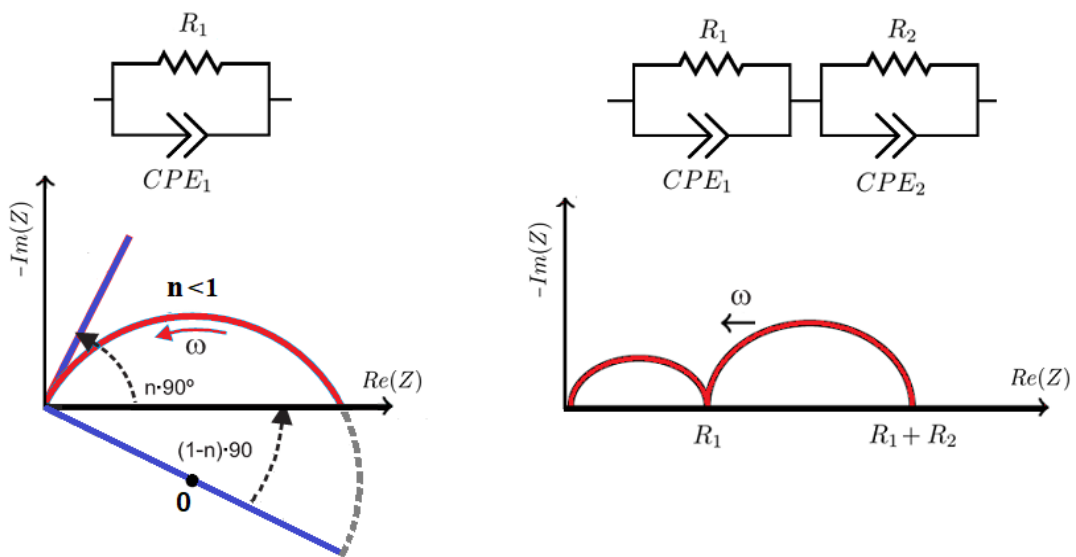
Na caracterização por EI, nem sempre os arcos espectros complexos exibem semicírculos perfeitos, em vez disso, um ou vários semicírculos achatados (deprimidos) são observados; este tipo de fenômeno não ideal, é conhecido como relaxamento do tipo *não-Debye* [68], [69]. Este comportamento está associado à existência de diferentes distribuições de tempo de relaxação no espectro de EI, contribuindo na resposta elétrica total do material. O fenômeno do tipo *não-Debye* pode ser causado por fatores como: heterogeneidade das barreiras e cargas locais, porosidade e/ou rugosidade do eletrodo grande número de defeitos de superfície, variações na composição e/ou estequiometria [33], [34]. Esses parâmetros não permitem que os dados experimentais de impedância possam ser ajustados mediante unidades R|C [66]; sendo

necessário modela-los por outro tipo de circuito, envolvendo um resistor em paralelo com um elemento fictício denominado CPE (*Constant Phase Element*) [59], [70]; a impedância CPE é matematicamente dada conforme Equação (33) [52].

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Y_0(j\omega)^n} \quad (33)$$

Onde os parâmetros característicos são Y_0 e n em vez da capacitância convencional, C . Enquanto uma capacitância é claramente definida por ter significado físico, Y_0 é ambigüamente conhecido; no entanto, se considera análogo à capacitância. O parâmetro n é chamado de fator de depressão, e está relacionado ao ângulo de rotação no plano complexo, apresentando valores entre $[-1,1]$. O CPE pode se comportar como uma capacitância não ideal (se $n \in (0,1]$) ou indutância não ideal (se $n \in [-1,0)$) [70]. Para valores de $n = 0$ o CPE representa uma resistência com $R = Y_0^{-1}$, e que define o comportamento de um resistor ideal; para $n = 1$ a impedância do CPE se reduz a um capacitor, e o parâmetro Y_0 adquire dimensão de capacitância com $C = Y_0$; para $n = -1$ pode representar um parâmetro de indutância com $L = Y_0^{-1}$; e para $n = 1/2$ representa um elemento de difusão Warburg [71]. Quando o comportamento do elemento CPE aproxima-se ao de uma capacitância, tem a propriedade de que seu ângulo de fase é fixo, mas difere de 90° [59], e portanto, a depressão forma um ângulo de $n \cdot 90^\circ$ com o eixo X, conforme Figura 13; desta forma, o centro do semicírculo é deprimido por um ângulo de $(1-n) \cdot 90^\circ$ [55].

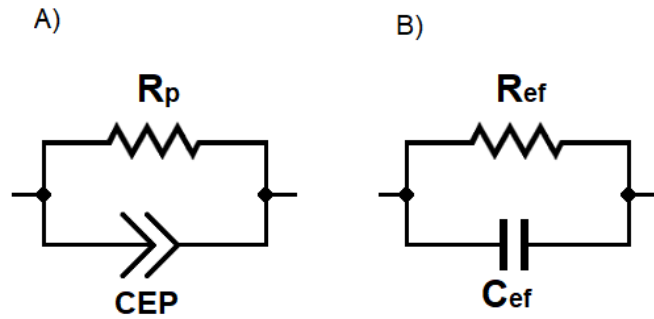
Figura 13. Circuitos equivalentes R|CPE usados para modelar dados de EI.



Fonte: [55](adaptada)

Um CPE definitivamente oferece uma curva de ajuste melhor do que um capacitor, mas seu parâmetro, Y_0 , não fornece um significado físico claro como a capacitância. Por tanto, para obter a capacitância de um circuito $R_p|CPE$, conforme Figura 14A, é preciso encontrar uma pseudocapacitância efetiva (C_{eff}) para o CPE [56], que é definida como sendo a capacitância de um circuito $R|C$ que possui o mesmo valor de resistência e apresenta a mesma frequência de relaxação, o R_p também pode ser substituído por um R_{eff} , conforme Figura 14B [72].

Figura 14. Unidades de circuito $R|CPE$ utilizadas para modelagem em EI.



Fonte: [Autor]

A impedância CPE é um elemento geral que pode ser assumida em termos da admitância [71], [73], onde a Equação (33) pode ser reorganizada como abaixo [66].

$$Y_{CPE} = \frac{1}{Z_{CPE}} = [Y_0(j\omega)^n] \quad (34)$$

$$Y_{CPE} = Y_0 \omega^n \left[\cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) + j \sin\left(\frac{n\pi}{2}\right) \right] = A \omega^n + j B \omega^n \quad (35)$$

Pela relação *Kramers-Kronig*, A e B se inter-relacionam como $B/A = \tan(n\pi/2)$; $0 < n < 1$ [66]. Como foi citado anteriormente, para $n=1$, o CPE descrevera um capacitor ideal onde $C=Y_0$ de acordo a $1/Z = j\omega Y_0 = j\omega C$; e descreve um resistor ideal onde $R=1/A$, para $n=0$. Portanto, de acordo com a definição de impedância para circuitos $R|C$, pode se obter uma expressão análoga para $R|CPE$ [39], [68]. A partir do circuito na Figura 14A, a impedância é expressa como abaixo [52], [72].

$$Z_{R|CPE} = \frac{1}{\left(\frac{1}{Z_R}\right) + \left(\frac{1}{Z_{CPE}}\right)} = \frac{R_p}{1 + (j\omega)^n(R_p Y_0)} \quad (36)$$

A partir da anterior expressão o CPE também pode ser descrito em termos da distribuição de τ , sendo a impedância expressa pela equação abaixo [72].

$$Z_{R|CPE} = \frac{R_p}{[1 + (j\omega\tau)^n]} \quad (37)$$

Aqui, podemos inferir que a corrente decrescente, associada a τ , é processada pelo elemento capacitivo que está conectado em paralelo com o resistor, que leva a que a distribuição de τ seja definida como abaixo [72].

$$\tau = (C_{eff})(R_{eff}) \quad (38)$$

Em todos os casos é observado o mesmo tipo de relaxação visto na unidade R|C, com o mesmo comportamento da impedância nos limites de alta e baixa frequência com um ponto máximo absoluto da impedância imaginária, que corresponde à frequência de relaxação[65]. Pelo mesmo procedimento utilizado no circuito R|C determinamos a frequência de relaxação do circuito R|CPE [52], onde a Equação (36) produz o mesmo resultado de impedância da Equação (37), e dessa forma a seguinte relação é derivada:

$$\omega_{R|CPE} = \frac{1}{\tau_{R|CPE}} = \frac{1}{(Y_0 R_p)^{1/n}} \quad (39)$$

$$\tau = (Y_0 R_p)^{\frac{1}{n}} = (C_{eff})(R_{eff}) \quad (40)$$

Mesmo que o semicírculo do gráfico pareça deprimido, a natureza dele é ser um semicírculo perfeito, sempre que ele estiver associado a um circuito R|C [72]. Por tanto, da Figura 13A, o semicírculo deprimido (vermelho) será um semicírculo perfeito sendo estendida sua curvatura (traço cinza) até se encontrar com a linha azul, que seria o diâmetro com centro em "0". O semicírculo obtido, com um ângulo de fase de $n\pi/2$, terá uma R_{eff} e C_{eff} apropriados, cumprindo-se com a seguinte relação [72]:

$$R_{eff} = \frac{R_p}{\sin(n\pi/2)} \quad (41)$$

Por tanto, associando a Equação (41) à Equação (40), a C_{eff} poderá ser obtida conforme Equação (42); e assim, o circuito da Figura 14A pode ser redesenhado para aquele da Figura 14B [72].

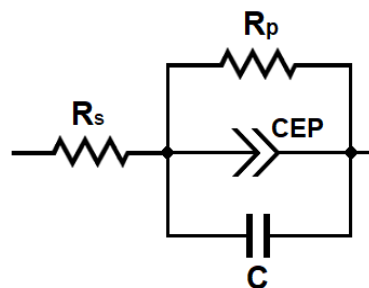
$$C_{eff} = \frac{(Y_0 R_p)^{\frac{1}{n}}}{R_p} \sin\left(\frac{n\pi}{2}\right) \quad (42)$$

Apesar de definirmos uma pseudocapacitância C_{eff} para o circuito R|CPE, as equações para sua impedância complexa mostram que suas curvas características de capacitância não tendem a um valor limite não nulo para frequências altas. A capacitância real (C') para um circuito R|CPE é dada por [66]:

$$C'_{R|CPE} = Y_0 \omega^{n-1} \sin\left(\frac{n\pi}{2}\right) = B \omega^{n-1} \quad (43)$$

Abram et al. [8] documentou que o processo de relaxamento dielétrico intrínseco não ideal do tipo *não-Debye* em muitas eletrocerâmicas, pode ser modelado com sucesso usando uma combinação paralela de componentes R, CPE, C. Tal elemento, (R|CPE|C), representa com precisão a resposta de impedância do grão típica de vários condutores de salto iônicos e eletrônicos em altas frequências [67]. Esta estratégia alternativa, tem sido pouco reconhecida; na prática, tal modelo introduz um valor limitante de alta frequência (ϵ_∞) [66] nos espectros de permissividade real, resultando em um circuito equivalente, conforme Figura 15. O elemento R_s denota a resistência proveniente do sistema de medição [39], [66].

Figura 15. Um modelo baseado em uma combinação paralela de resistor (R_g), elemento de fase constante (CPE) e capacitor (C_g).



Fonte: [39]

Matematicamente, a impedância complexa para uma unidade R|CPE|C está dada por uma relação análoga à Equação (36), que foi vista anteriormente para o caso do R|CPE [39], sendo definido para este modelo como abaixo.

$$Z_{R|CPE|C} = \frac{1}{\left(\frac{1}{Z_R}\right) + \left(\frac{1}{Z_{CPE}}\right) + \left(\frac{1}{Z_C}\right)} = \frac{R}{1 + (j\omega)^n(RY_0) + j\omega RC} \quad (44)$$

Desta forma a admitância estaria dado por:

$$Y_{R|CPE|C} = \frac{1}{R} + (j\omega)^n(Y_0) + j\omega C = A\omega^n + jB\omega^n + jC\omega^n \quad (45)$$

Que derivará em uma capacitância real, que possui um valor limite não nulo no limite de altas frequências [66]:

$$C'_{R|CPE|C} = B\omega^{n-1} + C \quad (46)$$

Para resumir, o espectro de uma unidade R|CPE|C é similar ao de uma unidade R|CPE, e ambos os modelos ajustam corretamente o gráfico de *Nyquist* para uma material real. Da mesma forma, estes circuitos não ideais R|CPE ou R|CPE|C, advertem sobre o alargamento nos seus respectivos picos de relaxação dielétrica (ou sobreposição dos semicírculos) devido ao alargamento na distribuição dos tempos de relaxação [74], [75]. Se considera que o uso do CPE mostra ser apropriado para levar em conta os relaxamentos não ideais no *bulk* (interior do grão) de eletrocerâmicas [61]. No entanto, como já se citou, no caso onde uma capacitância limite é observada em uma faixa de frequências considerada, o R|CPE|C abrange melhor as propriedades físicas envolvidas, sendo a escolha mais apropriada para a modelagem [39], [66].

3.3.5 Formalismos Z^* M^* Y^* ϵ^*

Além do formalismo da impedância, os dados de EI podem ser tratados e avaliados através de outros formalismos complexos como: i) impedância, Z^* ; ii) admitância, Y^* ; iii) módulo elétrico, M^* e iv) permissividade dielétrica, ϵ^* [49]; por citar só algumas grandezas que serão

de uso em este trabalho. Nos formalismos derivados da impedância elétrica, é considerado o fator de interrelação $\mu = j\omega C_0$, sendo C_0 a capacitância no vácuo [22].

3.3.5.1 Impedância complexa, Z^*

Como já foi citado, as propriedades de impedância são resultantes das polarizações de grão, contorno de grão e interface eletrodo-amostra. Z^* pode ser expressa conforme Equação (47)[8]:

$$Z^* = \frac{1}{j(\omega C_0)\epsilon^*} = Z' - jZ'' \quad (47)$$

No capacitor, a impedância é inversamente proporcional à capacitância, ou seja, à capacidade de armazenamento de carga e à polarizabilidade do dielétrico

3.3.5.2 Admitância complexa, Y^*

O inverso da impedância é denominado admitância, de acordo com a seguinte condição [8]:

$$Y^* = j(\omega C_0)\epsilon^* = Y' + jY'' \quad (48)$$

Assim como na impedância complexa, a parte real da admitância (Y'), denominada condutância, está relacionada a efeitos dissipativos do dielétrico, e a parte imaginária (Y''), chamada de susceptância, está relacionada a efeitos de armazenamento de energia no dielétrico [11]; a admitância é medida em siemens (S).

3.3.5.3 Módulo elétrico complexo, M^*

A resposta dielétrica de materiais não-condutores é explicada pelo módulo elétrico complexo (M^*). É bastante usado na supressão dos fenômenos de condutividade e polarização e, ainda,

para revelar as contribuições dipolares. O módulo elétrico é definido como a quantidade inversa de permissividade complexa, conforme mostrado abaixo [8].

$$M^* = \frac{1}{\varepsilon} = j(\omega C_0)Z^* = M' + jM'' \quad (49)$$

Os dados do M^* podem ser escritos em termos da parte real e imaginária, a parte real (M') tem relação com a capacidade de armazenamento de energia do dielétrico e, a parte imaginária (M'') indica a dissipação de energia na estrutura sob a ação do campo elétrico.

3.3.5.4 Permissividade dielétrica complexa ε^*

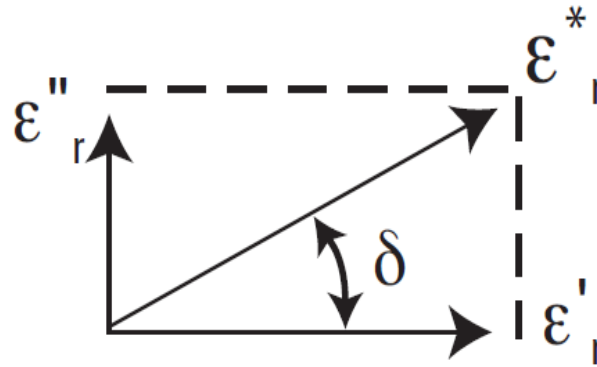
Quando se avalia as propriedades dielétricas de um material, a permissividade dielétrica relativa, ε_r , é a propriedade que representa o aumento na capacidade de armazenar carga por inserção do meio dielétrico entre as placas de um capacitor. Para o ar, $\varepsilon_r \cong 1,0$ e para a maioria dos sólidos $\varepsilon_r \cong 5,0 - 10,0$. Por razões físicas e matemáticas, a permissividade dielétrica complexa de um material é representada como sendo um número complexo, conforme Equação (50).

$$\varepsilon_r^* = \frac{Y}{j(\omega C_0)} = \frac{1}{j(\omega C_0)Z^*} = \varepsilon_r' + j\varepsilon_r'' \quad (50)$$

Onde ε_r' é a parte real e é uma medida do grau de alinhamento dos dipolos ao campo aplicado, ε_r'' é a parte imaginária e representa a perda de energia necessária para alinhar estes dipolos ou mover esses íons [76].

Quando a permissividade relativa complexa (ε_r^*) é desenhada mediante um simples diagrama de fasores, conforme Figura 16, a parte real e a imaginária podem ser vistas como dois componentes desfasados 90°. O termo "permissividade", utilizado na literatura técnica, muitas vezes é chamado de constante dielétrica (κ) [76], [77]. Na sequência deste trabalho será denotado o parâmetro κ para fazer referência a ε_r^* .

Figura 16. Representação gráfica da permissividade relativa complexa (ϵ_r^*).



Fonte: [76].

Em geral, os dados no plano complexo podem ser representados em qualquer um dos quatro formalismos básicos que estão inter-relacionados entre si a partir do fator de interrelação $j\omega C_0$, e são mostradas na Tabela 1.

Tabela 1. Formalismos básicos derivados da impedância. Permissividade complexa (ϵ^*), admitância (Y^*), impedância (Z^*) e módulo (M^*)

Parâmetros	M^*	Z^*	Y^*	ϵ^*
M^*	M^*	$j\omega C_0 Z^*$	$j\omega C_0 Y^{*-1}$	ϵ^{*-1}
Z^*	$(j\omega C_0)^{-1} M^*$	Z^*	Y^{*-1}	$(j\omega C_0)^{-1} \epsilon^{*-1}$
Y^*	$j\omega C_0 M^{*-1}$	Z^{*-1}	Y^*	$j\omega C_0 \epsilon^*$
ϵ^*	M^{*-1}	$(j\omega C_0)^{-1} Z^{*-1}$	$(j\omega C_0)^{-1} Y^*$	ϵ^*

Fonte: [47].

3.3.6 Tangente de Perda Dielétrica

A perda dielétrica refere-se à incapacidade dos dipolos se reorientarem devido a aplicação de um campo elétrico alternado no material dielétrico. Logo, é um parâmetro que quantifica a dissipação de energia elétrica inerente a um material dielétrico [10]. Da Figura 16, o vetor soma, (ϵ_r^*) forma um ângulo δ com o eixo real (ϵ'_r) e a tangente do ângulo ($\tan\delta$) é chamada de "fator de dissipação" ou "tangente do ângulo de perda", conforme Equação (51).

$$\tan\delta = \frac{\varepsilon_r''}{\varepsilon_r'} = \frac{M''}{M'} = \frac{Z'}{Z''} = \frac{Y'}{Y''} \quad (51)$$

Ela representa a relação entre a energia dissipada e a energia acumulada no dielétrico. Por definição, é a razão entre a perda de energia por dissipação e o armazenamento de energia devido à orientação dipolar e iônica. Portanto, se $\tan\delta < 1$, o sistema armazena mais energia que dissipa, mas se $\tan\delta > 1$, o sistema dissipa mais energia do que armazena, durante a polarização [11]. Para caracterizar as perdas dielétricas de um material é utilizada a $\tan\delta$, uma vez que ε_r' e ε_r'' são independentes da geometria da amostra [71], [78].

3.4 Capacitores

Os capacitores são dispositivos com comportamento não linear entre tensão/corrente e por isso possuem característica não-ôhmica, ou seja, que não segue a Lei de Ohm. São constituintes de circuitos eletrônicos e dispositivos de proteção contra sobretensão, tais como pára-raios [79].

Os primeiros capacitores cerâmicos apareceram no início do século 20, sendo desenvolvidos a base de carbetto de silício (SiC) [80], com o objetivo de substituir outros materiais que eram usados para tal fim, como micas entre outros [81]. As micas exibem valores de $\kappa \sim 10$ e apresentavam algumas limitações na prática, como alta fragilidade. Por tal motivo, no início da década de 1930, compostos baseados em titanato (TiO_x) começaram a ser utilizados, já que exibiam valores de $\kappa \sim 100$, porém, eles apresentavam elevado coeficiente de temperatura negativo [82].

Um dos mais notáveis sucessos para os materiais dielétricos ocorreu com a descoberta das propriedades anômalas do titanato de bário (BaTiO_3) durante a II Guerra Mundial. Estudos iniciais realizados no ano de 1941 por Thurnauer e Deaderick [83] nos E.U.A, reportaram uma mistura entre óxidos de TiO_2 e BaO , que apresentava uma $\kappa \sim 1100$. Seguidamente, estudos mais precisos de Wainer e Salomon em 1943 nos E.U.A [84], além de Ogawa e Waku no Japão [85] e Wul e Goldman na Rússia [42] confirmaram o BaTiO_3 como um material cerâmico com alto valor de κ . Assim, o BaTiO_3 se tornou um dos materiais dielétricos mais estudados e aplicados em capacitores, transistores, dispositivos eletro-ópticos, sensores, etc. [86], [87].

Logo, com o subsequente desenvolvimento da tecnologia dos capacitores de cerâmica, a busca de materiais de alta $\kappa > 10^3$ foi uma prioridade.

O desenvolvimento dos transistores e circuitos integrados após a década de 1950 levou à procura de dispositivos com altos valores de capacitância. Na década de 1960, no Japão, teve início pesquisas com o objetivo de produzir cerâmicas avançadas, assim, novos tipos de cerâmica capacitores a base de ZnO foram desenvolvidas. No ano de 1971, Matsuoka *et al.* [88] mostraram a influência do processo de densificação na melhora do coeficiente de não linearidade (α) destas cerâmicas. Posteriormente, no ano de 1982, Yan *et al.* [89] desenvolveram o semicondutor a base de TiO₂, o qual apresentava tensões de ruptura baixas (V/mm) e valores de α em torno de 12. Logo, no ano de 1997, Pianaro *et al.* [90] reportaram outras composições com comportamento capacitor baseadas em SnO₂ dopado com óxidos de Bi e Nb, onde os dopantes influenciaram notavelmente o sistema, favorecendo a densificação, a tensão de ruptura e o coeficiente de não linearidade α .

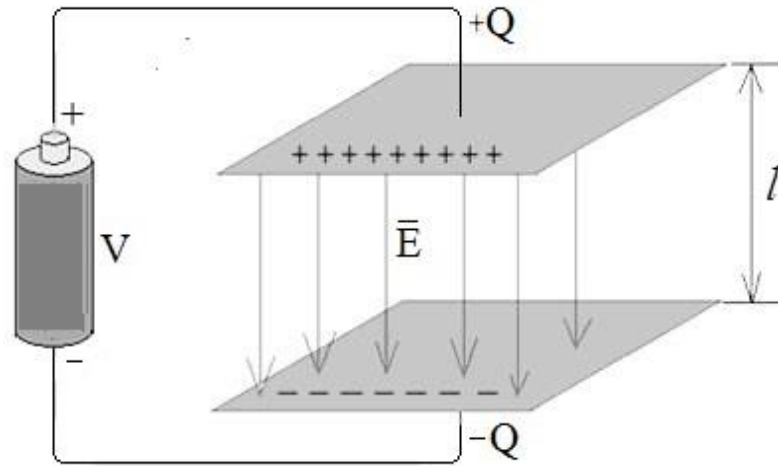
Com o vir do novo milênio, no ano 2000, Subramanian *et al.* [1] reportaram a cerâmica CaCu₃Ti₄O₁₂, que tinha uma constante dielétrica de $\sim 10^4$. No ano 2004, Chung *et al.* [28] estudaram seu comportamento não linear, onde o valor de α apresentou um máximo de (~ 900). Desde então, se reforçou a ideia de optar por esta cerâmica como um candidato potencial para aplicações em componentes capacitivos [91].

3.4.1 Capacitor de placas paralelas e capacitância

Existem inúmeros tipos de capacitores, porém o modelo típico consiste de um par de placas condutoras paralelas com área de seção transversal A , carregadas com cargas de mesmo módulo, e separadas por uma distância l ($l \ll A$), onde é possível posicionar um material isolante (dielétrico) [92].

Supondo duas placas conectadas a uma bateria que aplica uma diferença de potencial, que as placas estão próximas uma da outra e que há vácuo no interior delas. Ao se aplicar a diferença de potencial nas placas, uma se carregará positivamente e a outra negativamente induzindo um vetor de campo elétrico $\vec{E}$ orientado da placa positiva para a negativa, conforme Figura 17.

Figura 17. Modelo de um capacitor de placas paralelas ligado a uma fonte DC.



Fonte: [Autor].

A quantidade de carga Q armazenada em cada placa para uma determinada V aplicada é definida como capacitância C podendo ser calculada pela Equação (52) [93].

$$C = \frac{Q}{V} \quad (52)$$

Para uma determinada tensão há uma saturação no carregamento, até a ruptura do dielétrico (a ruptura do dielétrico só ocorrerá para um campo elétrico igual ou superior à rigidez dielétrica). Nesse momento a intensidade do campo elétrico entre as placas carregadas é dada pela Equação (53).

$$E = \frac{1}{\epsilon_0} \sigma = \frac{1}{\epsilon_0} \frac{Q}{A} \quad (53)$$

Onde σ é a densidade superficial de cargas e A é a área da secção transversal das placas. Logo, como o campo elétrico, assim como o gradiente de potencial entre as placas é uniforme, a diferença de potencial entre elas será definida pela Equação (54).

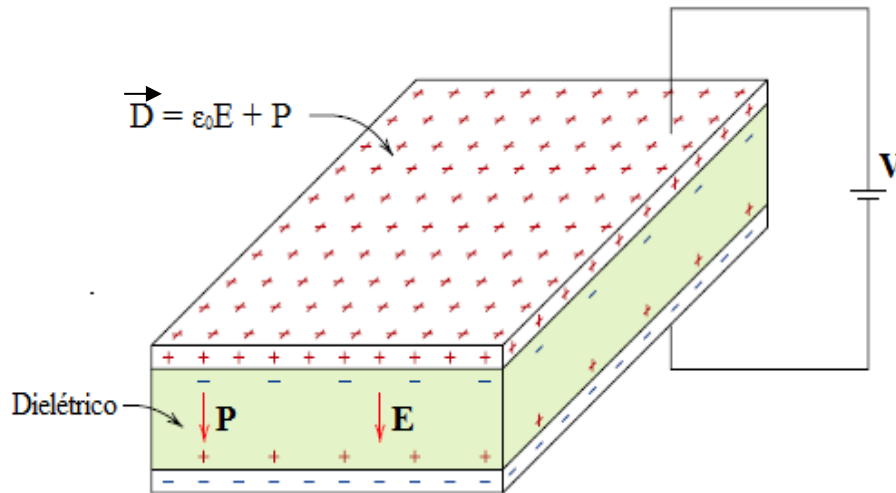
$$\Delta V = El = \frac{1}{\epsilon_0} \frac{Q}{A} l \quad (54)$$

Obtendo-se então uma expressão para capacitância, conforme Equação (55).

$$C = \frac{Q}{\Delta V} = \varepsilon_0 \frac{A}{l} \quad (55)$$

De maneira geral, a capacitância é dependente das dimensões e estrutura do capacitor, logo, uma maneira de aumentar a capacitância, é utilizando capacitores ligados em paralelo, resultando em uma capacitância total dada por $C = C_1 + C_2 + \dots + C_n$. Outra maneira de aumentar a capacitância é inserindo um material dielétrico na região do interior das placas do capacitor, como é ilustrada na Figura 18.

Figura 18. Modelo do capacitor de placas paralelas com o material dielétrico inserido.



Fonte: [93]

Assim, a capacitância será alterada devido à polarização do dielétrico, resultando em uma relação descrita na Equação (56) [93].

$$C = \varepsilon \frac{A}{l} \quad (56)$$

Onde ε apresenta maior magnitude do que ε_0 , agora, trazendo a relação apresentada na Equação (2) em termos de κ , tem-se que $\varepsilon = \kappa \varepsilon_0$; e substituindo ε na Equação (56), obtém-se a relação final de capacitância para um material dielétrico, conforme Equação (57).

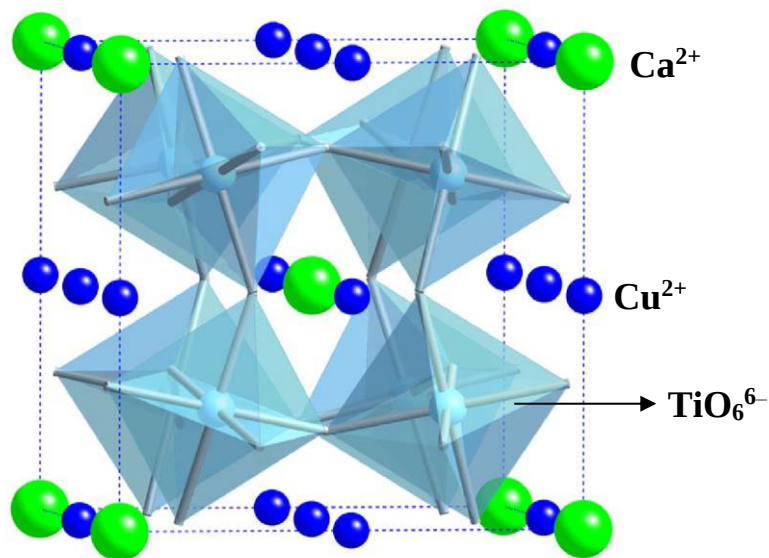
$$C = \kappa \epsilon_0 \frac{A}{l} \quad (57)$$

κ representa o incremento na capacidade de armazenamento de carga de um material, e é uma importante propriedade no projeto de capacitores.

3.5 O $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO)

O $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) cristaliza em uma estrutura perovskita distorcida com fórmula geral $(A'A'')\text{BO}_3$, é pertencente ao grupo espacial de simetria cúbica $Im\bar{3}$ e tem um parâmetro de rede cúbica igual a 7,391 Å (a 25 °C) [1], [94]. Tal e como é ilustrado na Figura 19, na rede cristalina a posição A' é ocupada pelos átomos de Ca^{2+} de cor verde, a posição A'' é ocupada pelos átomos de Cu^{2+} de cor azul e a posição B é ocupada pelo Ti^{4+} formando octaedros TiO_6^{6-} de cor azul claro. Nesta estrutura, os octaedros TiO_6^{6-} apresentam um desalinhamento com respeito à simetria de uma perovskita ideal; isto é causado por uma incompatibilidade entre o tamanho do cátion A e sua posição na rede, ocasionando um desalinhamento na simetria da rede que provoca a variação do ângulo linear dos octaedros, causando a distorção da estrutura [95].

Figura 19. Estrutura cristalina distorcida da perovskita CCTO, com os íons de cálcio em verde, os íons de cobre em azul e os octaedros de TiO_6^{6-} em azul claro.



Fonte: [77].

O CCTO, geralmente exibe valores κ extremamente elevados, na ordem de $10^3 \sim 10^5$ sobre uma ampla faixa de temperatura e intervalo de frequência [2]. Esses valores são reduzidos com a diminuição da temperatura ou com o aumento da frequência, mostrando ao longo da faixa de frequência um comportamento de relaxamento do tipo *Debye* [96], [97]; esta faixa de frequência de relaxamento característica segue aproximadamente a lei de *Arrhenius* [66], [69]. Atualmente a literatura é discordante sobre a procedência ou origem dos altos valores de κ nas cerâmicas de CCTO, a qual ainda não foi bem compreendida.

Defeitos em estruturas perovskitas são muito comuns e complexos [95]. Todos eles, geralmente, resultam das diferentes alterações na posição dos sítios na rede cristalina. Defeitos pontuais do tipo substitucional e vacâncias de cátions e ânions são normalmente dominantes em estruturas tipo perovskita, sendo eles, notavelmente, influentes nas propriedades do material [98].

3.6 Propriedades elétricas do CCTO

Na literatura, a semicondutividade no interior dos grãos do CCTO tem sido associada a mecanismos de defeito muitas vezes contraditórios e bastante distintos. Para explicar a origem de sua semicondutividade, é necessário conhecer os tipos de portadores que apresenta, seja a condução do tipo-n (elétrons) ou condução do tipo-p (buracos) [74]. Chung *et al.* [28] através de medições I-V por microcontatos em grãos individuais, microscopia de força de sonda Kelvin e medições de resistividade, encontraram a presença de barreiras *Schottky* potenciais em contornos de grãos CCTO. Eles descreveram o CCTO como um semicondutor do tipo-n, com elétrons como portadores de carga, com base no coeficiente de *Seebeck* negativo. Desde a data de publicação desses estudos, inúmeros trabalhos surgiram propondo modelos de diferentes naturezas para explicar o comportamento elétrico do CCTO. Por outro lado, em outros trabalhos, a condutividade do tipo-p foi observada em filmes de CCTO testados em temperatura ambiente [10]. A condução do tipo-p em temperaturas mais altas também tem sido confirmada em filmes de CCTO depositados por *RF-sputtering* [99].

A formação de contornos de grão em cerâmicos semicondutores policristalinos, como é o caso do CCTO, provoca sempre a quebra da periodicidade cristalina já que a orientação dos cristais

em grãos adjacentes é diferente. Esta quebra de periodicidade resulta na formação de defeitos na superfície dos grãos, os quais estão na origem dos estados electrónicos na banda de energias do semicondutor [13]. Estes estados electrónicos criados na superfície dos grãos podem ceder (dadores) ou capturar (aceitadores) elétrons, que faz com que exista uma acumulação de cargas nestas regiões, dando origem à formação de barreiras eletrônicas nos contornos de grão [47].

A semicondutividade nos grãos de CCTO poderia depender potencialmente da condução de valência mista $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ o $\text{Cu}^{1+}/\text{Cu}^{2+}$ (tipo n), o $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{3+}$ (tipo-p) [13], [45]. Neste sentido, modelos baseados em perda de oxigênio ou redução de cátions têm sido relacionados à não estequiometria da fase CCTO e têm sido usados para explicar as características estruturais e elétricas deste material [74]. O mecanismo de perda de oxigênio é comumente observado em muitos titanatos à base de perovskita quando aquecidos em altas temperaturas e/ou tratados em atmosferas redutoras [100]. Neste caso, a condutividade *hopping* em CCTO tem sido relacionada à redução parcial de Ti^{4+} para Ti^{3+} , que é compensada pela formação de vacâncias de oxigênio devido à perda de oxigênio da rede [13], [101]. Por outro lado, o mecanismo de redução do cobre é baseado na instabilidade do CuO em altas temperaturas, levando à formação do Cu_2O em baixas concentrações de oxigênio, e também está associado à instabilidade da fase CCTO [102]. Além disso, a condutividade do tipo n neste material é atribuída à redução de Cu^{2+} a Cu^{1+} durante a sinterização entre 950 e 1100 °C no ar [103], enquanto em condições de sinterização semelhantes, a oxidação de Cu^{2+} a Cu^{3+} é proposta para explicar a condutividade do tipo-p em CCTO [65], [74].

Portanto, a condutividade do tipo-p ou tipo-n é altamente dependente das características de processamento [10]. A influência de ambos os mecanismos em função de uma ampla gama de pressões parciais de oxigênio durante o processo de sinterização, bem como seus efeitos nas características estruturais e morfológicas das cerâmicas CCTO [104].

3.7 Procedência do comportamento dielétrico no CCTO

Após ser revelada a κ incomumente alta nas cerâmicas de CCTO [1] e suas propriedades não-ohmicas [28], despertou-se um grande interesse científico para explicar a origem das incomuns propriedades deste material. Em geral, tem havido muitas tentativas de explicar a origem desse

fenômeno, sendo propostos alguns modelos e mecanismos teóricos que estão baseados em três categorias em função da origem das suas propriedades, sendo elas: fenômenos intrínsecos, fenômenos extrínsecos e a combinação de ambos [18], [26], [27]. Além das teorias ou modelos propostos, a explicação do fenômeno ainda continua sendo investigada.

3.7.1 Origem intrínseca

Os fenômenos intrínsecos são mecanismos que acontecem dentro de um grão de CCTO considerado perfeitamente estequiométrico, livre de defeitos e apresentando um único domínio [18], [26]. Os mecanismos intrínsecos estão associados com mecanismos de polarização, mobilidade e ordenamento eletrônico de carga dentro da estrutura cristalina, que por sua vez estão correlacionados com as propriedades elétricas do material. Subramanian *et al.* [1] perceberam, mediante estudos por meio de DRX, a existência de um alto grau de defeitos estruturais do tipo *twinning* (contornos gêmeos). Eles sugeriram que esses *twin boundaries* poderiam agir como camadas-barreiras capacitivas, gerando os altos valores de κ [105], [106]. Estudos posteriores de Subramanian *et al.* [107], Li *et al.* [108] e Whangbo *et al.* [109] mediante a técnica de DRX, reforçaram a hipótese sobre estes defeitos cristalinos.

Ramirez *et al.* [3] mediante caracterização dielétrica a baixas temperaturas, confirmaram que os valores de κ do CCTO é quase estável na faixa de temperatura de 100 – 400 K. os pesquisadores sugeriram que um ordenamento coletivo de momentos dipolares locais é a causa desta alta resposta dielétrica incomum. No entanto, sob baixas temperaturas, abaixo de $T \approx 100$ K, perceberam um decrescimento drástico de 100 vezes no valor de κ . Os autores indicaram que possíveis mecanismos de relaxação altamente polarizáveis estariam sendo responsáveis por tal comportamento. Homes *et al.* [5] realizaram ensaios em monocristais de CCTO para diferentes temperaturas e sugeriram que a alta κ é originada por mecanismos de polarização na estrutura cristalina. Foi reportada também, uma grande diminuição na resposta dielétrica do material a temperaturas abaixo de -173 °C, e relacionaram este fenômeno com um possível mecanismo relaxor como causa da diminuição dinâmica das flutuações dipolares nos domínios nanométricos, os quais poderiam estar associados com os íons de Ti^{4+} . No entanto, os estudos de Adams *et al.* [110] não mostraram evidências de transição de fase estrutural ou

deslocamentos significativos dos íons de Ti^{4+} do centro de simetria dentro dos sítios dos octaedros.

Simplificando, como mecanismos intrínsecos são considerados as camadas-barreiras capacitivas do tipo *twin boundaries* [1], nano-domínios polares do tipo relaxor [111], distorções da rede cristalina [112], variações estequiométricas [65], [113], vacâncias de oxigênio [114], [115], defeitos planares, não-homogeneidade química e efeitos dipolares relacionados com desordens dos cátions $\text{Ca}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ [106], [116], entre outros. Trabalhos baseados em cálculos e estudos estruturais [26], [117], relataram que não há nenhuma evidência direta de contribuições de origem intrínseca que justifiquem os altos valores de κ , dando por entendido que um modelo puramente intrínseco não pode ser usado para explicar a origem da alta κ nas cerâmicas de CCTO [118].

3.7.2 Origem extrínseca

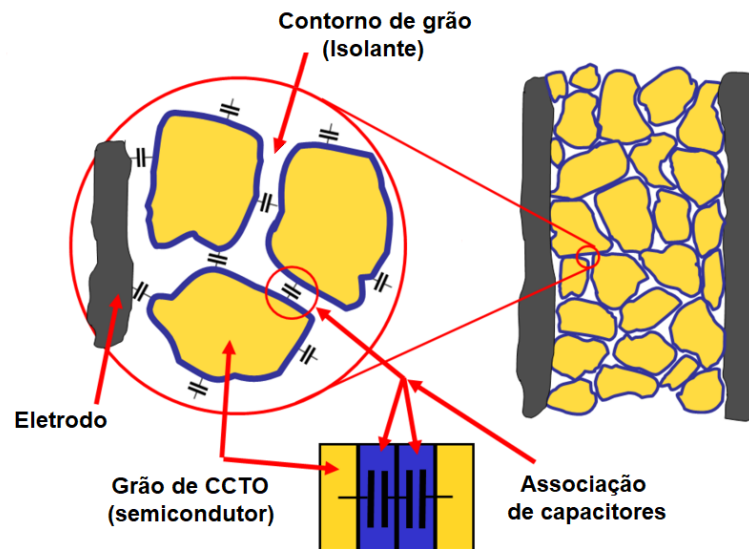
Os modelos de caráter extrínseco estão associados à existência de defeitos e heterogeneidades na microestrutura de cerâmicas de CCTO (seja ele monocristalino ou policristalino). As heterogeneidades podem surgir de diferenças ao nível da condutividade do interior do grão (ou do domínio) e as fronteiras do grão (ou do domínio). Como se citou anteriormente, Subramanian *et al.* [1] relataram que os domínios *twins* no monocristal de CCTO, possibilitavam a criação do efeito de barreiras capacitivas. Além disso, o fato de que a polarização do tipo *Maxwell-Wagner* poderia ser derivada da interface ou barreira interna, sugere um provável modelo extrínseco para elucidar a κ anormalmente alta em CCTO [64]. Atualmente, a maioria dos autores defende um modelo do tipo extrínseco baseado em capacitores de camada-barreira de natureza diferente, como bordas de grãos, eletrodos, camadas de superfície, domínios de grãos ou combinações dos mesmos.

3.7.3 Modelo IBLC

Um dos modelos extrínsecos mais comumente aceitos é o modelo de camadas de barreira capacitiva, denominado de IBLC (*Internal Barrier Layer Capacitor*) [18], [27]. A primeira

evidência do modelo IBLC foi relatada por Sinclair *et al.* [18] usando a técnica de EI a temperatura ambiente. Assumindo um circuito equivalente ideal que incluía dois elementos capacitores de resistência (RC) paralelos conectados em série. Os dados de impedância representados como a reatância (Z'') no eixo Y, e a resistência (Z') no eixo X, indicaram dois semicírculos que representavam a resposta do grão e do contorno do grão. Assim, as resistências foram obtidas a partir das interseções no eixo x, enquanto as capacitâncias foram calculadas usando a equação $\omega_{\text{máx}}RC = 1$, onde $\omega_{\text{máx}}$ é a frequência no máximo Z'' de cada semicírculo, que é equivalente ao recíproco do tempo de relaxamento característico ($\omega = 1/\tau$); tal como já foi relatado anteriormente na seção 2.4.1. Deste modo, se propôs a existência de uma microestrutura eletricamente heterogênea constituída de grãos semicondutores e contornos de grão isolantes, sendo isto equivalente a uma associação de capacitores, como esquematizado na Figura 20 [18], [27].

Figura 20. Constituição microestrutural do CCTO, segundo o modelo *Internal Barrier Layer Capacitor* (IBLC).



Fonte: [119]

O modelo sugere então, que o comportamento dielétrico de corpos de CCTO está associado à microestrutura, e não à estrutura cristalina do material. O IBLC tem se convertido no modelo mais aceito para explicar o comportamento incomum e o colossal valor de κ do CCTO, tanto para amostras cerâmicas como para filmes. No entanto, alguns aspectos do modelo IBLC são ainda motivo de controvérsia, pois a natureza das barreiras propostas e os mecanismos de

condução responsáveis pelo caráter semicondutor dos grãos e do acúmulo de carga nos contornos dos grãos, não têm sido totalmente determinados [13], [120].

3.7.3.1 Efeito de polarização interfacial: modelo de Maxwell-Wagner

Hoje em dia, é amplamente aceito que a origem da κ do CCTO está associada a modelos extrínsecos, onde a maioria de pesquisadores sugerem que um dos principais fenômenos é o relaxamento de *Maxwell-Wagner* [22], [120]. De acordo com este modelo, uma estrutura eletricamente heterogênea como o CCTO policristalino gera fenômenos de polarização devido à presença de espécies carregadas móveis e interfaces internas; onde, o modelo IBLC, através da análise de EI, explica a existência dessas interfaces grãos–contornos.

O modelo de relaxação de *Maxwell-Wagner* descreve a polarização interfacial baseado em um circuito equivalente representado por duas fases empilhadas em camadas paralelas aos eletrodos [64], [121], onde cada camada é simulada por um modelo de circuito equivalente em série $R_1|C_1-R_2|C_2$ [122], tal como se ilustrou se ilustrou na seção 2.4.2. Isto é análogo ao mesmo modelo IBLC, ou o modelo SBLC (*surface barrier layer capacitor model*) como proposto por Lunkenheimer *et al.* [121], ou o modelo NBLC (*Nanosized Barrier Layer Capacitor*), como proposto por Bueno *et al.* [29]. De fato, todos os modelos acima mencionados são controlados pelos mecanismos mais aceitáveis na literatura, baseados em "conexão série–paralela de grãos semicondutores e contorno de grão isolante", relaxamento de *Maxwell-Wagner* de camadas de barreira do tipo *Schottky* e de contato material-eletrodo de superfície [123], [124], deve-se considerar que todos esses modelos acima ainda são controversos [123].

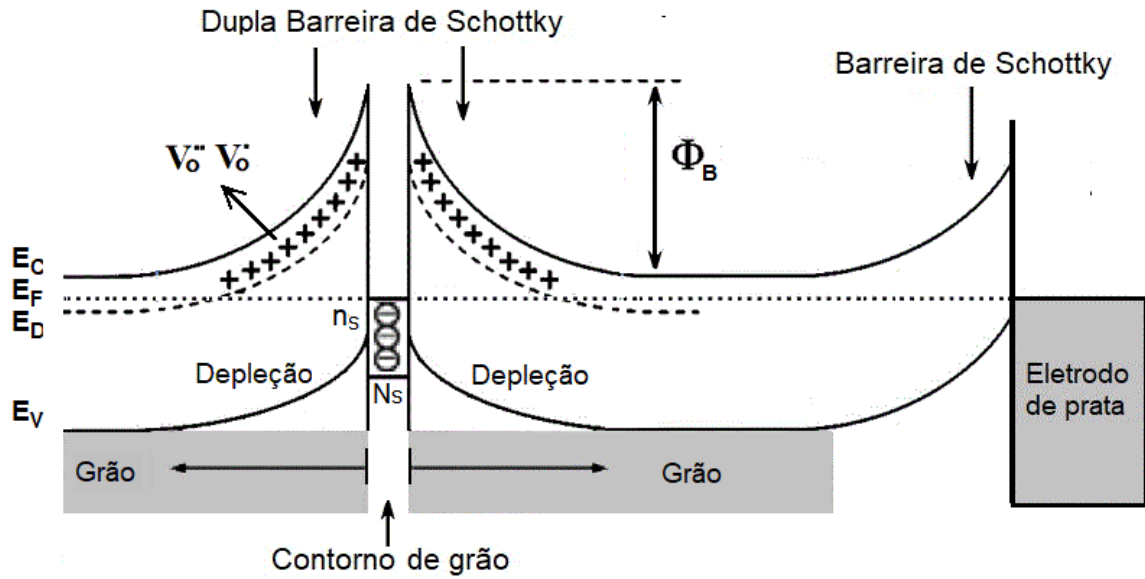
Kwon *et al.* [64] sugeriram que a κ não estaria apenas associada à polarização de *Maxwell-Wagner* dentro do material entre o grão e contorno de grão, senão também estaria associada às contribuições do tipo *Maxwell-Wagner* de camadas de depleção na interface amostra-eletrodo. Propuseram um modelo extrínseco para explicar este fenômeno, mostrando que a polarização de *Maxwell-Wagner* pode ser derivada tanto de uma interface como de uma barreira interna.

3.7.3.2 Modelo do tipo Schottky

Como foi citado, a partir do modelo IBLC, se gerou a ideia básica sobre a heterogeneidade elétricas na microestrutura do CCTO, onde os grãos são eletricamente semicondutores e os contornos de grãos altamente isolantes [18], [28]. Deste modo, se tem entendido que a condutividade nestas cerâmicas de CCTO é restrita pela presença de finas camadas isolantes de bloqueio nos contornos de grão [15], [125], atuando como barreiras potenciais do tipo *Schottky* [15], [97]. É manifesto que a alta κ do CCTO não está apenas associado com naturezas intrínsecas de polarização (tipo *Maxwell-Wagner*), senão também ao efeito extrínseco das barreiras potenciais.

Com base no anterior, Zang *et al.* [125], propuseram o modelo da dupla barreira do tipo *Schottky* (DBS) em analogia com o modelo de barreira para varistores de ZnO [126]. Conforme mostrado na Figura 21, o modelo DBS propõe explicar a alta κ , a partir uma camada de depleção simétrica com uma folha de carga negativa localizada no meio [125]. Neste modelo, n_s é a concentração de elétrons presos nos estados aceitadores da superfície de contorno de grão (o número é N_s) (cm^{-2}), Φ_B representa a altura de depleção da barreira de potencial, que é geralmente mais resistiva do que os grãos e apresenta uma elevada capacitância devido à reduzida espessura das zonas de depleção em comparação com o tamanho dos grãos. Na largura da barreira potencial o relaxamento dielétrico está associado com às vacâncias de oxigênio monoionizadas $V^\bullet$ ou duplamente ionizadas $V^{\bullet\bullet}$, com E_C , E_F , E_D como as energias da banda de condução, de Fermi e do doador, respetivamente [115], [127]; este mecanismo extrínseco é comum nos óxidos do tipo perovskita [74], [128].

Figura 21. Dupla barreira de Schottky (DBS) proposta para o CCTO.



Fonte: [125] (Adaptada)

Quando os estados eletrônicos na interface são aceitadores ocorre a captura de elétrons provenientes dos grãos semicondutores do tipo-n, de ambos os lados da interface, o que implica a acumulação de carga negativa nos contornos de grão, formando a DBS. Esta barreira de potencial, caracterizada por uma determinada altura Φ_B , A altura típica da barreira pode ser expressa segundo Equação (58) [128].

$$\Phi_B = \frac{qn_s^2}{8\varepsilon_0\varepsilon'N_d} \quad (58)$$

Onde q representa a carga do elétron, ε' a permitividade dielétrica do material semicondutor e N_d a densidade de portadores de carga (concentração doadora) [128].

A formação das barreiras de *Schottky* nas amostras policristalinas de CCTO pode ocorrer nas interfaces: Eletrodo (metal) / interior da amostra (cerâmico), eletrodo (metal) / contorno de grão (isolante), grão (semicondutor) / contorno de grão (isolante). Isto, sempre e que a E_F dos materiais que se contatam na interface não estejam ao mesmo nível relativamente das bandas de condução e de valência [24]. As anteriores discrepâncias se dão por várias razões: Diferença entre a função trabalho (Φ) de cada material envolvido, presença de estados interfaciais que desempenham um papel análogo ao dos estados do interior do material, y acumulação de cargas iônicas para as quais a interface representa uma barreira impenetrável. A Φ caracteriza o nível

energético associado à natureza de um material, e corresponde à diferença entre o nível de energia do vácuo (E_V) e o nível de energia de E_F para um sistema, $\Phi = E_V - E_F$. A Φ localiza o estado com E_V em relação ao estado com a E_F para a amostra em análise, e corresponde à energia necessária para se remover um elétron da amostra (geralmente um sólido), colocando-o ao nível de vácuo [25].

Chung *et al.* [28] fundamentado em medições de corrente-voltagem em cerâmicas de CCTO, e mediante o uso de micro-contatos elétricos em grãos individuais, observaram a existência de barreiras de potencial intrínsecas na região dos contornos de grão, sendo estas possivelmente barreiras eletrostáticas do tipo *Schottky* [15], [97]. Concluíram que estas barreiras são defeitos de polarização interfacial dentro dos contornos de grão, que também contribuem com a resposta dielétrica total do material. Lunkenheimer *et al* [121] sugeriram como uma possível procedência do valor colossal de κ , a contribuição de depleções do tipo *Maxwell–Wagner* na interface de contato amostra-eletrodo.

Em definitiva, a κ das cerâmicas de CCTO pode ser altamente afetada pela alteração das propriedades elétricas do contorno do grão, e nesse sentido através do modelo DBS é possível ilustrar e explicar este fenômeno [15], [125]. A κ pode ser melhorada significativamente aumentando o tamanho do grão e diminuindo a largura da barreira [15], [125].

3.7.3.3 Modelo de domínios de grão

Após a sugestão do modelo IBLC como a evidência clara de um efeito extrínseco, houve uma série de relatórios que apoiaram tais efeitos. As propriedades elétricas das cerâmicas de CCTO podem ser explicadas mediante modelos baseados em contornos de grão, porém, isto não é viável para monocristais devido à ausência teórica destes contornos [108].

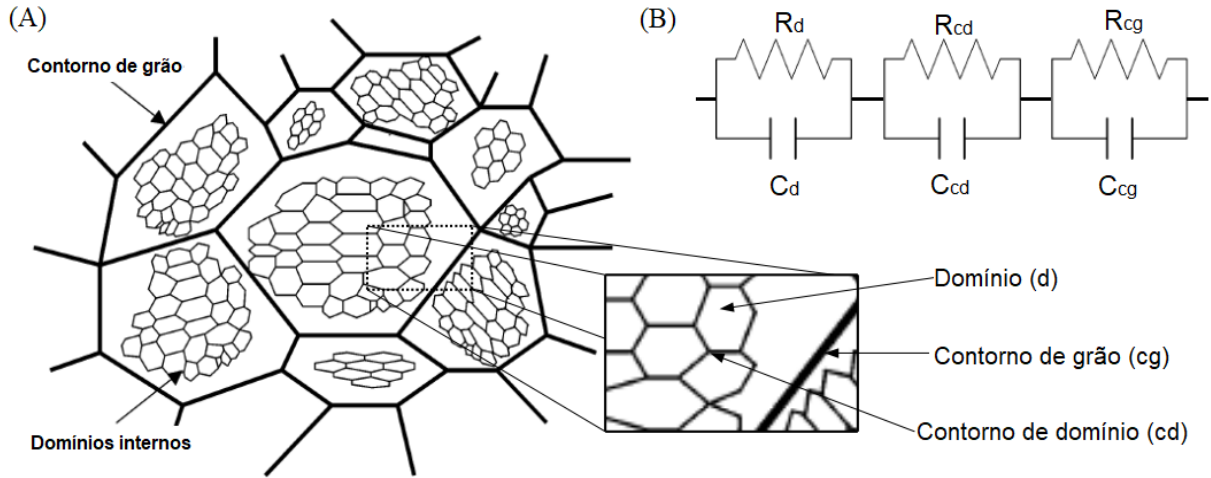
Alguns autores têm relatado e sugerido o aporte de circuitos R|C associados com elementos de domínios (*domain walls* e *domain boundaries*) fazendo parte do circuito equivalente total proposto a partir de espectros de impedância que envolvem diferenças de fase e várias constantes de tempo de relaxamento em diferentes domínios de frequência [63], [64].

Fang *et al.* [129] identificaram estruturas do tipo domínios em grãos de CCTO policristalino, a partir de resultados subsequentes via MEV e MET de alta resolução. As análises mostraram, no interior dos grãos grandes, a existência de áreas (domínios) semicondutoras tensionadas e não tensionadas, em resultado de deslocamentos da rede cristalina. As fronteiras entre estes domínios nanométricos tensionados e não tensionados tinham uma composição distinta do interior dos domínios, o que provavelmente as torna isoladoras. Segundo os autores, o contorno de grão também possuía uma camada isolante, só que o desenvolvimento dessa camada ocorria devido a segregação de óxido de cobre nesta região microestrutural. Neste modelo considera-se que a estrutura do CCTO policristalino pode ser entendida como o conjunto do interior dos domínios (semicondutores), as fronteiras dos domínios (isoladoras) e as fronteiras de grão (isoladoras). A existência de domínios nanométricos e fronteiras, considerando que também podem ser formados em monocristais de CCTO, permitem justificar a alta κ em policristais e monocristais.

Os domínios são similares aos cristalitos, organizados e orientados aleatoriamente no interior do grão, gerando defeitos planares, como as maclas relatadas por Subramanian *et al.* [1]. Considerando que os domínios são os responsáveis pela permissividade, os autores concluíram que uma maior concentração de domínios no grão favoreceria o aumento da constante dielétrica, e o número destes poderia ser maior em grãos maiores. Estes fatos indicam que existem inúmeros domínios em um único grão e o valor da constante dielétrica seria, portanto, muito alto como relatado por Subramanian *et al.* [1] e destacado por Homes *et al.* [5]. Com relação ao caso de variação na permissividade em ausência do crescimento do grão, a geração de defeitos planares seria uma boa explicação para o aumento da constante dielétrica, visto que poderia incrementar o número de domínios e contornos de domínio [130].

Uma esquematização microestrutural contendo os elementos envolvidos, é ilustrada na Figura 22; também tem sido incluído um circuito equivalente representando a resistência e capacitância do domínio ($R_d|C_d$), do contorno de domínio ($R_{cd}|C_{cd}$) e do contorno de grão ($R_{cg}|C_{cg}$). Embora os domínios tenham sido considerados semicondutores, e as condutividades do contorno do domínio e do grão isoladores, estes fatos e modelos ainda precisam de maiores estudos exaustivos e profundos.

Figura 22. (A) Esquema microestrutural que ilustra os domínios internos. (B) Circuito equivalente com as três unidades R/C correspondentes.



Fonte: [64]

Em 2007, Cao *et al.* [130] mediu as propriedades dielétricas usando circuito equivalente de Capacitância de Camada de Barreira Dupla (DBLC) em vez de usar capacitância de camada de barreira única, conforme usado por Sinclair *et al.* [18]. O DBLC é aplicado quando as barreiras não são apenas dos contornos dos grãos, mas também de defeitos estendidos conhecidos como subgrãos (*domain walls*) no interior dos grãos [130]. O modelo de capacitância de camada única de barreira (IBLC) consegue explicar algumas propriedades dielétricas, mas fornece apenas uma relaxação de *Maxwell-Wagner*, onde alguns resultados experimentais mostram outras relaxações. No circuito equivalente DBLC que é análogo com o da Figura 22B, os arcos são determinados por elementos R_{sg} , C_{sg} , R_{scg} e C_{scg} , sendo estes, resistores e capacitores para subgrãos e subcontornos de grãos, respectivamente. Cao *et al.* [130] também descreveu a κ usando este modelo. Em alta frequência (HF), todos os três capacitores mostram que $C_{sg} \ll C_{scg} \ll C_{gb}$, onde o resultado da constante dielétrica é controlado pelo subgrão ϵ_{sg} ($\epsilon \approx \epsilon_{sg}$). E do outro lado, no limite de baixa frequência (LF), o fluxo de corrente principalmente, passa apenas por C_{gb} (não todos os capacitores), afetando apenas o contorno de grão, e quem determina a constante dielétrica do material ($\epsilon \approx \epsilon_{gb}$). Em geral, no DBLC os subgrãos raramente aparecem dentro do grão, e a constante dielétrica como resultado do DBLC é semelhante com a κ de outros modelos com CPE em vez de C.

3.7.3.4 Modelo NBLC

O modelo *Nanosized Barrier Layer Capacitor* (NBLC) [29] é um modelo proposto na literatura e bastante razoável para o entendimento e conciliação dos mecanismos intrínsecos e extrínsecos que ocorrem no CCTO. Em geral, este é similar ao modelo IBLC, mas tem uma origem física diferente. No modelo NBLC, além das barreiras de contorno de grão presentes em corpos de CCTO, existem barreiras nanométricas dentro dos grãos que estão baseadas em defeitos de empilhamento atômico “*stacking fault*” associados com a geração de defeitos eletrônicos polarônicos (elétrons aprisionados na estrutura). Os defeitos polarônicos geram nano barreiras, e mostram uma direção preferencial de condução paralela aos defeitos de empilhamento (perpendicular à barreira capacitiva) [29]. O modelo sugere então, que os mecanismos envolvidos para justificar os altos valores de κ estão relacionados com estes defeitos de empilhamento.

A existência de defeitos segundo o modelo NBLC pode explicar o incremento tanto das características dielétricas como das condutoras de forma simultânea, o qual não pode ser explicado apenas pelo modelo tradicional IBLC. O colossal valor de κ em monocristais também pode ser explicado mediante este modelo, além disso, podem justificar os fenômenos responsáveis pelos altos valores de $\tan\delta$ do CCTO e auxiliar na descrição das suas propriedades não-ôhmicas [131]. Neste modelo, as barreiras eletrostáticas (barreiras dielétricas) podem estar associadas às regiões de carga espacial, de origem extrínseca (*grain boundary potential barriers*). A natureza de fundamentação dos modelos NBLC e IBLC é diferente, no entanto, podem ser trabalhados simultaneamente, se completando entre si [29].

3.7.4 CCTO não-estequiométrico

Estudos relativos à variação estequiométrica do CCTO têm sido reportados em função da alteração de pequenas proporções estequiométricas dos cátions na síntese química. Segundo isto, o excesso, substituição e deficiência de cátions Ca^{2+} , Cu^{2+} e/ou Ti^{4+} podem causar defeitos estruturais ou modificações microestruturais mediante a formação das fases secundárias CuO , TiO_2 e/ou CaTiO_3 , que por sua vez afetam as propriedades dielétricas do material [113]. A literatura, neste aspecto, também diverge constantemente sobre os resultados obtidos. O único conceito

relativamente aceito, é que as microestruturas ricas em CuO podem apresentar crescimento de grão excessivo (geralmente com distribuição bimodal [132]), acompanhado por mecanismos de sinterização assistida por fase líquida [133]. Além disso, como se relatou anteriormente, a adição de Cu em sistemas com estrutura perovskita promove o aumento de κ por meio de mecanismos de formação de camadas-barreiras capacitivas baseado na fenomenologia do modelo GBBL (*Grain Boundary Barrier Layer*) [134].

3.7.5 Efeitos da variação de cátions nas propriedades do CCTO

O modelo do cátion não-estequiométrico foi sugerido por Li *et al.* [103]. Eles reportaram, baseados nos estudos sobre $ACu_3Ti_4O_{12}$ ($A = Ca, Bi_{2/3}, La_{2/3}, Y_{2/3}$, etc.), que o déficit de carga resultante de uma ligeira redução de Cu^{2+} a Cu^{1+} é compensada por uma ligeira substituição de Ti^{4+} no local de Cu^{2+} , quando o material está em condições de altas temperaturas. Após resfriamento, até à temperatura ambiente, estes íons Cu^{1+} reduzidos se reoxidam em íons Cu^{2+} ; ao mesmo tempo ocorre a redução de Ti^{4+} para Ti^{3+} , onde os elétrons libertados entram na banda de condução 3d do Ti, o qual por sua vez, contribuem com o aumento da condutividade elétrica. Dado que a instabilidade do cátion tem uma influência sobre o equilíbrio (ou estabilidade) dos defeitos, é gerado um efeito significativo sobre as propriedades dielétricas do CCTO [12], sendo isto fundamental para o entendimento da influência do cátion não-estequiométrico na resposta dielétrica.

Fang *et al.* [65] propuseram que a variação estequiométrica do Cu poderia afetar as propriedades elétricas das cerâmicas de CCTO. Utilizando dois tipos de sistemas, um com deficiência ($CaCu_{2,9}Ti_4O_{12}$) e outro com excesso ($CaCu_{3,1}Ti_4O_{12}$) de Cu, tentaram explicar a formação das barreiras capacitivas e de domínios de grãos, sendo ambos os mecanismos responsáveis pela elevada κ . A deficiência de Cu promoveu a criação de vacâncias de Cu formando contornos de domínios, assim, uma compensação de carga foi gerada devido à oxidação de Cu^{2+} para Cu^{3+} . A origem da indução de semicondutividade no CCTO foi atribuída à presença destes íons Cu^{3+} . Por outro lado, o excesso de Cu manifestou uma melhora na densificação e no comportamento dielétrico, isto devido à segregação de Cu nos contornos de grão agindo como um mecanismo plausível para a geração de barreiras capacitivas. No entanto, o crescimento anormal de grãos no CCTO foi promovido também.

Shao *et al.* [113] investigaram os efeitos da variação estequiométrica de Cu sobre as propriedades elétricas e dielétricas do sistema cerâmico $\text{CaCu}_{3+Y}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($Y = 0,0; \pm 0,025; \pm 0,05; \pm 0,1$ e $-0,15$) preparadas pelo método de reação em estado sólido. Os autores observaram que a microestrutura e as propriedades dielétricas eram sensíveis ao teor de Cu. O CCTO com deficiência de Cu exibiu uma microestrutura com distribuição de tamanho de grão (DTG) uniforme, enquanto que o CCTO estequiométrico e com excesso de Cu, mostraram uma microestrutura com DTG bimodal. O CCTO estequiométrico mostrou a maior resposta dielétrica para baixas frequências. Concluíram assim, que qualquer composto não-estequiométrico apresentaria uma diminuição de κ a baixas frequências.

Marchin *et al.* [133] realizaram uma controlada adição de CuO em excesso com 1% e 3,1% em peso de CuO sobre pós cerâmicos de cinco amostras de CCTO obtidas mediante coprecipitação. Reportou-se que a κ da cerâmica pura aumentou com a concentração inicial de CuO, alcançando seu valor mais alto para um máximo de 2,4% em peso de CuO, e registrando uma κ de $5,4 \times 10^5$. Esta resposta dielétrica foi obtida de acordo com o modelo *brick layer*, onde a permissividade efetiva da microestrutura pode ser expressa como $(\epsilon_{eff} \approx \epsilon_{cg} \times \bar{d}/\bar{t})$, onde $\bar{d}$ é o tamanho médio de grão (grãos semicondutores) e $\bar{t}$ a espessura média dos contornos de grão, e onde ϵ_{cg} é a permissividade do contorno de grão. Este estudo associou também o considerável aumento na resposta dielétrica com uma ressaltada distribuição estreita de tamanho de grão na amostra. O aumento adicional de CuO em excesso nas outras amostras, resultou em uma diminuição de κ e um maior crescimento bimodal dos grãos, acompanhado pela formação de CuO como uma fase separada nos produtos sinterizados. Isto foi associado com uma formação de fase líquida formada pela reação eutética entre a fase rica de CuO e o TiO_2 presente no pó inicial.

Kwon *et al.* [118] investigaram os efeitos da variação estequiométrica de cátions sobre as propriedades dielétricas do sistema $\text{CaCu}_{3+X}\text{Ti}_{4+Y}\text{O}_{12}$ ($X = +0,06; 0; -0,06$ e $Y = +0,08; 0; -0,08$) preparado pelo método convencional de reação em estado sólido. A técnica de DRX revelou que as composições de Cu e Ti em excesso, mostraram evidência de formação fase Cu_2O nas regiões interiores do CCTO não-estequiométrico. Além, κ mostrou menores valores comparados com o CCTO estequiométrico. Enquanto que as composições com deficiência de espécies Cu^{2+} e Ti^{4+} não formaram fases secundárias, registrando valores de κ mais elevados e

valores mais baixos de dissipação dielétrica a temperatura ambiente, isto como resultado de um aumento na resistividade nos contornos de grão.

Li *et al.* [135] no ano de 2011 estudaram a influência do excesso e a deficiência dos cátions Ca^{2+} e Cu^{2+} , respectivamente, sobre as propriedades não-ôhmicas do sistema $\text{Ca}_{1+x}\text{Cu}_{3-x}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x = 0; 0,25; 0,5$ e 1). A técnica de DRX revelou que quando os íons Ca^{2+} são excessivos, comparados com o CCTO estequiométrico, é gerada a fase secundária CaTiO_3 . O estudo das propriedades não-ôhmicas nas amostras determinou valores de α de 11,4; 12,5; 19,0 e 28,0 para amostras com $x = 0; 0,25; 0,5$ e 1 , respectivamente, e valores de campo elétrico de ruptura de 108V/m, 174V/m, 300V/m e 720V/m. Isto foi atribuído à diminuição do tamanho de grão com o incremento de teor de Ca^{2+} , que por sua vez, poderia ter incrementado a quantidade de barreiras de potencial presente nas amostras.

No ano 2013, Oliveira *et al.* [114] propuseram um modelo para a emissão de fotoluminescência no CCTO, os pesquisadores também estudaram o sistema $\text{Ca}_{1+x}\text{Cu}_{3-x}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x = 0,0; 1,0; \text{ e } 3,0$) analisando a resposta fotoluminescente das amostras. Através da técnica de DRX foi reportado que as amostras com $x = 0,0$ e $3,0$ geraram as fases puras CCTO e CaTiO_3 respectivamente (a segunda devido à insuficiência de Cu^{2+}) enquanto que a amostra com $x = 1,0$ apresentou ambas as fases (CCTO/ CaTiO_3). A amostra com fase pura de CCTO não apresentou nenhuma resposta fotoluminescente, entretanto, as amostras com $x = 1,0$ e $3,0$ apresentaram uma banda a 440nm, de maior intensidade para a mostra com fases (CCTO/ CaTiO_3). O estudo relacionou esta resposta fotoluminescente com distorções na estrutura cristalina do material, que gerou um estado de desordem que poderia ter influenciado nos processos de transferência de carga.

Na literatura, algumas tentativas de aumentar os valores de κ em compostos de CCTO é associado também com incrementos na $\tan\delta$. No ano 2015, Abu *et al.* [136] reportaram mediante estudos de composição de fase (semiquantitativo) um estudo analítico relativo ao sistema $\text{CaCu}_{(3+x)}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ onde ($x = 0$ a $0,6$), as cerâmicas foram preparados pelo método convencional de reação em estado solido. O estudo concluiu que o excesso de Cu em reduzidas proporções melhorou a κ destes compostos. Porém, conjuntamente com o enorme aumento de κ , a $\tan\delta$ também foi aumentada significativamente.

Sistemas cerâmicos de CCTO com TiO_2 como fase representativa em excesso também têm sido reportados na literatura. Lin *et al.* [137] apresentaram um sistema policristalino de CCTO rico em TiO_2 . Análises da microestrutura e composição indicaram a formação de contornos de grão, demonstrando uma elevada κ , quase constante na faixa de frequência 100Hz a 1,0MHz, além da presença de propriedades não-lineares, sendo isto associado com um efeito de capacitância interna camada-barreira. As características elétricas de densidade de corrente provaram que o TiO_2 em excesso nos contornos de grão do CCTO exibia comportamento evidentemente capacitivo. Romero *et al.* [138] analisaram também o efeito das fases CuO/TiO_2 na resposta dielétrica do CCTO. Mediante comparação entre resultados experimentais e cálculos pelo modelo IBLC, eles mostraram evidências da evolução de fase intergranular para uma fase rica em Ti com uma κ mais elevada do que a fase rica de Cu que auxilia no processo de sinterização durante os estágios iniciais.

Outros estudos, relativos às variações estequiométricas de cátions no CCTO, têm sido e são reportados na literatura constantemente, envolvendo resultados interessantes. Da mesma maneira, tentativas realizadas para reduzir a $\tan\delta$ nestas cerâmicas, são acompanhadas, geralmente, com a diminuição de κ e vice-versa. As incontáveis pesquisas e os resultados que são relatados, não são ainda conciliadores quanto ao aporte de um modelo claro e conciso que relacione os mecanismos interno-externos do CCTO com sua fenomenologia dielétrica.

3.8 Síntese e processamento

A preparação de cerâmicas avançadas e nanoestruturadas de CCTO precisam de um rígido controle das variáveis durante o processo de síntese. Isto devido a que as propriedades elétricas destas dependem fortemente de condições e parâmetros de processamento como o tamanho do grão [27], densidade das amostras [22], [28], tipo de atmosfera [102], temperatura de sinterização [139], taxa de aquecimento e tempos de patamar. O estudo do efeito dessas variáveis ou parâmetros sobre as propriedades do material permite manter um controle dos requerimentos do produto final.

3.8.1 Método Coprecipitado

O método mais amplamente utilizado na literatura para a obtenção do CCTO é a reação convencional em estado sólido, que é uma reação direta de compostos precursores como CaCO_3 , CuO e TiO_2 a altas temperaturas mediante mistura seguida de calcinação em forno convencional [1], [3], [12], [140]. Além de ser um processo relativamente simplificado, ele pode produzir pós cerâmicos de baixa qualidade e altas impurezas. A presença de partículas grosseiras, a ampla distribuição de tamanho de partículas e o alto grau de não-homogeneidade, fazem deste um processo inadequado para obtenção de materiais nanoestruturados [19], [20]. Outros métodos de síntese para a obtenção de pós cerâmicos de CCTO se baseiam em rotas químicas. Algumas técnicas de síntese como sol-gel [141], [142], método de complexos poliméricos (*Pechini*) [143], [144], aquecimento por micro-ondas [145], pirólises [146], [147], método de coprecipitação [21], [148], síntese mecanoquímica [149] e método dos sais fundidos [14], [150], fornecem um alto controle na preparação, morfologia e composição química dos pós cerâmicos. Uma boa escolha do método de processamento permitirá exercer um alto controle de variações na estequiometria dos precursores [7], [118], [151] e na realização de substituições e dopagens [92], [152]. No entanto, apesar da síntese do material ser a baixa temperatura, a obtenção de cerâmicas densas requer inevitavelmente um tratamento de sinterização a temperaturas ≥ 1000 °C para obter as propriedades elétricas requeridas, semelhantes ou melhores que às obtidas pela reação em estado sólido [153].

O método de síntese coprecipitado tem sido muito usado na preparação de uma ampla gama de materiais cerâmicos multifásicos e nanoestruturados, entre eles o CCTO [148], [154], [155]. Em comparação com o método convencional de reação em estado sólido, o método de coprecipitação é atraente porque oferece vantagens tais como temperatura de processamento relativamente mais baixa, tempos de calcinação mais curtos e redução de custos [21], [148]. Neste método, é necessário um controle rígido de parâmetros como o pH da solução, viscosidade, temperatura, concentração dos reagentes e na diferenças de solubilidade entre as fases precipitantes, os quais podem afetar consideravelmente a cinética de precipitação na obtenção dos pós cerâmicos com características adequadas [148], [156]. Esta tecnologia permite a síntese de pós cerâmicos, tanto de partículas finas quanto de partículas grosseiras, permitindo o controle dos processos de manufatura em escala micro e macroscópica. Essa técnica pode oferecer outras vantagens com relação ao método de reação convencional em estado sólido, tais como a obtenção de partículas mais finas ou nanométricas, um elevado

controle da pureza química e cristalina, alto grau de sinterabilidade das partículas, um material final mais homogêneo e uma consequente redução de fases indesejáveis [156]. Porém, esta técnica apresenta algumas desvantagens na prática, da mesma maneira que os outros métodos, sendo, por exemplo, a alta complexidade e o alto número de procedimentos posteriores envolvidos, como moagens e compactações que podem introduzir impurezas.

Lu *et al.* [148] prepararam cerâmicas de CCTO com êxito pelo método de coprecipitação, eles utilizaram reagentes solúveis para serem coprecipitados em uma solução básica. Os padrões de DRX confirmaram a formação da fase CCTO nos pós preparados, os quais apresentaram características finas e uniformes. Além disso, houve uma alta correlação entre a proporção inicial dos materiais de partida e a composição final dos pós. A temperatura de calcinação a 850 °C por 2 h e de sinterização a 1050 °C para diferentes tempos entre 1 h e 6 h, foram suficientes para consolidar a fase CCTO a partir dos pós iniciais. Os produtos finais apresentaram κ maiores do que 10.000 e $\tan\delta$ abaixo de 0,15 a 1,0kHz.

Considerando as vantagens das características desta metodologia de síntese, muitos compostos cerâmicos vêm sendo preparados pelo método coprecipitado por ser mais versátil do que outros métodos convencionais de síntese de cerâmicas avançadas. A coprecipitação é uma das técnicas mais bem-sucedidas para a síntese de pós cerâmicos ultrafinos com distribuição de tamanho de partículas estreita [148], [154], [157].

3.8.2 Mistura e homogeneização de pós

A mistura e homogeneização é uma etapa que depende muito do material com o qual se está trabalhando e o que se deseja produzir com ele. Esse processamento tem basicamente dois objetivos: dar ao pó as condições necessárias ao posterior processamento, tal como preparação do pó para a etapa de compactação, e produzir pós com alta dispersão dos constituintes [158]. A mistura é uma operação na qual se procura dispersar intimamente pós de diferentes espécies químicas. Procura-se introduzir algum tipo de substância lubrificante, ou formar vários tipos de ligas, ou adicionar ao pó um agente ligante, ou ainda, efetuar todas estas ações [158]. Homogeneizar é misturar intimamente os pós para resultar numa composição nominal idêntica em todas as partes do pó. Procura-se assegurar ao pó uniformidade e mais adequação à

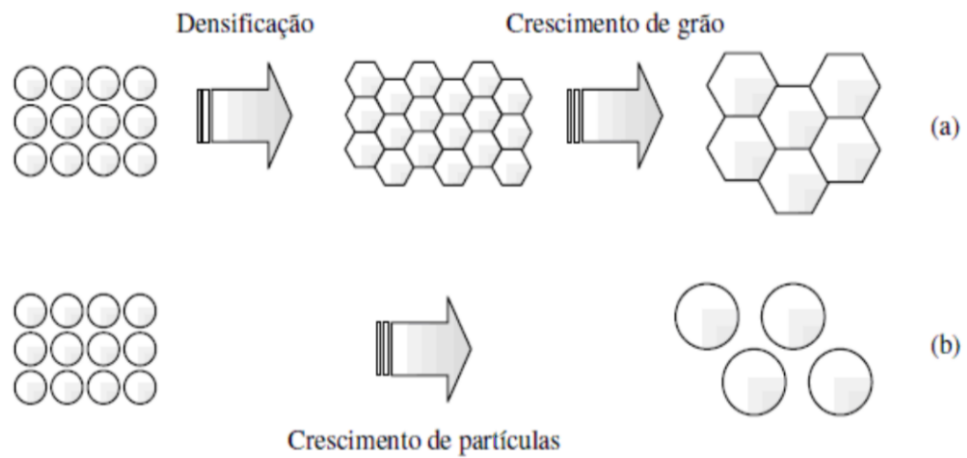
compactação. Sendo assim, o tamanho de partícula, a forma das partículas e a distribuição de tamanho de partícula do pó têm que ser semelhante, de forma a evitar a segregação.

3.8.3 Sinterização

A sinterização é uma etapa do processamento cerâmico amplamente conhecido, mas também bastante complexa, sendo um fenômeno termodinâmico irreversível, que transforma um compacto de pó, com excesso de energia livre, em um sólido mais resistente mecanicamente. O fenômeno de sinterização envolve processos físicos múltiplos e simultâneos como fusão de partículas, redução de volume, diminuição e fechamento de porosidade, vários caminhos de difusão (ao longo da superfície e contorno de grão ou pela rede, transporte de vapor (evaporação e condensação)) e crescimento de grão pela migração do contorno [159]. O processamento de materiais cerâmicos envolve geralmente uma ou várias etapas de sinterização a uma determinada temperatura, taxa de aquecimento e tempo de permanência, parâmetros que ajudam a desenvolver propriedades adequadas para uma determinada aplicação tecnológica. A sinterização visa, em geral, a produção de peças sinterizadas com microestrutura projetada reprodutível, mediante o controle de parâmetros e variáveis de sinterização [160].

A cinética de sinterização depende da interação entre estes processos bem como de sua interdependência, além também das características do pó utilizado (formato, tamanho, distribuição de tamanho de partículas, pureza) [161]. A força motriz macroscópica para a sinterização ocorrer, é a redução do excesso de energia livre associada à superfície. Isto pode ocorrer através de duas formas: pela redução da área superficial total com o aumento do tamanho médio das partículas, ou pela eliminação das interfaces sólido/vapor e a formação de pescoços, que geram os contornos de grão, seguida de crescimento de grão, levando finalmente à densificação, como mostrado na Figura 23 [159]. Caso a densificação prevaleça, os poros se tornam menores e mesmo desaparecem e o compacto se contrai. Por outro lado, caso o crescimento de partículas domine, poros e grãos crescem, estes últimos à custa dos menores [161].

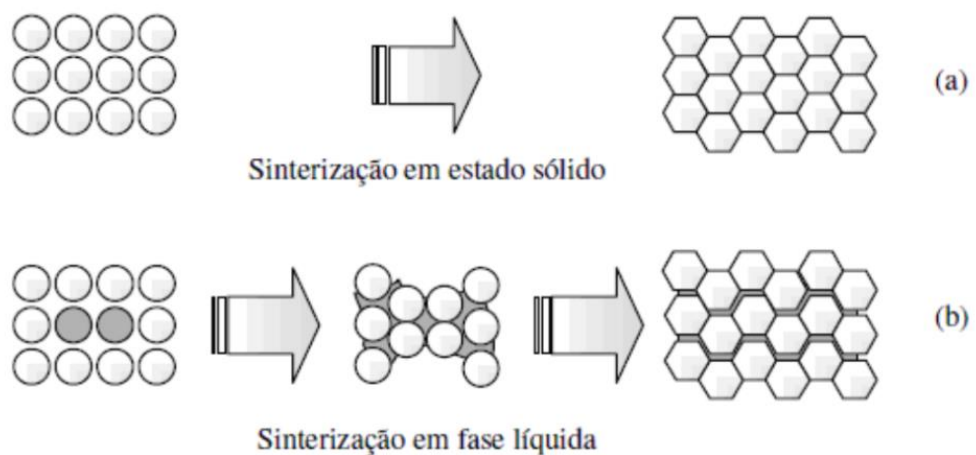
Figura 23. Esquema de redução da energia superficial das partículas: (a) Densificação seguida por crescimento de grão; (b) Crescimento de partículas.



Fonte: [159]

A sinterização pode ocorrer com ou sem a presença de fase líquida (sinterização em fase líquida), onde a composição, as variáveis e a atmosfera de sinterização possibilitam a formação de líquido durante o processo. Na ausência de fase líquida, o processo é chamado de sinterização em estado sólido [109]. A Figura 24 ilustra ambos os tipos.

Figura 24. Esquema do processo de sinterização: (a) Sinterização em estado sólido; (b) Sinterização em fase líquida.

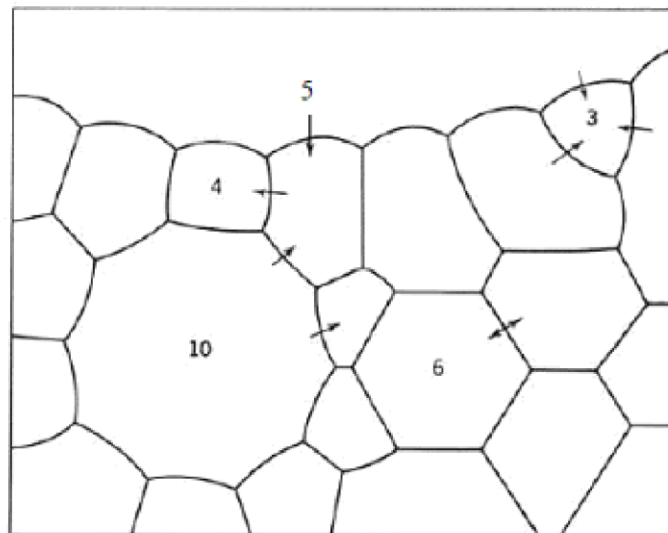


Fonte: [158]

3.8.4 Crescimento de Grão

Além da redução da energia livre do sistema devido à densificação, um dos principais fenômenos que ocorre durante a sinterização, contribuindo para a redução da energia total do sistema, é o crescimento de grãos. O crescimento de grãos ocorre quando os contornos de grãos se movimentam de maneira a reduzir a energia de superfície associadas aos mesmos, promovendo uma redução média do número de grãos, com o crescimento de alguns à custa do desaparecimento de outros. Assim, quando um composto policristalino é aquecido, os contornos de grãos se movimentam, sendo que alguns grãos desaparecem e o tamanho médio de grãos aumenta. Se todos os grãos têm a mesma energia, formam-se grãos de seis lados e ângulos de 120° . Grãos com menos de seis lados tem contornos convexos, quando observados do centro dos grãos e tendem a retrair e desaparecer, quando os contornos migram para o seu centro de curvatura. Grãos com mais de seis lados têm contornos côncavos que tendem a crescer e grãos de seis lados tendem a não crescer [161]. A Figura 25 ilustra esquematicamente grãos cristalinos em duas dimensões, mostrando o movimento de alguns deles [159].

Figura 25. Representação esquemática, mostrando a dependência da curvatura do grão com o número de lados dos grãos. As setas indicam as direções de migração dos contornos de grão.



Fonte: [156]

Um dos problemas críticos para obtenção de produtos densos está associado à taxa relativa de densificação, crescimento de grão e migração dos poros. Se o crescimento de grão é rápido em relação à mobilidade do poro, os poros serão separados dos contornos de grãos resultando numa

baixa densificação, se a mobilidade do poro é alta, via difusão superficial ou evaporação/condensação, os poros podem permanecer juntos do contorno de grão e continuar a retrair. Assim, a mobilidade do contorno de grão depende das taxas de difusão, pelo contorno de grão, enquanto a mobilidade de poro depende de sua curvatura geralmente medida pelo tamanho de poro e do mecanismo de transporte [159], [161].

Diferentes autores [162], [163] observaram que o aumento no tamanho dos grãos causa um aumento na ε_{eff} , de acordo com o modelo IBLC, no qual o valor de ε_{eff} depende dos valores do tamanho de grão, espessura do contorno do grão e do ε_r , do material. Esses estudos contribuem com importantes parâmetros, variáveis e condições estruturais-microestruturais que devem levar em conta, nesta linha científica, para o desenvolvimento de cerâmicas otimizadas de CCTO com elevadas propriedades dielétricas e valores baixos de dissipação dielétrica. Desta forma, a abordagem metodológica do CCTO, considerará e abrangerá estes itens já citados e propostos, no presente trabalho.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Síntese dos pós cerâmicos

Pós cerâmicos baseados em $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO), foram preparados pelo método de coprecipitação, e submetidos a diferentes etapas de moagem e calcinação. O método de coprecipitação permite exercer um alto controle de variações na estequiometria dos precursores [148]. Inicialmente, para a síntese dos pós partiu-se dos precursores listados na Tabela 2.

Tabela 2. Pós precursores utilizados no preparo das amostras.

Reagentes	MM (g/mol)	Pureza
Nitrato de cobre II trihidratado $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$	79,86	99%
Carbonato de cálcio $[\text{CaCO}_3]$	265,81	99%
Butóxido de titânio $[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4]$	101,96	97%

Fonte: [Autor]

Estes precursores foram utilizados como materiais de partida com o propósito de produzir cinco diferentes variações estequiométricas relativas ao CCTO, sob denotação $\text{CC}_x\text{T}_y\text{O}$. Com o intuito de gerar uma deficiência estequiométrica associada aos elementos Cu e Ti, quatro destas composições foram sintetizadas com teores de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ inferiores aos que são utilizados na composição estequiométrica do CCTO. As composições nominais dispostas para a síntese são detalhadas na Tabela 3. A seleção destas composições foi realizada com base em estudos anteriores de Uribe J. O. *et al* [31], realizados em cerâmicas com deficiência de CuO e TiO_2 , com o objetivo de controlar a microestrutura e as propriedades dielétricas de cerâmicas de CCTO.

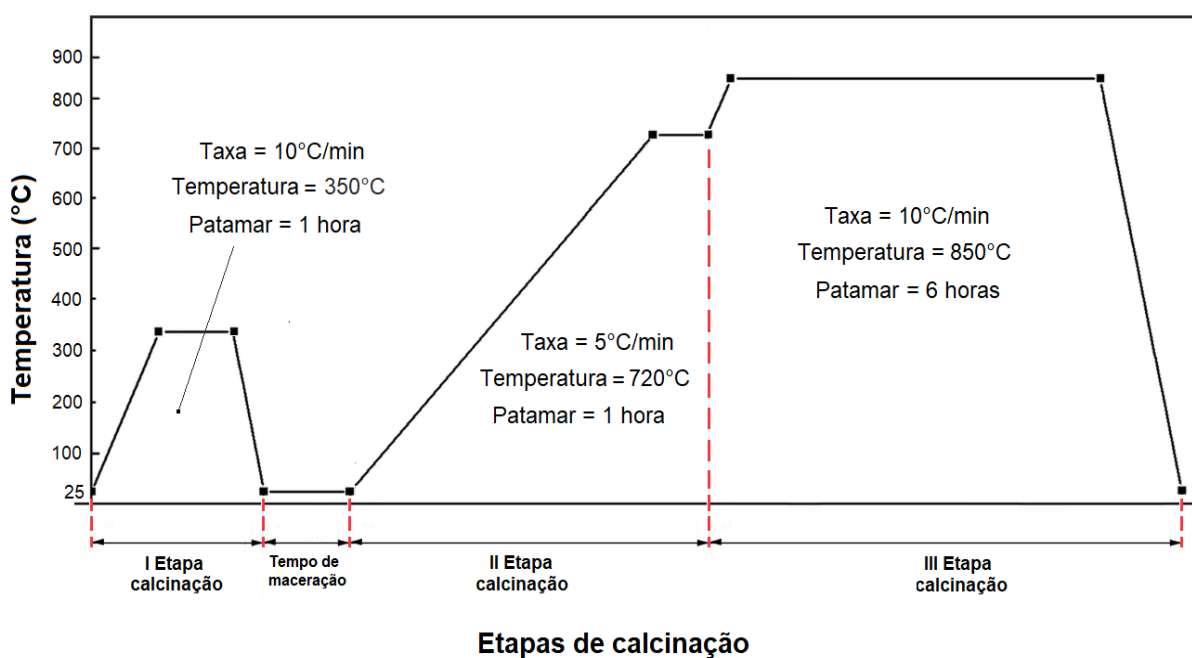
Tabela 3. Variação estequiométrica das cerâmicas de $\text{CC}_x\text{T}_y\text{O}$ estudadas.

Composição nominal $\text{CC}_x\text{T}_y\text{O}$	Nomenclatura
$\text{CaCu}_{2,70}\text{Ti}_{3,25}\text{O}_{12}$	$\text{X} \text{Y}_{[2,70 3,25]}$
$\text{CaCu}_{2,80}\text{Ti}_{3,50}\text{O}_{12}$	$\text{X} \text{Y}_{[2,80 3,50]}$
$\text{CaCu}_{2,90}\text{Ti}_{3,75}\text{O}_{12}$	$\text{X} \text{Y}_{[2,90 3,75]}$
$\text{CaCu}_{2,95}\text{Ti}_{3,87}\text{O}_{12}$	$\text{X} \text{Y}_{[2,95 3,87]}$
$\text{CaCu}_{3,00}\text{Ti}_{4,00}\text{O}_{12}$	$\text{X} \text{Y}_{[3,00 4,00]}$

Fonte: [Autor]

Os precursores foram pesados em uma balança analítica, com precisão de 0,0001 g. Posteriormente, foram dissolvidos em solução aquosa de HNO_3 [6 M] por agitação constante a 70 °C por 1 h. Em seguida, com a adição de solução aquosa de NH_4OH [10 M], o pH de cada solução foi ajustado de pH~2 para pH>10, promovendo a precipitação de um pó azulado amorfo. Esses pós foram secos em estufa ao ar, a 70 °C, por 48 h. Cotas desses pós foram submetidas à análise térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (ATG) para determinar a temperatura onde as fases cristalinas são formadas. O detalhamento destas análises será abordado, a seguir, no tópico 3.3. Descrições mais detalhadas do método de coprecipitação são apresentadas em Uribe J. O. *et al.* [31]. Após secagem, os pós coprecipitados foram macerados e calcinados a 350 °C por 1 h com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min em forno resistivo convencional. Após serem resfriados, os pós foram retirados do forno e levados para serem macerados em almofariz por 35 min com o intuito de melhorar a homogeneidade química dos pós. A seguir, o pó foi aquecido, ao ar, a 720 °C, a uma taxa de 5 °C/min, sendo mantido em patamar durante 1 h. A temperatura foi elevada para 850 °C a uma taxa de 10 °C/min, sendo, então, mantido nesta temperatura durante 6 h. Este procedimento é ilustrado na Figura 26.

Figura 26. Perfil do processo de calcinação em três etapas para os pós de $\text{CC}_x\text{T}_y\text{O}$



Fonte: [Autor]

Depois de realizada a calcinação, os pós foram novamente macerados com a adição de isopropanol em almofariz por 1 h. Análises de difração por raios X (DRX) foram realizadas nestes pós cerâmicos de $\text{CC}_x\text{T}_y\text{O}$ para determinar as fases cristalinas formadas e realizar a semiquantificação.

4.2 Conformação e sinterização das cerâmicas

A partir dos pós cerâmicos produzidos, corpos de prova a verde foram compactados uniaxialmente com a aplicação de uma pressão de aproximadamente 80 MPa em molde de aço. Esta metodologia permitiu formar amostras de aproximadamente 0,45 g de massa, 12 mm de diâmetro e 1,5 mm de espessura. Amostras de teste foram submetidas à análise de dilatométrica, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, ao ar, desde temperatura ambiente até 1150 °C. Este procedimento foi realizado para determinar a temperatura de maior taxa de retração das cerâmicas, observada na curva $d(l)/dT$ vs T , e que portanto, indica a temperatura de sinterização mais adequada.

A sinterização das cerâmicas foi realizada ao ar, em um forno tubular elétrico, com rampa de aquecimento de 10 °C/min e 5 °C/min, e resfriamento dentro do forno. Foram empregados dois processos de sinterização (PS1, PS2), cada um deles constando de duas etapas de aquecimento. Esses métodos de sinterização são apresentados na Tabela 4.

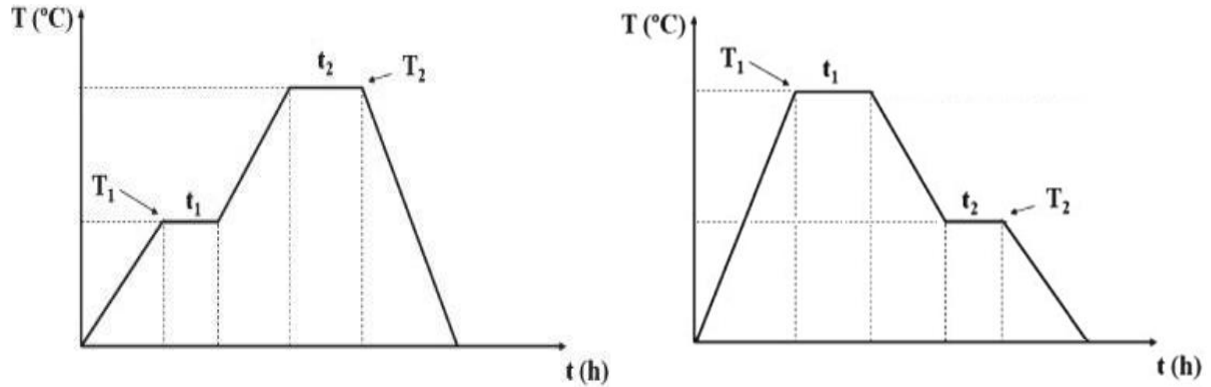
Tabela 4. Processo PS1 de sinterização executados nos compostos de $\text{CC}_x\text{T}_y\text{O}$.

	1ª Etapa			2ª Etapa		
	T_1	Taxa	Patamar (t_1)	T_2	Taxa	Patamar (t_2)
PS1	1100 °C	10 °C/min	12 h	1150 °C	5 °C/min	5 h
	Sinterização, Crescimento de grão.			Consolidação do grão, extração fase líquida.		
PS2	1150 °C	10 °C/min	5 h	1100 °C	5 °C/min	24 h
	Extração fase líquida			Consolidação e Crescimento do grão		

Fonte: [Autor]

Na primeira etapa para ambos processos PS1 e PS2, utilizou-se uma temperatura (T_1) de 1100 °C e 1150 °C respectivamente, ao ar, com dois tempos iniciais de patamar (t_1) para cada processo, 12 h e 5 h respectivamente. A segunda etapa de cada processo PS1 e PS2, foi realizada a uma temperatura (T_2) de 1150 °C e 1100 °C respectivamente, ao ar, com dois tempos finais de patamar (t_2) para cada processo, 5 h e 24 h respectivamente. A taxa de aquecimento foi igual para cada etapa do PS1 e PS2, inicialmente com 10 °C/min e 5 °C/min no final. Na Figura 27 pode se observar uma representação gráfica do perfil temperatura-tempo nos processos de sinterização em duas etapas. Estas variações dos parâmetros de preparação das amostras têm como objetivo obter a máxima quantidade de fase CCTO nas cerâmicas, excluir a fase líquida da microestrutura e promover o crescimento de grão para a obtenção de cerâmicas de CC_xT_yO com excelentes propriedades dielétricas. Com respeito ao processo PS2 ele é conhecido comumente como *two-steps* na literatura [6], [121], [164].

Figura 27. Perfil temperatura-tempo dos processos PS1 e PS2 de sinterização em duas etapas para as cerâmicas de CC_xT_yO



Fonte: [Autor]

A Tabela 5 apresenta a nomenclatura a ser utilizada para fazer referência às cerâmicas de CC_xT_yO associadas com os processos de sinterização PS1 e PS2; dessa forma serão nomeadas a partir de agora.

Tabela 5. Nomenclaturas associadas aos processos de sinterização.

Definição	Nomenclatura
Compostos de CC_xT_yO sinterizadas	$CC_xT_yO - (PS1/PS2)$
Compostos de CC_xT_yO sinterizadas pelo processo PS1	$CC_xT_yO - PS1$
Compostos de CC_xT_yO sinterizadas pelo processo PS2	$CC_xT_yO - PS2$
Compostos de CC_xT_yO com uma composição estequiométrica definida (por exemplo $[2,70 3,25]$) sinterizada por algum dos dois processos.	$CC_xT_yO - X Y_{[2,70 3,25]} PS?$

Fonte: [Autor]

Os parâmetros usados na sinterização das cerâmicas, designados em cada um dos PS (temperatura, taxa e tempo) foram aplicados para que a resultasse em crescimento de grãos e extração de fase líquida. Estes parâmetros foram estipulados com base em trabalhos experimentais prévios [9], [21], nos quais se observou que sob estas condições ocorria a máxima extração da fase líquida gerada durante a sinterização das cerâmicas de CCTO. A aplicação de temperaturas e tempos superiores interferiam negativamente na morfologia dos grãos atingindo quase o ponto de fusão do material, ativando processos químicos que promovem a decomposição da fase CCTO em fases secundárias prejudiciais para o objetivo proposto. Após serem realizados todos os PS, se prosseguiu a realizar as diferentes caracterizações estruturais, microestruturais e dielétricas, que serão definidas a seguir.

4.3 Métodos e técnicas de caracterização

4.3.1 Análise térmica diferencial e termogravimétrica (ATD e ATG)

A análise térmica diferencial (ATD) envolve o estudo do comportamento térmico de sistemas sujeitos a um aquecimento progressivo e controlado, desde temperatura ambiente até elevadas temperaturas. Essas análises são usadas principalmente para determinar as temperaturas das reações químicas, os eventos endo- ou exotérmicos, além de prever a estabilidade térmica em temperaturas de até 1000 °C. Para a realização das análises térmica diferencial (ATD/ATG) foi utilizado o equipamento da marca *Netzsch*, modelo *STA-409*. Para as análises, 15 mg de pó

coprecipitado seco, de cada composto de CC_xT_yO , contidos em cadinho de Al_2O_3 , foram aquecidos desde a temperatura ambiente até 1000 °C sob uma taxa de 10 °C/min, em fluxo de ar.

4.3.2 Análise por dilatometria

Para a análise de dilatometria foi utilizada um corpo de prova a verde de cada composto de CC_xT_yO . Os parâmetros de densificação foram: aquecimento a uma taxa de 10 °C/min, faixa de temperatura variando de 30 °C a 1150 °C e atmosfera de ar. Os resultados obtidos nas análises das curvas de dilatometria auxiliaram na determinação da temperatura de sinterização de cada composto. As medidas foram realizadas em um dilatômetro *Netzsch*, modelo DIL-402PC.

4.3.3 Difração de raios X (DRX)

A aplicação principal da análise por difração de raios X (DRX) é a identificação das fases cristalinas presentes no material. Os planos de difração e suas respectivas distâncias interplanares, bem como a densidade atômica ao longo de cada plano cristalino, são características específicas e únicas de cada substância cristalina, da mesma forma que o padrão de difratometria gerado [165].

Análises de DRX foram realizadas com objetivo de identificar e semiquantificar (SQ) as fases cristalinas presentes nas amostras cristalizadas de CC_xT_yO . Inicialmente, foram analisados os pós cerâmicos de cada composto. Posteriormente, um corpo de prova sinterizado correspondente a cada composição de CC_xT_yO -(PS1/PS2) foi analisado, sendo preciso macerar estes (ensaios destrutivos). Os parâmetros de medição foram os mesmos para os dois casos, para pós e cerâmicas. A caracterização estrutural dos pós e das cerâmicas sinterizadas foi avaliada mediante difratometria de raios-X (DRX) em um difratômetro *Panalytical X'Pert Pro*, utilizando-se a geometria de *Brettano-Bragg*, operado em 40kV/25mA com irradiação de $K\alpha Cu$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) e velocidade do goniômetro de $0,04 \text{ s}^{-1}$. As análises foram feitas em um intervalo de varredura 2θ entre 10° e 90° com passo de 0,02° em modo de varredura contínua e tempo de

integração 0,5 s por passo. Os difratogramas foram analisados utilizando o aplicativo *Panalytical X'pert Pro*. A identificação das fases foi feita por meio de os cartões padrão PDF-2 Release 2003 (*Powder Diffraction File*). A quantidade de fases cristalinas foi calculada, a partir dos padrões de DRX, utilizando o método normalizado baseado no RIR (*Reference Intensity Ratio*). Ajustando o difratograma observado a um perfil, obtendo-se a informação quantitativa de fases através dos fatores de escala para cada fase.

4.3.4 Estudo da densificação das cerâmicas

O conhecimento da densidade teórica (D.T.), geométrica (D.G.) e aparente (D.A.) das cerâmicas de $\text{CC}_x\text{Ti}_y\text{O}$ –(PS1/PS2) permite avaliar a porosidade aberta e porosidade fechada das cerâmicas. Segundo a literatura [152], a D.T. calculada a partir da célula unitária para o CCTO é $5,05\text{g/cm}^3$. No entanto, segundo estudos estruturais em cerâmicas de CCTO por meio de DRX, é sabido que este material pode apresentar outras fases em sua microestrutura [166].

Desta forma, para realizar um cálculo mais aproximado da D.T. do $\text{CC}_x\text{Ti}_y\text{O}$, é preciso observar que a deficiência de cobre (C_x) e titânio (C_y) na estequiometria das cerâmicas pode ou não favorecer a formação de fases secundárias como CuO , TiO_2 e CaTiO_3 [167], alterando a D.T. das cerâmicas. Com base neste possível fato, a Equação (59) propõe o cálculo da D.T baseado na regra das misturas, o que poderá fornecer um resultado mais adequado da D.T. dos compostos em estudo.

$$\begin{aligned} \text{D.T. CaCu}_x\text{Ti}_y\text{O}_{12} = & \\ [(\% \text{SQ fase CCTO})(\text{D.T. CCTO}) + (\% \text{SQ fase CuO})(\text{D.T. CuO}) + & \quad (59) \\ (\% \text{SQ fase TiO}_2)(\text{D.T. TiO}_2) + (\% \text{SQ fase CaTiO}_3)(\text{D.T. CaTiO}_3)] & \end{aligned}$$

Para os corpos de prova a verde, obtidos mediante prensagem uniaxial, foi calculada a densidade geométrica a verde para cada um, que basicamente consiste em calcular a densidade a partir da massa e das dimensões de amostras cilíndricas, conforme Equação (60).

$$D.G. = \frac{m_s}{\pi \left(\frac{\phi}{2}\right)^2 h} \quad (60)$$

Onde D.G. é a densidade geométrica do corpo de prova, m_s é a sua massa seca medida em uma balança analítica ($\Delta m \pm 0,0001 \text{ g}$), $\varnothing$ é o seu diâmetro e h é a sua espessura, estes dois últimos parâmetros foram medidos com paquímetro ($\Delta c \pm 0,002 \text{ cm}$). Os valores de D.G. obtidos para cada cerâmica, a verde ou sinterizada, foram comparados com suas respectivas D.T. mediante o cálculo da densidade relativa (D.R.), que é obtida através da Equação (61). Assim, de forma geral, se espera que o valor de D.R. para cada amostra, esteja entre o 50% e 60% da D.T. do composto.

$$D.R. = \frac{D.G.}{D.T.} \times 100\% \quad (61)$$

As densidades dos corpos sinterizados no PS1 e PS2 foram realizadas por meio do método baseado no princípio de Arquimedes, de acordo com ASTM C20-00 (2015). Este método estabelece que quando um sólido está imerso em um fluido, age sobre ele uma força, denominada empuxo, de direção vertical e sentido de baixo para cima cuja intensidade é igual ao peso do volume de fluido deslocado [168]. Além disso, considerando que se trata de corpos porosos, se estabelece uma expressão para a densidade aparente dos corpos de prova sinterizados, segundo a Equação (62).

$$D.A. = \frac{m_s}{m_u - m_i} \times \rho_l \quad (62)$$

Onde D.A. é a densidade aparente da amostra, m_s a massa seca, m_u a massa úmida, m_i a massa imersa e ρ_l a densidade do líquido (água) a temperatura em que se efetua a medição [168]. Para a determinação da densidade, foram realizadas medidas da massa seca dos corpos de prova sinterizados, e em seguida foram submersas em água destilada durante 24h, a temperatura ambiente, com a finalidade de preencher os poros abertos com água. Posteriormente, as amostras foram retiradas da água e pesadas em estado úmido (retirando primeiro a água superficial em excesso com um pano úmido) e finalmente, foram pesadas em estado de imersão em água. Todas as medidas foram realizadas em uma balança analítica ($\Delta m \pm 0,0001 \text{ g}$). É importante que a densificação das amostras sinterizadas de cada composto gere um valor de D.R. que esteja acima de 90% da sua D.T, para que se possam garantir bons resultados na caracterização dielétrica.

4.3.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Inicialmente, após os pós serem calcinados e macerados, o MEV foi utilizado para observar e avaliar o tamanho das partículas. Depois, a partir das observações nos corpos de prova sinterizados, foi estudada a morfologia e distribuição dos tamanhos dos grãos, além de ser avaliada a formação e evolução das fases presentes, especialmente da fase CuO–TiO₂ nos contornos de grãos das cerâmicas de CC_xTyO–(PS1/PS2).

Micrografias das superfícies dos corpos de prova sinterizados obtidas no PS1 e PS2 (item 3.2), foram obtidas mediante um microscópio eletrônico de varredura modelo *Phenom ProX*, utilizando o detector *backscattering* (BSD), com aumentos de 1.000x, 3.000x e 5.000x. A partir das micrografias, e utilizando um aplicativo de processamento de imagens, se realizou uma contagem de grãos junto com a medição do diâmetro aparente deles para cada amostra. Desta forma, a partir de histogramas de frequência, foram ajustadas curvas do tipo gaussiano para descrever o comportamento da distribuição de tamanho de grãos (DTG), onde o valor máximo correspondeu ao valor médio de tamanho de grão ($\bar{d}$) em cada amostra. Com base nisto, se avaliou para cada composto de CC_xTyO, o crescimento dos grãos, assim como a influência da fase CuO–TiO₂ segregada nos seus contornos.

Microanálises químicas obtidas por meio de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) associada com MEV permitiram identificar e semiquantificar os elementos químicos presentes na superfície de cada amostra [169]. O EDS possibilitou elaborar diagramas comparativos de porcentagem atômica entre todas as composições cerâmicas, e desta forma, avaliar a variação percentual das espécies atômicas Ca²⁺, Cu²⁺, Ti⁴⁺ e O nos compostos de CC_xTyO.

4.3.6 Espectroscopia de impedância (EI)

4.3.6.1 Medidas de constante dielétrica e dissipação

No estudo de materiais dielétricos, a técnica de EI permite a caracterização das suas propriedades elétricas. O modelo a seguir estabelece que quando duas placas metálicas paralelas

se encontram separadas por um material dielétrico e ligadas a um circuito elétrico (tal como foi visto no item 2.5.1), podem ser medidos alguns parâmetros e grandezas dielétricas, como a κ do material. Assim, a partir da Equação (57) anteriormente estabelecida, se deriva uma expressão em termos de κ , conforme Equação (63) [55].

$$\kappa = \frac{C \times l}{\varepsilon_0 \times A} \quad (63)$$

Onde C é a capacitância, ε_0 é a permissividade do vácuo igual a $8,85 \times 10^{-12}$ F/m, A_e é a área dos eletrodos do capacitor, e l é a distância entre as duas placas condutoras. C foi obtido a partir de medições de impedância em função da frequência, e é uma quantidade complexa cujas partes, real e imaginária correspondem diretamente às componentes real (κ') e imaginária (κ'') de κ [47].

O outro parâmetro relacionado às propriedades dielétricas que deve ser determinado é $\tan\delta$. Ele representa (como foi visto no item 2.4.6) a razão entre a energia dissipada e a energia acumulada no dielétrico, que é igual à razão entre as partes imaginária e real da representação complexa da permissividade. Esta relação pode ser expressa em termos de ε de acordo com a Equação (64) [55].

$$\tan\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (64)$$

Para este ensaio se utilizaram os corpos de prova sinterizados que previamente tinham sido analisados por MEV, a geometria de disco das amostras permite que eles possam ter um formato de capacitor de placas planas e paralelas; mesmo assim, foi preciso realizar um adequado polimento planar das faces que garantisse o controle da espessura e paralelismo entre elas. As fases foram revestidas com eletrodos de prata, utilizando tinta prata que foi depositada nas faces planas das amostras, sendo posteriormente levadas ao forno convencional e curadas a 600 °C durante 5 min.

A caracterização foi realizada com um analisador de impedância *Keysight* E4990A, que opera em uma faixa de frequência de 20,0 Hz a 120,0 MHz. O analisador é conectado a um dispositivo/suporte de ensaio dielétrico (porta amostras) *Keysight* 16451B. O suporte 16451B

opera como um capacitor de placa paralela com dois eletrodos planos onde o corpo de prova sinterizado é inserido, ele permite fixar a amostra, sendo possível ajustar a pressão aplicada. A sonda é conectada ao analisador de Impedância permitindo medir a capacitância efetiva (C_p) e o fator de dissipação ($\tan\delta$) de cada amostra de $\text{CC}_x\text{T}_y\text{O}-(\text{PS1/PS2})$. As medidas foram realizadas até um valor máximo de frequência de 5,0 MHz, a temperatura ambiente e ao ar.

4.3.6.2 Medidas de Impedância complexa e dos formalismos complexos

O procedimento geral consiste em aplicar um estímulo elétrico (uma voltagem ou corrente conhecida) aos eletrodos de amostra para analisar a resposta (a corrente ou voltagem resultante). O fluxo de carga através do sistema amostra-eletrodo depende da resistência do eletrodo, da resistência da amostra e das reações eletroquímicas em sua interface. Esse fluxo também pode ser alterado pela presença de segundas fases na microestrutura, bem como por defeitos específicos em todo o material. Das diferentes formas de aplicação desses estímulos elétricos, neste trabalho foi utilizada uma tensão de frequência alternada de baixa intensidade e frequência variável, medindo a amplitude e o deslocamento de fase do sinal coletado em relação ao sinal aplicado naquela frequência. A resposta obtida é dependente da estrutura cristalina do material e de sua microestrutura (contornos de grão, paredes (contornos) de domínio, segundas fases, etc.)

As medidas de espectroscopia de Impedância complexa foram realizadas à temperatura ambiente para os corpos de prova de $\text{CC}_x\text{T}_y\text{O}-(\text{PS1/PS2})$. Para isso foi utilizado um Potenciostato/Galvanostato (*Metrohm Autolab* PGSTAT101), operando em um intervalo de frequência que varia entre 0,01 e $1,0 \times 10^5$ Hz, com uma amplitude de tensão máxima de 0.30 V, acoplado ao dispositivo/suporte (porta amostras) específico para caracterizações dielétricas, fornecido pela *Keysight* (mod.16451B). As medidas foram registradas por meio do aplicativo NOVA 2.1.1, também da *Metrohm Autolab*.

Para a simulação do comportamento elétrico foram utilizados aplicativos que simulam associações de componentes eletrônicos com base nos resultados fornecidos pela análise de espectroscopia de impedância. Com o auxílio do aplicativo NOVA 2.1.1 *Metrohm Autolab Instruments*, o qual permite também analisar, fitar e ajustar as curvas de impedância, foram

construídos circuitos equivalentes que apresentaram comportamento similar aos dados experimentais obtidos.

4.3.6.3 Modelagem de Circuitos Elétricos

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

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

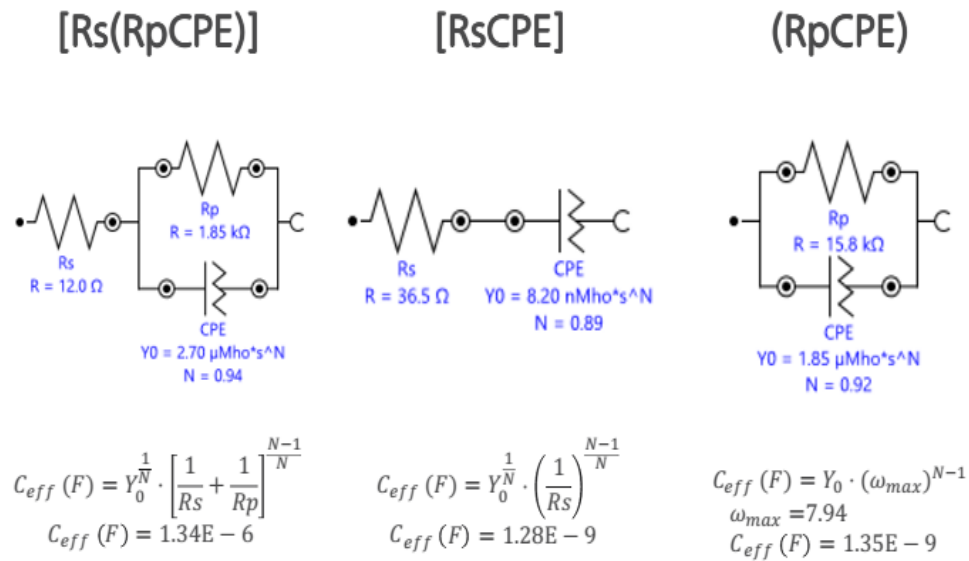
O CPE é utilizado por considerar que os materiais não se comportam como sistemas ideais. Na prática não é observado um comportamento dielétrico ideal, portanto, por meio de uma análise dimensional das unidades de capacitância em admitância, tem-se:

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

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

Em alguns casos, é desejável converter Y_0 em um valor de capacitância, chamada de capacitância efetiva. Essa conversão é realizada através de equações que variam de acordo com o circuito. A Figura 29 mostra alguns exemplos de circuitos com elementos de fase (CPE) e as equações que devem ser utilizadas.

Figura 28. Equações para o cálculo da impedância do elemento de fase (CPE) e análise dimensional das unidades utilizadas.



Fonte: [Manual do aplicativo Nova 2.1.1 (Metrohm®)]

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização dos pós coprecipitados

5.1.1 Análise térmica e termogravimétrica

A Figura 30 apresenta a análise térmica diferencial (ATD) dos pós coprecipitados de $\text{CC}_x\text{T}_y\text{O}$. Os picos endotérmicos na faixa de $\sim 85^\circ\text{C}$ a $\sim 170^\circ\text{C}$ são associados à perda de umidade e decomposição relacionada à desidroxilação de compostos metálicos [170], [171]. As curvas da análise termogravimétrica (ATG) na Figura 31 mostram a perda de peso de 5 a 10% nesta mesma faixa de temperatura, suportado pelas curvas ATD. O pico exotérmico em 260°C pode estar relacionado à perda orgânica residual oriunda do butóxido de titânio, e o pico em 290°C é atribuído à decomposição do NH_4NO_3 [172] formado durante o ajuste do pH no processo de precipitação. Estes dois últimos picos, observados nas curvas de ATD, podem também ser observados nas curvas de ATG, revelando uma perda de massa de cerca de 80% para todos os pós das composições estudadas.

Figura 29. Curvas de análise térmica diferencial (ATD) dos pós coprecipitados de $\text{CC}_x\text{T}_y\text{O}$.

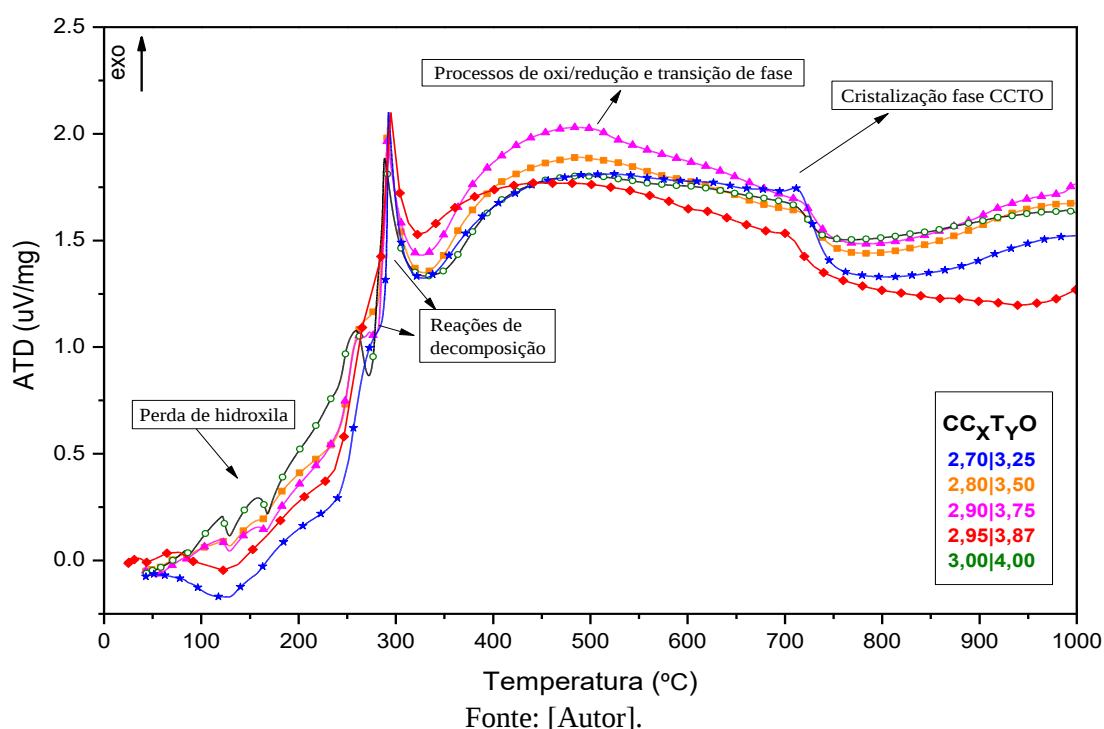
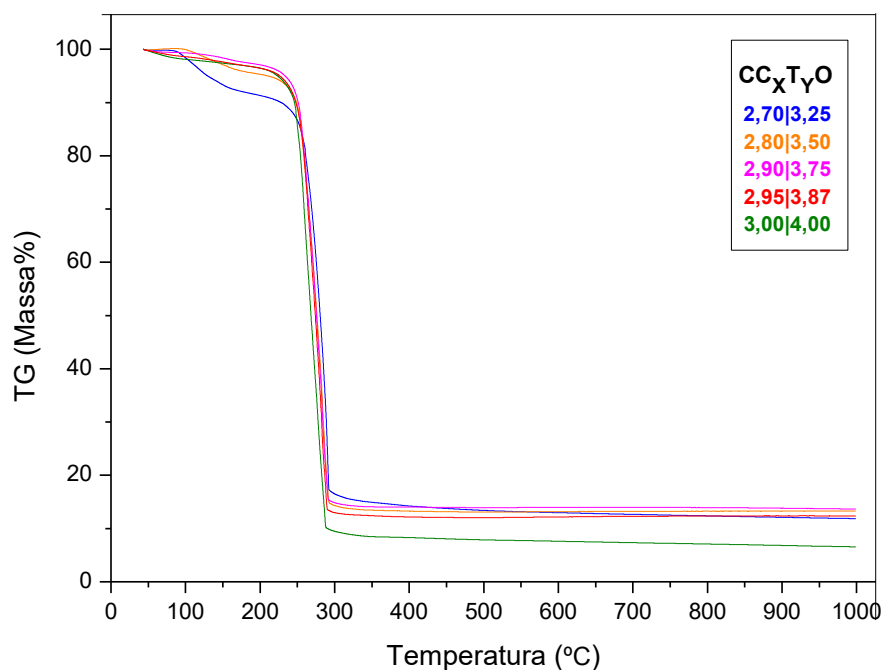


Figura 30. Curvas termogravimétricas (ATG) dos pós coprecipitados de $\text{CC}_x\text{T}_y\text{O}$.



Fonte: [Autor].

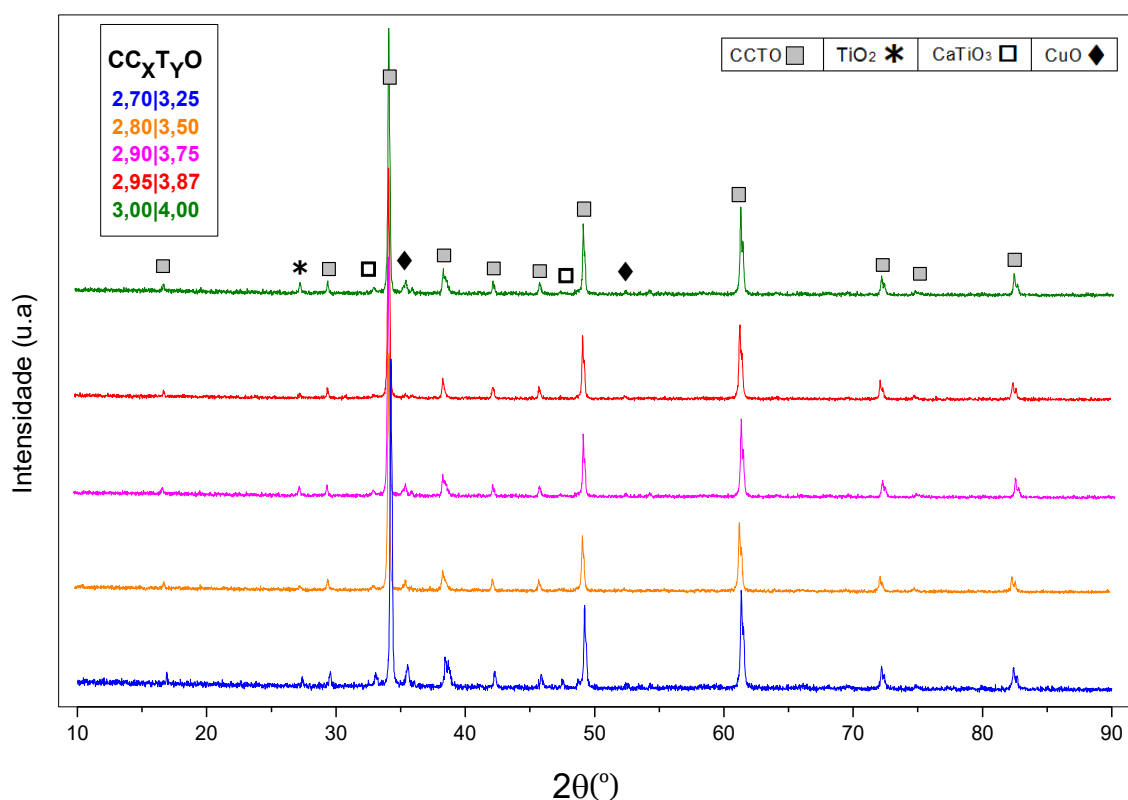
Alguns autores relataram que, entre 380 °C e 650 °C, pode-se observar a consolidação dos óxidos metálicos [173], [174] e a transição de fase do TiO_2 de anatase para rutilo [162], [175], [176]. Um amplo pico exotérmico foi observado nesta faixa de temperatura, nas curvas de DTA, mas, nenhuma mudança significativa foi observada nas curvas ATG. Como observado por Mu e Liu *et al* [17], os picos exotérmicos, verificados entre 680 °C e 750 °C, são atribuídos à formação inicial da fase cristalina de CCTO. Vários autores relataram a formação da fase CCTO acima de 800 °C [22], [177], [178]. Assim, neste trabalho, a temperatura de calcinação foi fixada em 850 °C para garantir que mesmo com possíveis flutuações térmicas do forno, a energia térmica suficiente para garantir a reação e formação dos pós de CCTO seria mantida.

5.2 Caracterização dos pós cerâmicos calcinados

5.2.1 Análise estrutural e semiquantitativa dos pós

As características estruturais dos pós de CC_xT_yO obtidos após a calcinação em três etapas foram avaliadas por difração de raios X (DRX). Na Figura 32 são apresentados os difratogramas de cada composto. Pode se observar que a consolidação da fase CCTO foi evidente (PDF #01-075-2188). Os padrões de DRX também revelaram a presença das fases secundárias tenorita CuO (# 01-0800-0076), rutilo TiO_2 (# 01-073-1765) e titanato de cálcio $CaTiO_3$ (# 01-076-2400). Conforme visto nos difratogramas, pode se verificar a presença majoritária da fase CCTO (PDF #01-075-2188) e discretos traços das fases secundárias. Como esperado, os pós CC_xT_yO geraram uma maior fração volumétrica da fase CCTO, uma vez que a rota de síntese implementada permitiu a cristalização eficiente desta fase. O procedimento metodológico adotado para síntese das amostras permitiu uma melhor mistura e homogeneização dos precursores garantindo a obtenção de uma maior fração da fase CCTO em relação às fases secundárias. Com respeito às fases secundárias, o difratograma do composto $X|Y_{[2,95][3,87]}$ apresenta os picos de menor intensidade destas fases. De fato, de acordo com a proposição inicial, a alteração da quantidade de Cu e Ti promoveu a formação da fase líquida de CuO/ TiO_2 em diferentes quantidades para as composições de CC_xT_yO .

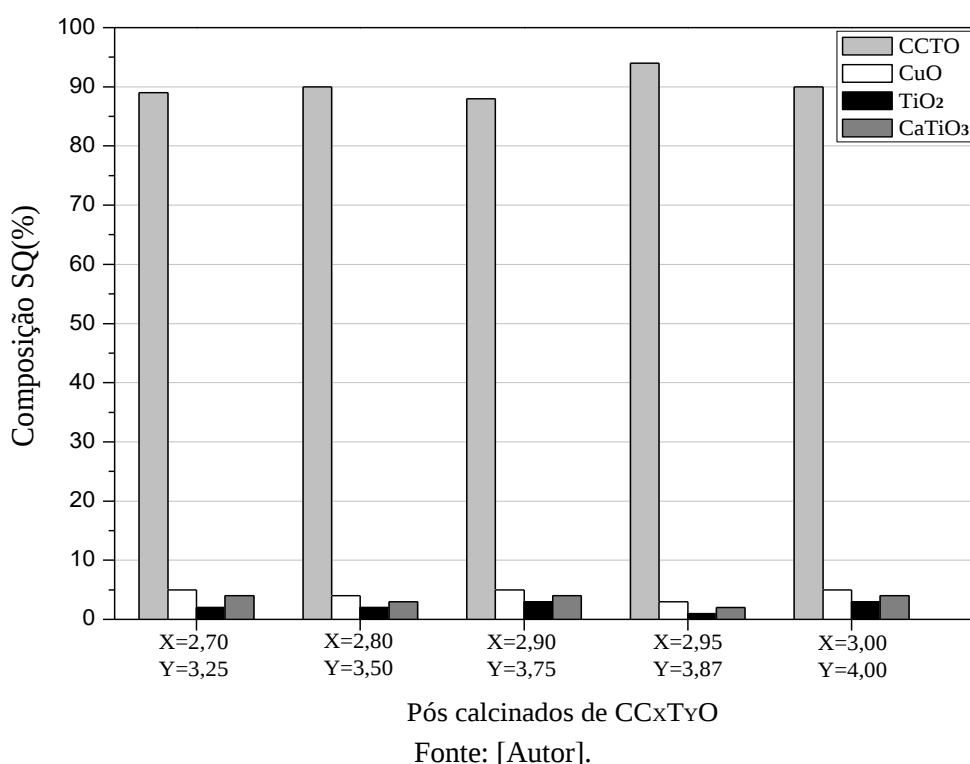
Figura 31. Difratogramas dos pós cerâmicos de CC_xT_yO .



Fonte: [Autor].

Para poder avaliar mais certamente a quantidade e a variação destas fases em cada composto de CC_xT_yO , se elaborou um diagrama de barras ilustrativo desta variação nas cerâmicas, em termos das suas proporções semiquantitativas (SQ), conforme a Figura 33. Os valores de CCTO revelaram altas porcentagens de SQ, especialmente para as cerâmicas $X|Y_{[2,90|3,75]}$ e $X|Y_{[2,95|3,87]}$, atingindo valores significativos de 91% e 93%, respectivamente. A quantidade de TiO_2 é mínima, mantendo-se abaixo de 3% para todas as cerâmicas. O $CaTiO_3$ e CuO são as fases secundárias com maior presença.

Figura 32. Diagrama de SQ das fases presentes nos pós cerâmicos de CC_xT_yO .



5.2.2 Densidade teórica dos pós

O modelo proposto no item 3.3.4 para determinar a D.T dos pós de CC_xT_yO a partir dos resultados de SQ obtidos através da análise de DRX, foi seguido conforme Equação (59), e realizado de acordo com o trabalho descrito em Uribe J.O. *et al* [31]. Tem-se que, para as fases em questão, suas D.T. estão definidas como sendo: $D.T_{CCTO} = 5,05 \text{ g/cm}^3$, $D.T_{CuO} = 6,31 \text{ g/cm}^3$, $D.T_{TiO_2} = 4,23 \text{ g/cm}^3$ e $D.T_{CaTiO_3} = 3,98 \text{ g/cm}^3$ [152], [179]. Os dados e resultados são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Densidade teórica aproximada (D.T.) dos pós de CC_xT_yO , calculados a partir dos resultados de SQ.

CC_xT_yO	Porcentagem de densidade teórica das fases				~ D.T. [g/cm ³]
	CCTO	CuO	TiO ₂	CaTiO ₃	
X Y _[2,70 3,25]	(89%)*(5,05)	(5%)*(6,31)	(2%)*(4,23)	(4%)*(3,98)	5,05
X Y _[2,80 3,50]	(90%)*(5,05)	(4%)*(6,31)	(2%)*(4,23)	(3%)*(3,98)	5,04
X Y _[2,90 3,75]	(88%)*(5,05)	(5%)*(6,31)	(3%)*(4,23)	(4%)*(3,98)	5,06
X Y _[2,95 3,87]	(94%)*(5,05)	(3%)*(6,31)	(1%)*(4,23)	(2%)*(3,98)	5,06
X Y _[3,00 4,00]	(90%)*(5,05)	(5%)*(6,31)	(3%)*(4,23)	(4%)*(3,98)	5,05

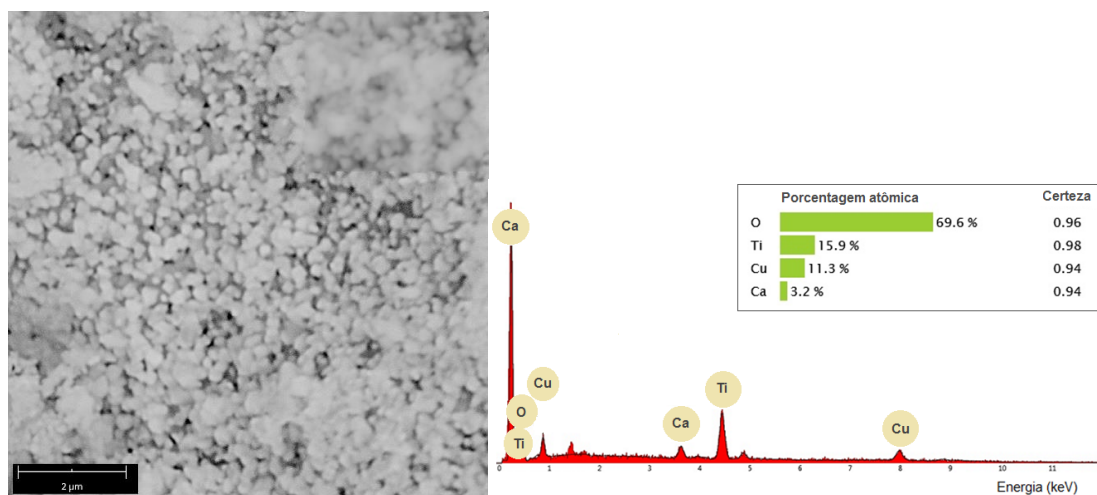
Fonte: [Autor].

Pode se destacar, segundo a tabela, que a D.T dos pós produzidos está muito próximo ao valor teórico do CCTO cristalino reportado na literatura (5,05 g/cm³) [152]; fato favorecido pelas quantidades reduzidas das fases secundárias presentes neles segundo as análises de SQ por DRX.

5.2.3 Morfologia dos pós calcinados

O MEV foi utilizada para observar e verificar o tamanho das partículas dos pós com respeito às condições de calcinação e maceração, conforme Figura 34, onde pode ser visto o aspecto morfológico das partículas dentro de um aglomerado; esta figura está associada à composição X|Y_[3,00|4,00]. O processo total deixou um pó de cor marrom-alaranjado com partículas de tamanho nanométrico da ordem de 250nm a 350 nm de diâmetro. Os resultados indicam que os pós de CC_xT_yO processados nas temperaturas de 350 °C, 720 °C e 850 °C apresentam uma boa homogeneidade e tamanho reduzido de partículas, associado a uma composição maioritariamente constituída de fase CCTO, segundo o espectro de EDS. Como esperado, os pós de CC_xT_yO geraram uma maior fração volumétrica da fase CCTO para cada uma das variações estequiométricas, uma vez que a rota de síntese implementada permitiu uma maior consolidação desta fase, onde as pré-condições de calcinação e maceração do material amorfo permitiram uma melhor mistura e favorecendo a cristalização da fase CCTO. Este fato é relevante para a qualidade dos pós obtidos para a fabricação e sinterização de cerâmicas para diferentes condições de temperatura na produção de cerâmicas dielétricas.

Figura 33. Análise de MEV-EDS dos pós calcinados de $CC_xT_yO-X|Y_{[3,00|4,00]}$. A) aspecto morfológico das partículas (aglomerado). B) Espectro de EDS característico desta região.



Fonte: [Autor].

5.2.4 Densidade geométrica a verde das cerâmicas

A Tabela 7 apresenta os valores de densidade dos corpos de prova de CC_xT_yO a verde pelo método geométrico (D.G.) e sua respectiva densidade relativa D.R. (D.G/D.T.). Pode-se perceber, os valores das densidades compreendidas entre 2,60 e 2,75 g/cm³, que corresponde a valores compreendidos entre 51,7 e 54,0% da densidade teórica (5,05 g/cm³) [152].

Tabela 7. Densidade geométrica (D.G.) e relativa (D.R.) a verde dos corpos de CC_xT_yO -(PS1/PS2).

	CC_xT_yO	m_s [g]	$\varnothing$ [cm]	h [cm]	D.G. [g/cm ³]	D.R. (%)
PS1	X Y _[2,70 3,25]	0,4505	1,204	0,150	2,65±0,05	52,24
	X Y _[2,80 3,50]	0,4502	1,204	0,148	2,68±0,04	53,08
	X Y _[2,90 3,75]	0,4524	1,204	0,148	2,69±0,05	53,34
	X Y _[2,95 3,87]	0,4522	1,203	0,150	2,65±0,05	52,52
	X Y _[3,00 4,00]	0,4512	1,202	0,152	2,62±0,04	51,80
PS2	X Y _[2,70 3,25]	0,4525	1,205	0,145	2,73 ±0,05	52,61
	X Y _[2,80 3,50]	0,4495	1,205	0,154	2,65 ±0,04	51,70
	X Y _[2,90 3,75]	0,4532	1,206	0,154	2,68 ±0,04	52,10
	X Y _[2,95 3,87]	0,4505	1,204	0,150	2,65±0,05	52,14
	X Y _[3,00 4,00]	0,4524	1,204	0,148	2,69±0,05	53,50

Fonte: [Autor].

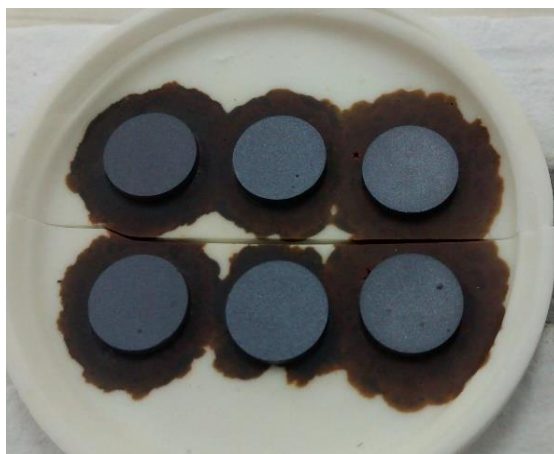
5.3 Caracterização das cerâmicas sinterizadas

5.3.1 Processo de sinterização

A Figura 35 apresenta uma ilustração sobre a aparência das cerâmicas de $\text{CC}_x\text{T}_y\text{O}$ –(PS1/PS2) após tratamento térmico. É facilmente observável as regiões manchadas em torno dos corpos de prova, as quais estariam associadas à extração ou difusão da fase líquida para o exterior segundo o tratamento térmico sugerido na metodologia. Tanto as cerâmicas de $\text{CC}_x\text{T}_y\text{O}$ –PS1 como as de $\text{CC}_x\text{T}_y\text{O}$ –PS2 mostraram uma marcada exclusão da fase líquida.

Desde a teoria, as variações nos parâmetros de síntese e sinterização sugeridos no início, poderiam favorecer a obtenção da máxima quantidade de fase CCTO nas cerâmicas e o crescimento de grão promovido a obtenção de excelentes propriedades dielétricas, e outras hipótese citadas, as quais só serão confirmados pelas análises de caracterização pertinentes que mais na frente serão argumentadas.

Figura 34. Ilustração de corpos depois de terminado o processo de sinterização em duas etapas, PS1 (superior), PS2 (inferior).



Fonte: [Autor].

5.3.2 Densidade aparente (método de Arquimedes) das cerâmicas

Os resultados de densidade aparente (D.A.), utilizando o método de Arquimedes, para as cerâmicas de CC_xT_yO –(PS1/PS2) foram confirmados, sendo obtidos a partir destes, os resultados respectivos de D.R. Os dados das medições são apresentados na Tabela 8, e os cálculos foram realizados segundo a argumentação teórica do método.

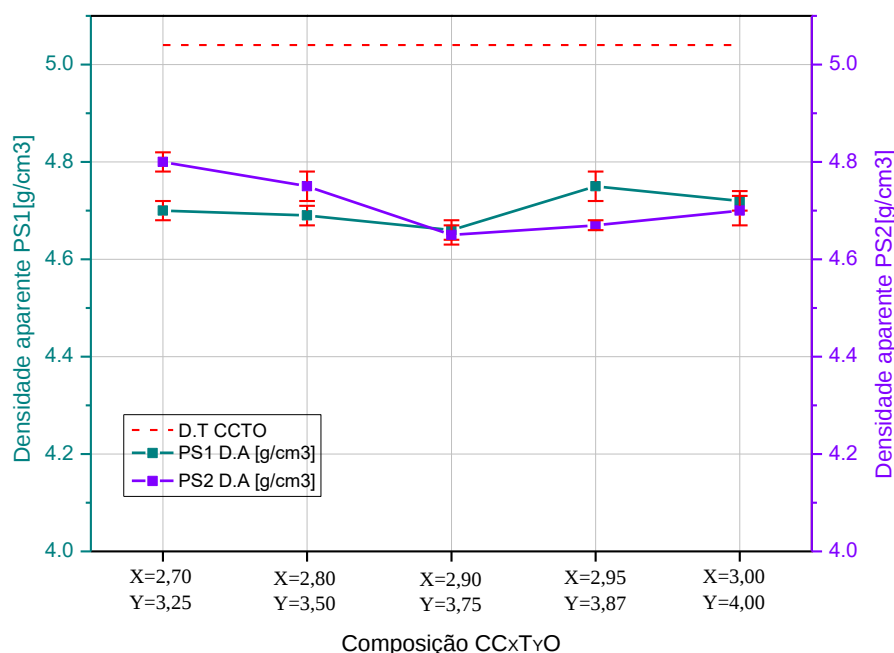
Tabela 8. Densidade aparente (D.A.) e relativa (D.R.) dos corpos de CC_xT_yO –(PS1/PS2).

CC_xT_yO		m_s [g]	m_u [g]	m_i [g]	ρ [g/cm ³]	D.A. [g/cm ³]	D.R. [%]
PS1	X Y _[2,70 3,25]	0,4523	0,3844	0,0956	0,998468	4,70 ±0,02	93,06
	X Y _[2,80 3,50]	0,4479	0,4480	0,3528	0,998544	4,68 ±0,02	93,03
	X Y _[2,90 3,75]	0,4456	0,4493	0,3508	0,998487	4,66 ±0,02	92,09
	X Y _[2,95 3,87]	0,4495	0,4494	0,3557	0,998506	4,75 ±0,03	93,87
	X Y _[3,00 4,00]	0,4495	0,4494	0,3557	0,998487	4,72 ±0,02	93,46
PS2	X Y _[2,70 3,25]	0,4504	0,4503	0,3569	0,998487	4,80 ±0,02	95,04
	X Y _[2,80 3,50]	0,4519	0,4500	0,3544	0,998468	4,75 ±0,03	94,24
	X Y _[2,90 3,75]	0,4504	0,4503	0,3569	0,998501	4,65 ±0,02	94,01
	X Y _[2,95 3,87]	0,4479	0,448	0,3528	0,998479	4,67 ±0,01	92,92
	X Y _[3,00 4,00]	0,4495	0,4494	0,3557	0,998457	4,70 ±0,03	93,07

Fonte: [Autor].

O processo de sinterização por PS1 permitiu a obtenção de cerâmicas de CC_xT_yO com D.R. em uma média de ~93%, enquanto que pelo processo PS2 se obtiveram cerâmicas de CC_xT_yO com uma média de D.R de ~ 94%; a cerâmica X|Y_[2,70|3,25]PS2 apresentou o valor mais alto de D.R. Segundo os resultados de D.A. obtidos para PS1 e PS2, os valores estão próximos do valor teórico reportado na literatura, de 5,05 g/cm³ [152]. Poderia se concluir que a D.A. dos dois processos PS1 e PS2 deixaram resultados quase análogos, conforme Figura 36.

Figura 35. Comparação da D.A das cerâmicas de CC_xT_yO –PS1 e CC_xT_yO –PS2.



Fonte: [Autor].

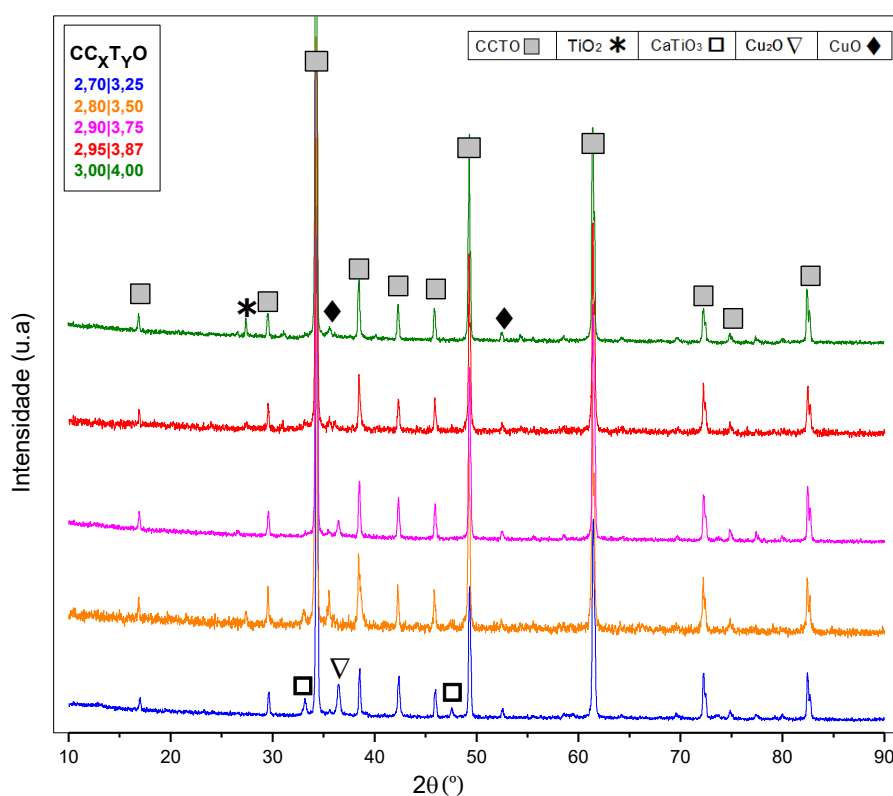
Apesar de ser desconsiderada a porosidade aberta na medição da densidade por empuxo, se entende que a contribuição dessa porosidade nas cerâmicas de CC_xT_yO –(PS1/PS2) é baixa. Uma maior segregação de fase líquida dentro da matriz cerâmica das amostras com menor conteúdo de Cu e Ti poderia explicar esses valores maiores de D.A observados. Se poderia sugerir que devido à fase CuO apresentar a D.T. mais alta entre todas as fases ($D.T._{CuO} = 6,31g/cm^3$), ela consegue afetar mais significativamente os parâmetros envolvidos na sinterização e densificação dos compostos, e poderia explicar esses valores maiores de D.A observados.

5.3.3 Caracterização estrutural das cerâmicas de CC_xT_yO –(PS1/PS2)

Os corpos de prova de CC_xT_yO –PS1 foram analisadas por DRX para determinar suas características estruturais finais. Os espectros de DRX são ilustrados na Figura 37. As cartas padrão com que foram identificadas estas fases estão de acordo com as mesmas apresentadas na análise dos pós cerâmicos.

A formação das fases secundárias CuO , TiO_2 e CaTiO_3 em cerâmicas CCTO são relatadas na literatura, sendo geralmente atribuídas à decomposição da fase CCTO [122], e também é consistente com os resultados estruturais relatados para cerâmica CCTO com modificações não estequiométricas [58], [113], [167], [179]. De fato, de acordo com a proposição inicial, a alteração estequiométrica das espécies Cu^{2+} e Ti^{4+} promoveu a formação da fase líquida CuO/TiO_2 em diferentes teores para as composições de $\text{CC}_x\text{T}_y\text{O}$. A diminuição da estequiometria das espécies Cu^{2+} e Ti^{4+} não alterou a posição dos picos, mas influenciou na intensidade destes.

Figura 36. Difratogramas das cerâmicas de $\text{CC}_x\text{T}_y\text{O}$ -PS1.



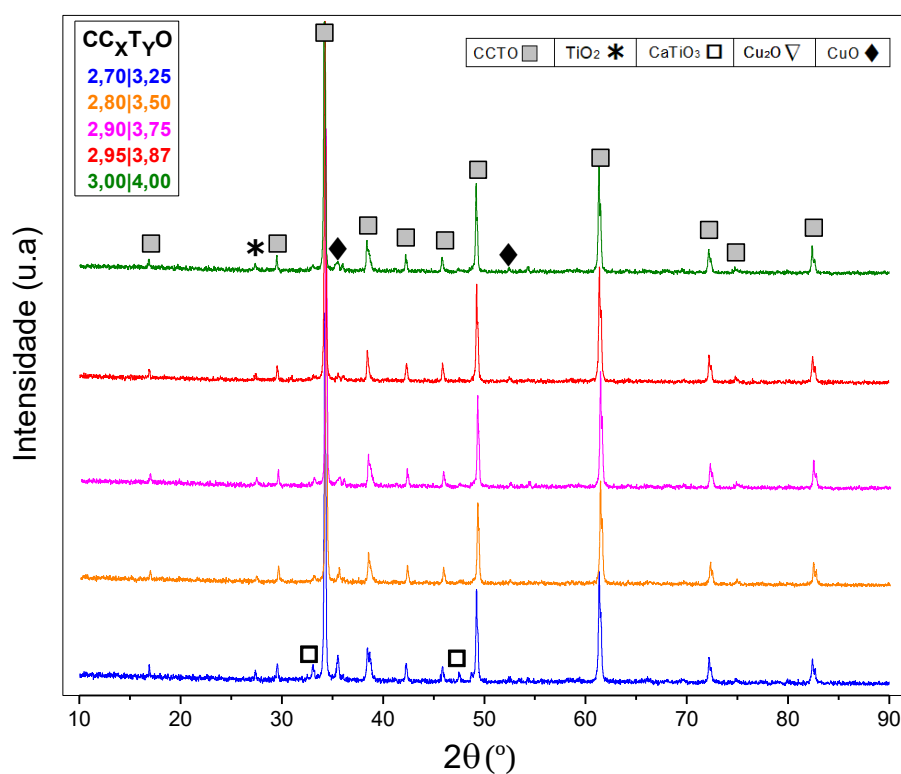
Fonte: [Autor].

A presença da fase de cuprita Cu_2O (#01-0800-0076) foi encontrado nas cerâmicas $\text{X|Y}_{[2,70|3,25]}\text{PS1}$ e $\text{X|Y}_{[2,90|3,75]}\text{PS1}$, o qual já havia sido observado em trabalhos anteriores para cerâmicas sinterizadas a 1050°C por 2 h [9], [21]. Se definiu que esse pico se encontra associado à instabilidade do CuO , que é cineticamente reduzido a Cu_2O no ar em altas temperaturas [9], [118], [180], [181]. Considerando o fato de que as cerâmicas $\text{X|Y}_{[2,70|3,25]}\text{PS1}$ e $\text{X|Y}_{[2,90|3,75]}\text{PS1}$ são deficientes em espécies Cu^{2+} e Ti^{4+} , seria improvável que ocorra uma fase Cu_2O derivada da transição da fase esparsa de CuO [182], [183]. Isso sugere que o Cu_2O pode

ser gerado em decorrência da decomposição da fase CCTO em altas temperaturas de sinterização, que pode ser parcialmente decomposta em TiO_2 , CuO e Cu_2O durante a fase de sinterização ou resfriamento [118], [180], [182].

A Figura 38 evidencia os padrões de DRX para os compostos de $\text{CC}_x\text{T}_y\text{O}$ -PS2. Todas as amostras apresentam uma boa consolidação da fase CCTO. Na medida em que as proporções estequiométricas de Cu^{2+} e Ti^{4+} diminuem, evidencia-se um aumento na intensidade dos picos das fases secundárias CuO e TiO_2 , sendo este um comportamento análogo ao que foi obtido no PS1. No geral, de acordo com os padrões, a quantidade de fases secundárias foram consideravelmente reduzidas em comparação com as amostras obtidas no PS1.

Figura 37. Difratogramas das cerâmicas de $\text{CC}_x\text{T}_y\text{O}$ -PS2.



Fonte: [Autor].

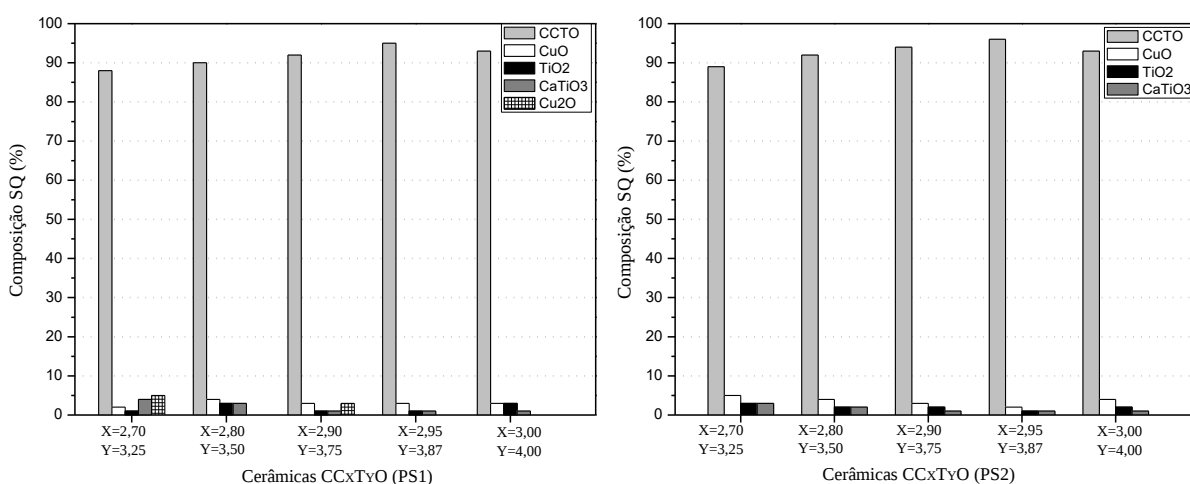
5.3.3.1 Análise semiquantitativa nas cerâmicas

Um gráfico de barras SQ permite a observação detalhada da diferença percentual na fração volumétrica das fases contidas em cada estequiometria. A Figura 39 mostra o percentual semiquantitativo (SQ) das fases cristalinas presentes nas cerâmicas de $\text{CC}_x\text{T}_y\text{O}$ -(PS1/PS2).

Primeiramente, é observado, que a variação da fase CCTO para as estequiometrias estudadas se mantem entre 90% e 96% sendo a cerâmica $X|Y_{[2,95|3,87]}$ correspondente aos dois processos PS1 e PS2 ($X|Y_{[2,95|3,87]}$ (PS1/PS2)), a que apresenta os valores mais altos de SQ; a cerâmica $X|Y_{[2,70|3,25]}$ (PS1/PS2) apresenta os menores teores de fase CCTO; os teores de CuO variaram entre 1% – 5% para todas as amostras.

A fase CaTiO_3 , após CuO, é a fase secundária com maior presença (cerca de 5%), e está presente em maior intensidade nos padrões de DRX das cerâmicas com deficiência estequiométrica de espécies Cu^{2+} e Ti^{4+} , registrando picos de intensidade significativos, indicando que para estas cerâmicas possivelmente não há uma boa reabsorção do Cu^{2+} para ser introduzido na fase CaTiO_3 . Rajabtabar-Darvishi *et al.* [184] relataram resultados de análise de DRX mostrando que pequenas quantidades de CaTiO_3 podem existir em cerâmicas CCTO devido à decomposição da fase CCTO em altas temperaturas. Segundo estes resultados, a composição química da fase TiO_2 não é significativamente variável, aliás ela foi consideravelmente reduzida na microestrutura em comparação com trabalhos anteriores.

Figura 38. Diagramas de SQ das fases presentes nas cerâmicas de $\text{CC}_x\text{T}_y\text{O}$ –(PS1/PS2)



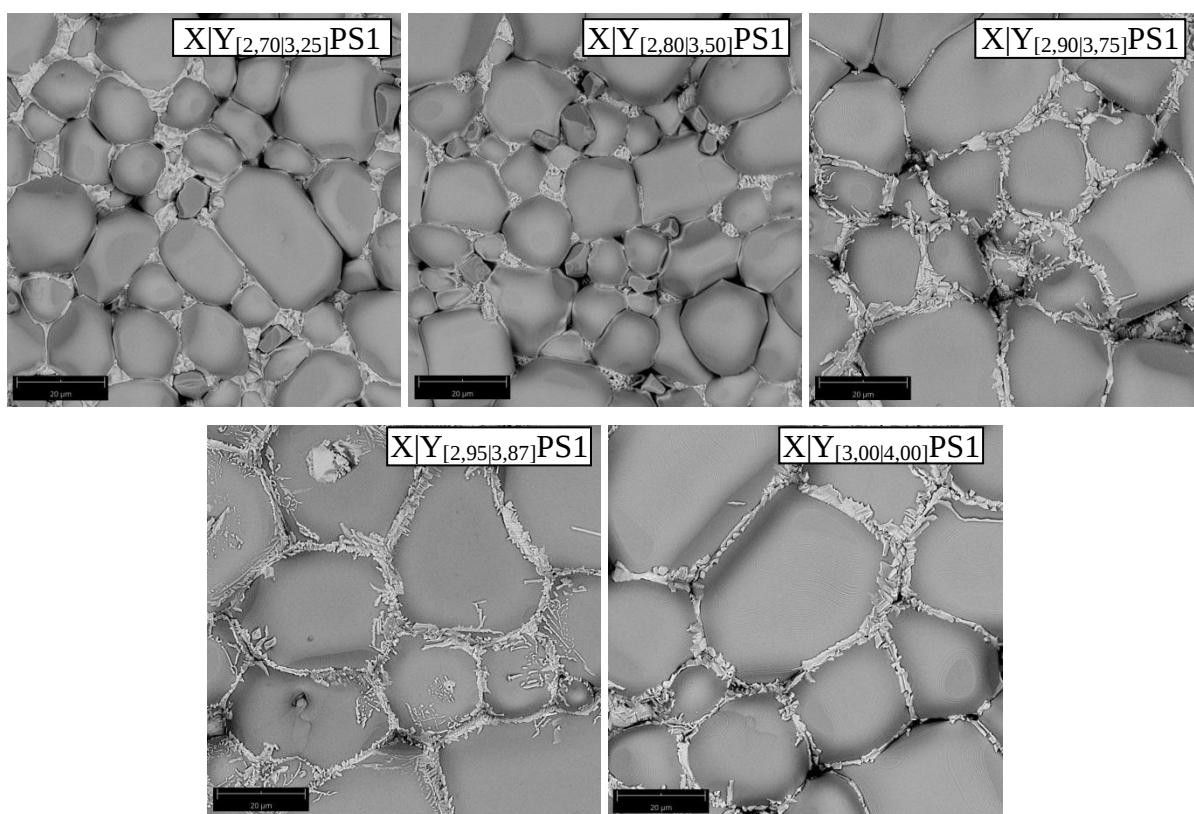
Fonte: [Autor].

5.3.4 Microestrutura e morfologia das cerâmicas

Na Figura 40 são apresentadas as micrografias das cerâmicas de $\text{CC}_x\text{T}_y\text{O}$ –PS1 obtidas por MEV. Pode-se observar uma presença majoritária de grãos associados à fase CCTO (segundo análises posteriores por EDS), esta morfologia de grãos é marcadamente equiaxial. A formação

da fase CuO nos contornos dos grãos do CCTO também foi observada, especialmente nos compostos com menor conteúdo estequiométrico de espécies Cu^{2+} e Ti^{4+} , esta segregação das fases ricas em Cu é responsável pelo crescimento anômalo dos grãos no processo de sinterização, e este evento tem sido comumente relatado na literatura [74], [97], [133], [184], [185]. As microestruturas das cerâmicas $\text{X|Y}_{[2,95|3,87]}\text{PS1}$ e $\text{X|Y}_{[3,00|4,00]}\text{PS1}$ apresentaram um crescimento de grãos maior e mais homogêneo em comparação com as outras cerâmicas. Por outro lado, as cerâmicas $\text{X|Y}_{[2,70|3,25]}\text{PS1}$ e $\text{X|Y}_{[2,80|3,50]}\text{PS1}$ apresentam uma tendência de distribuição granulométrico bimodal, observando-se uma pequena presença de fases secundárias na região dos contornos de grão.

Figura 39. Micrografias das cerâmicas de $\text{CC}_x\text{T}_y\text{O-PS1}$.

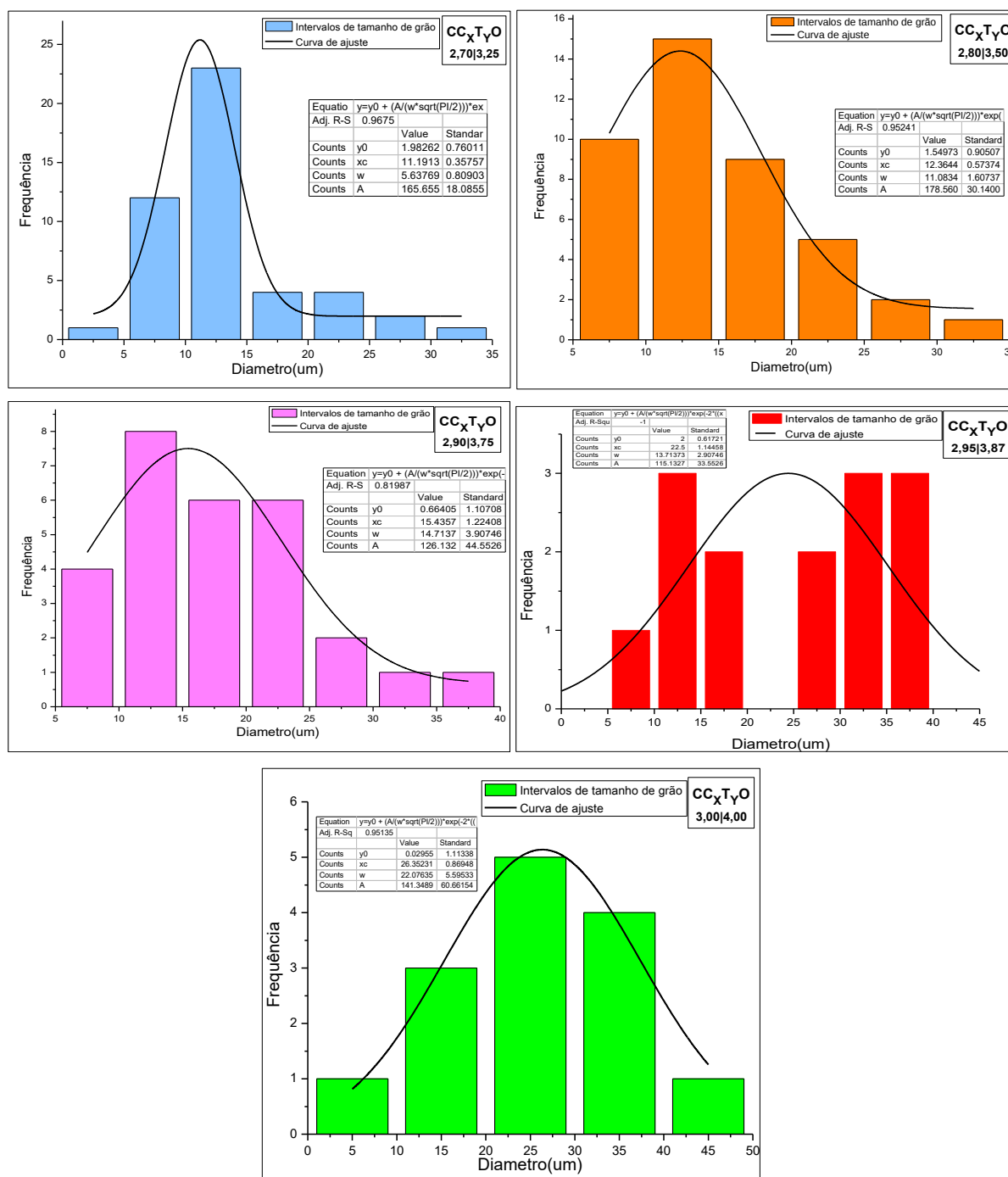


Fonte: [Autor].

Também, mediante um histograma foram ajustadas curvas de tipo gaussiano para descrever o comportamento da distribuição de tamanhos de grãos (DTG) e para determinar os valores de tamanho médio de grãos ($\bar{d}$) para cada amostra. A Figura 41 ilustra os histogramas de DTG de CCTO obtidos mediante a contagem dos grãos realizada na micrografia das cerâmicas de $\text{CC}_x\text{T}_y\text{O-PS1}$. Os histogramas dos compostos com menos conteúdo estequiométrico de Cu^{2+} e Ti^{4+} , apresentam DTG largas. Por outro lado, os histogramas dos compostos com conteúdo

estequiométrico de Cu^{2+} e Ti^{4+} próximo da estequiometria padrão, apresentam uma tendência de DTG mais estreita.

Figura 40. Gráfico de DTG das cerâmicas de $\text{CC}_x\text{T}_y\text{O}$ –PS1.

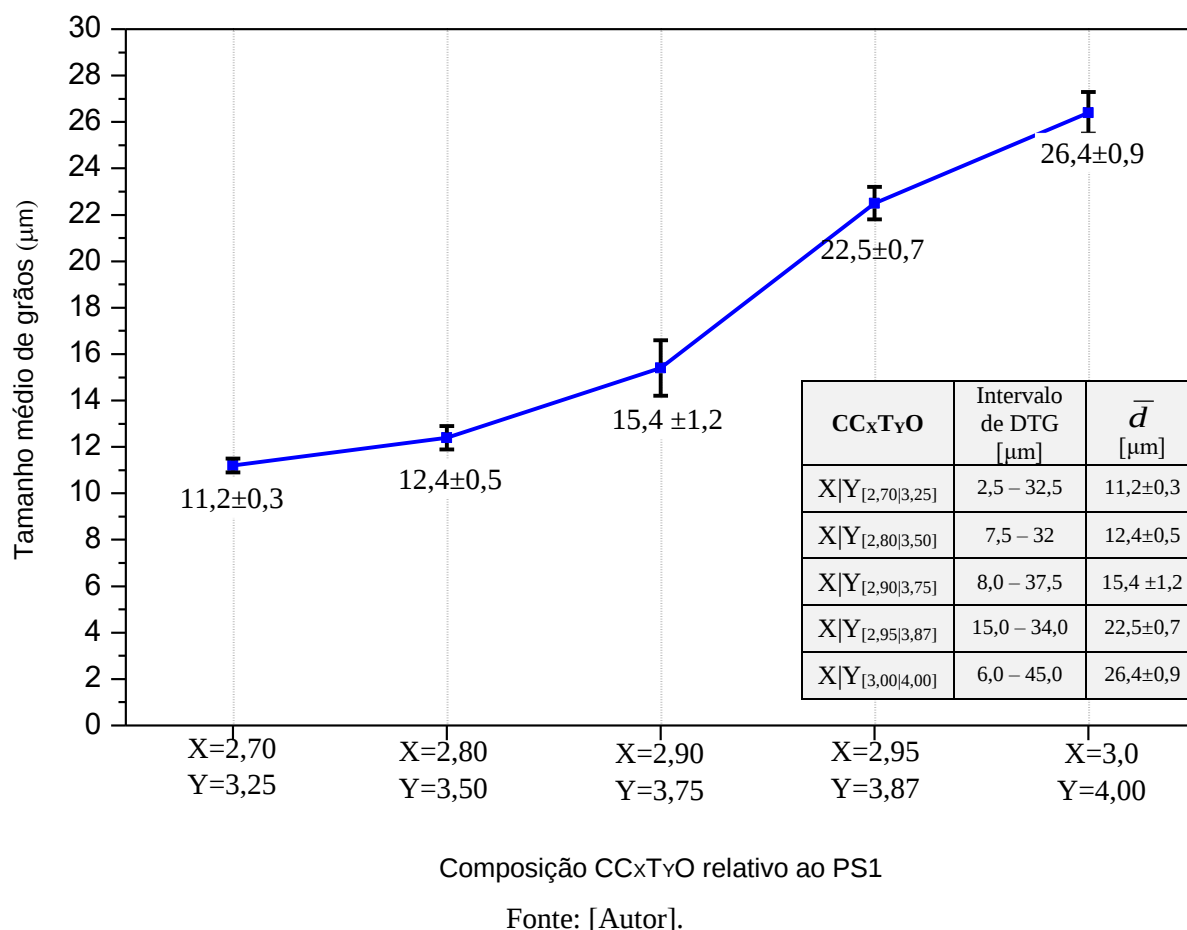


Fonte: [Autor].

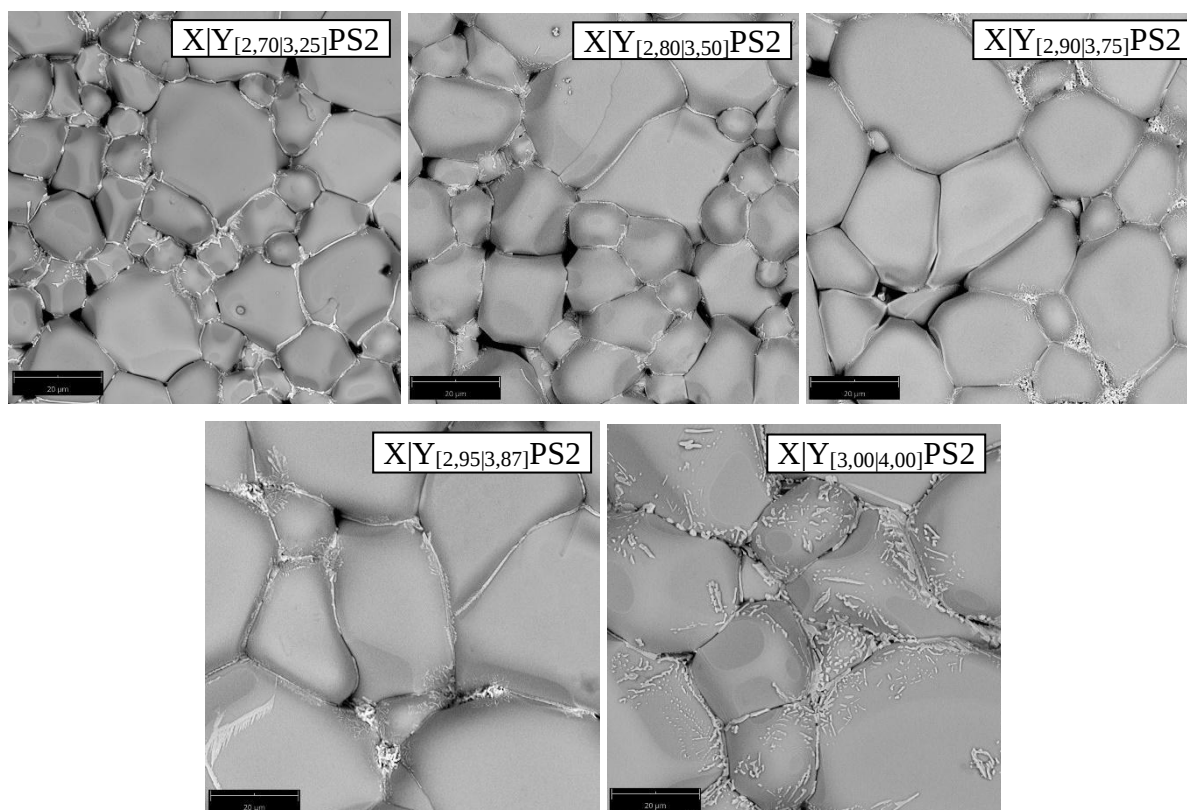
A Figura 42 apresenta a relação entre DTG e $\bar{d}$ em função da composição de $\text{CC}_x\text{T}_y\text{O}$. Os compostos com pouca deficiência estequiométrica apresentaram intervalos de DTG mais

estreitos, enquanto que os compostos com maiores conteúdos de fase líquida gerada, apresentaram uma DTG mais ampla. A tabela apresenta os valores de DTG e $\bar{d}$ para cada uma das amostras.

Figura 41. Valores de DTG e $\bar{d}$ correspondentes a CC_xT_yO –PS1.

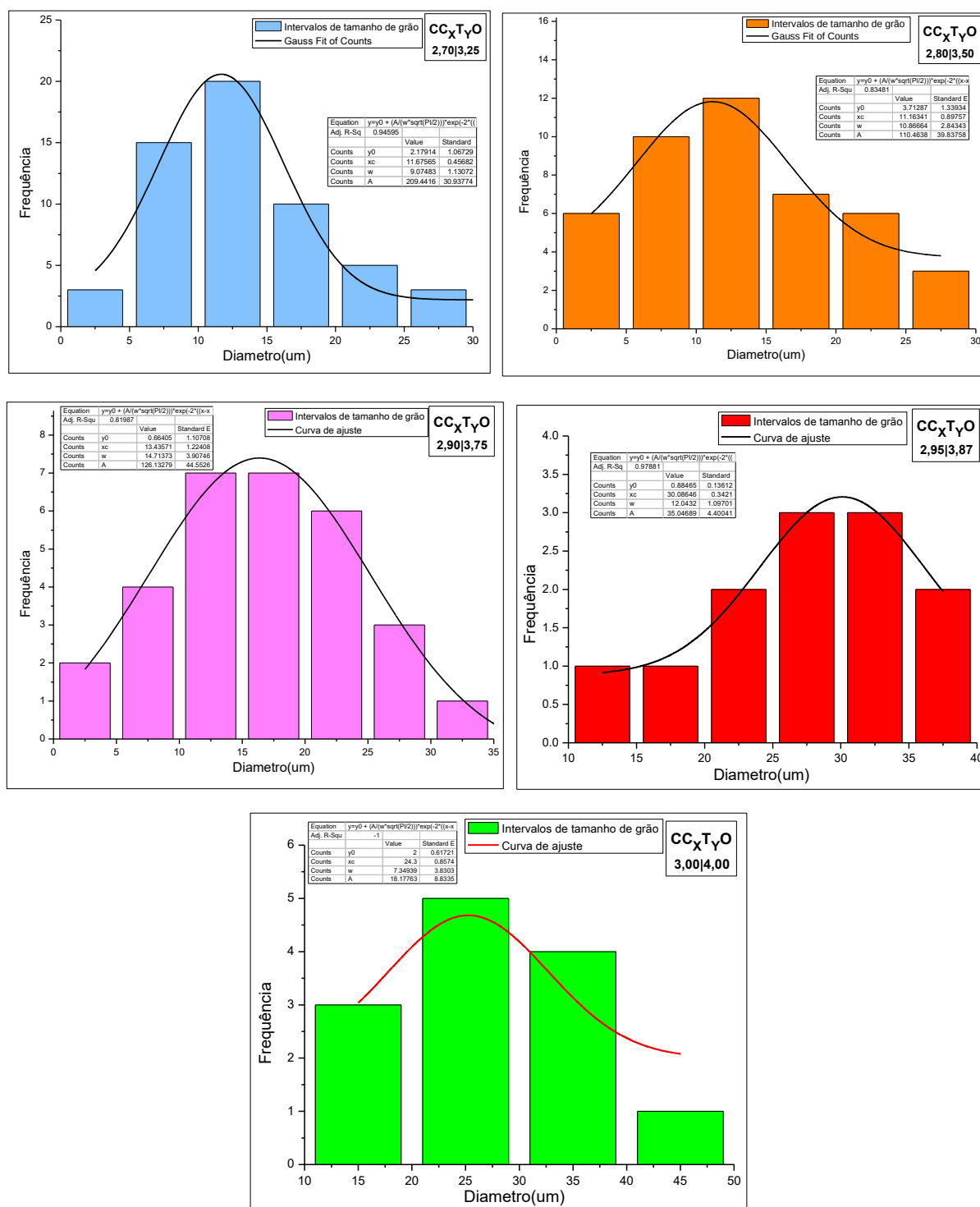


A Figura 43 apresenta as micrografias obtidas mediante MEV para as cerâmicas de CC_xT_yO –PS2. Pode-se observar a presença maioritária de grãos de CCTO, com uma exclusão de fase secundária bem relevante, inclusive um pouco maior ao resultado obtido pelo PS1, tal como já tinha sido verificado nas análises quantitativas de DRX. Nos compostos com menor conteúdo estequiométrico de espécies Cu^{2+} e Ti^{4+} se gerou maior quantidade de fase CuO e TiO_2 , suscitando um DTG amplo, com tamanho de grão bimodal, mostrando uma pequena tendência de segregação nos contornos de grãos.

Figura 42. Micrografias das cerâmicas de CC_xT_yO-PS2 .

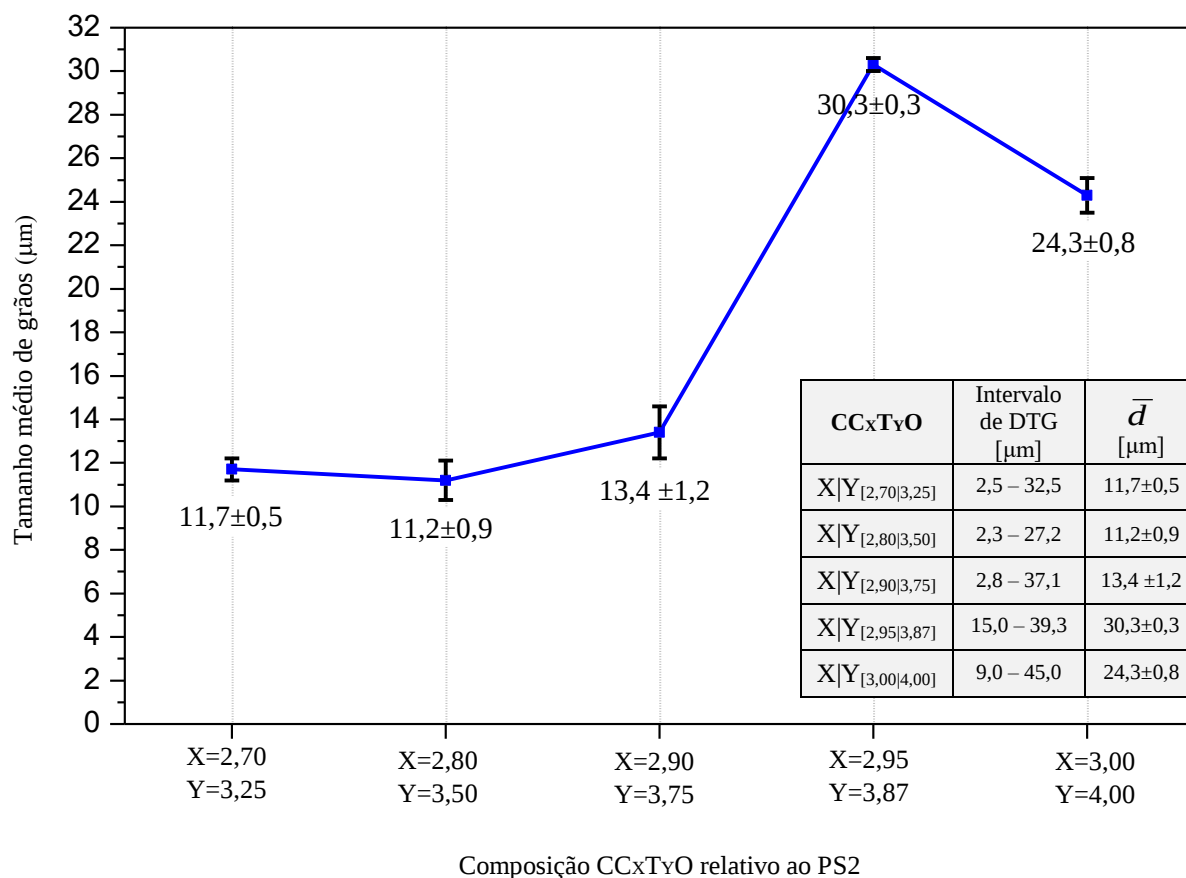
Fonte: [Autor].

As microestruturas das cerâmicas $X|Y_{[2,95|3,87]}PS2$ e $X|Y_{[3,00|4,00]}PS2$ apresentaram um crescimento de grãos maior e mais homogêneo em comparação com as outras cerâmicas, tal como aconteceu no PS1, porém, apenas alguns traços de fases secundária aparecem dispersos por toda a matriz desses compostos, fato que já tinha sido constatado na análise SQ de DRX. O resultado obtido mostrou que a metodologia de preparação é adequada para minimizar a presença de fase líquida mediante a migração desta fase para o exterior da cerâmica. Para associar todos esses parâmetros, foi realizado um histograma de contagem de grão versus tamanho de grãos, para descrever o comportamento do DTG e determinar o $\bar{d}$ para cada amostra, conforme Figura 44.

Figura 43. Gráfico de DTG das cerâmicas de CC_xTi_yO -PS2.

Fonte: [Autor].

A relação entre DTG e $\bar{d}$ em função da composição de CC_xTi_yO é apresentada na Figura 45. Os compostos com conteúdo estequiométrico de Cu^{2+} e Ti^{4+} próximo da estequiometria padrão, apresentam valores de DTG mais estreitos e valores de $\bar{d}$ maiores.

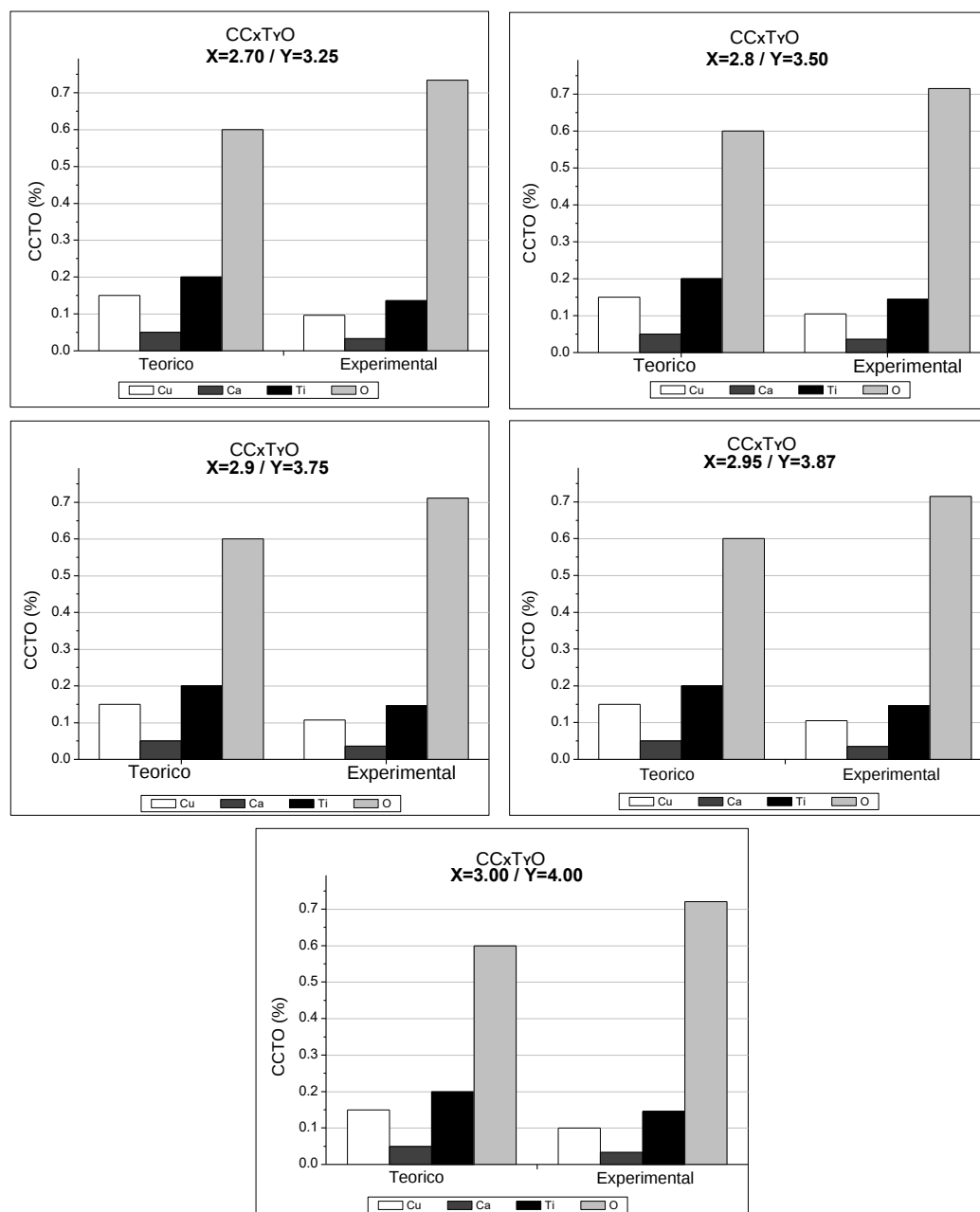
Figura 44. Valores de DTG e $\bar{d}$ correspondentes a CC_xT_yO -PS2.

Fonte: [Autor].

5.3.4.1 Análise química de fases por EDS para as cerâmicas de CC_xT_yO -PS1.

Uma estimativa da composição química das cerâmicas sinterizadas de CC_xT_yO foram feitas usando espectrometria dispersiva de energia (EDS), e a composição química das fases presentes foi confirmada. A estequiometria das amostras de CC_xT_yO -PS1 versus composição química das fases CCTO é apresentada na Figura 46, para os compostos obtidos pela rota PS1. Observa-se a proporção química dos elementos constituintes da fase CCTO (Ca, Cu, Ti, O), apresentando pequenas variações para cada estequiometria entre as cerâmicas, fato relatado em outros estudos estequiométricos, onde a proporção Cu^{2+}/Ti^{4+} na fase CCTO mudou durante a fase de sinterização [7]. Com relação aos outros elementos, a relação 1:3:4 entre os cátions foi praticamente respeitada, indicando que não houve variação estequiométrica expressiva na fase do CCTO.

Figura 45. Composição química (EDS) da fase CCTO para as cerâmicas de CC_xT_yO -PS1.

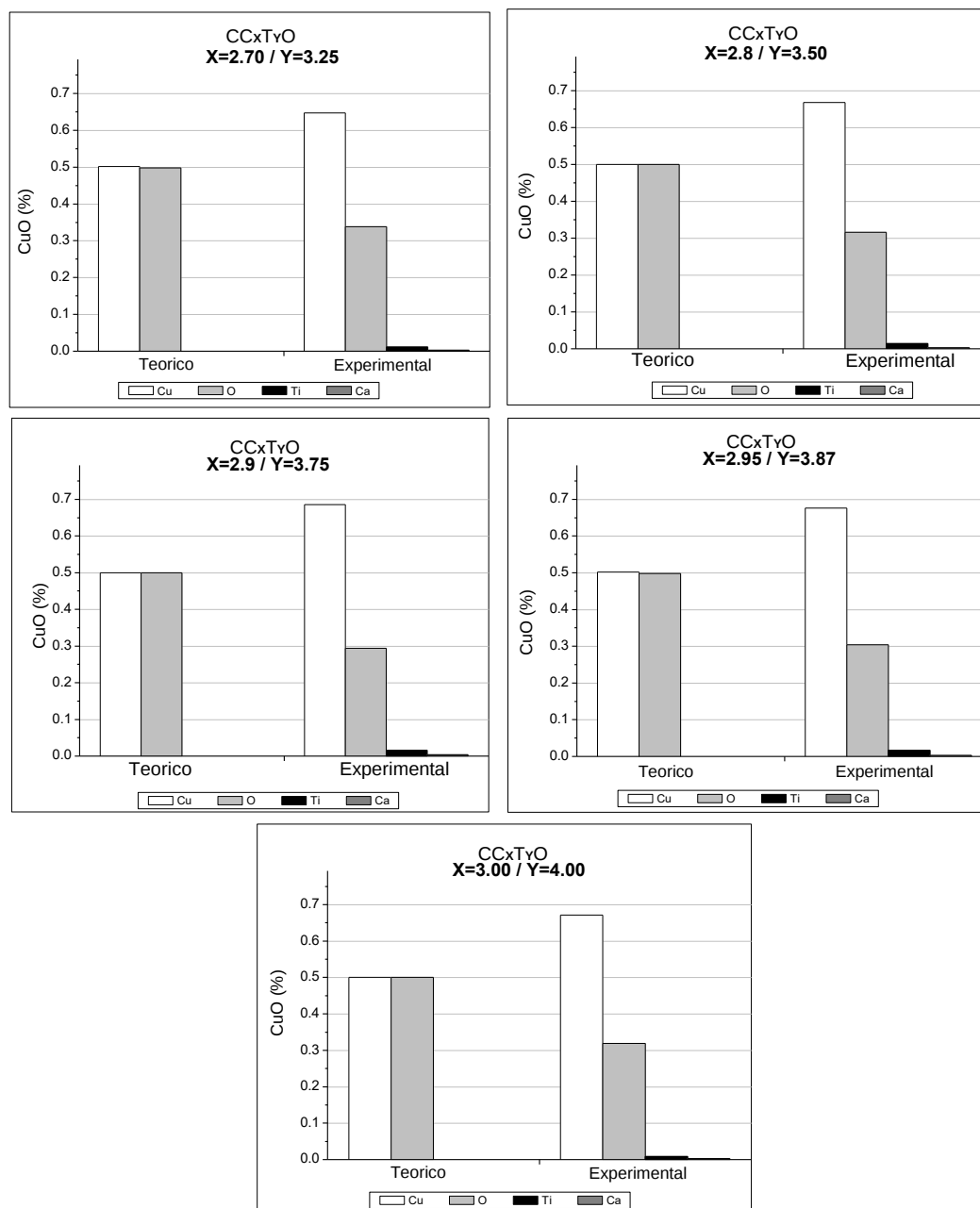


Fonte: [Autor].

A Figura 46 apresenta a composição química da fase CuO relativa a cada composto de CC_xT_yO -PS1 obtida através dos espectros de EDS. Os resultados indicam que os contornos de grãos apresentam composições de Cu entre 30 – 34%. Em contraste, as composições de grãos e contorno entre diferentes amostras foram quase os mesmos. Fang *et al.* [65] confirmaram mediante análise EDS que os contornos de grãos são ricos em Cu, bem como grãos de CCTO deficientes em Cu [100]. Mei *et al.* [186] utilizando a técnica EDS compararam a composição

química dos grãos de CCTO e a composição nas fronteiras de contato e em locais diferentes dentro dos grãos para diferentes amostras com variação estequiométrica.

Figura 46. Composição química da fase (EDS) CuO para as cerâmicas de CC_xTyO -PS1.

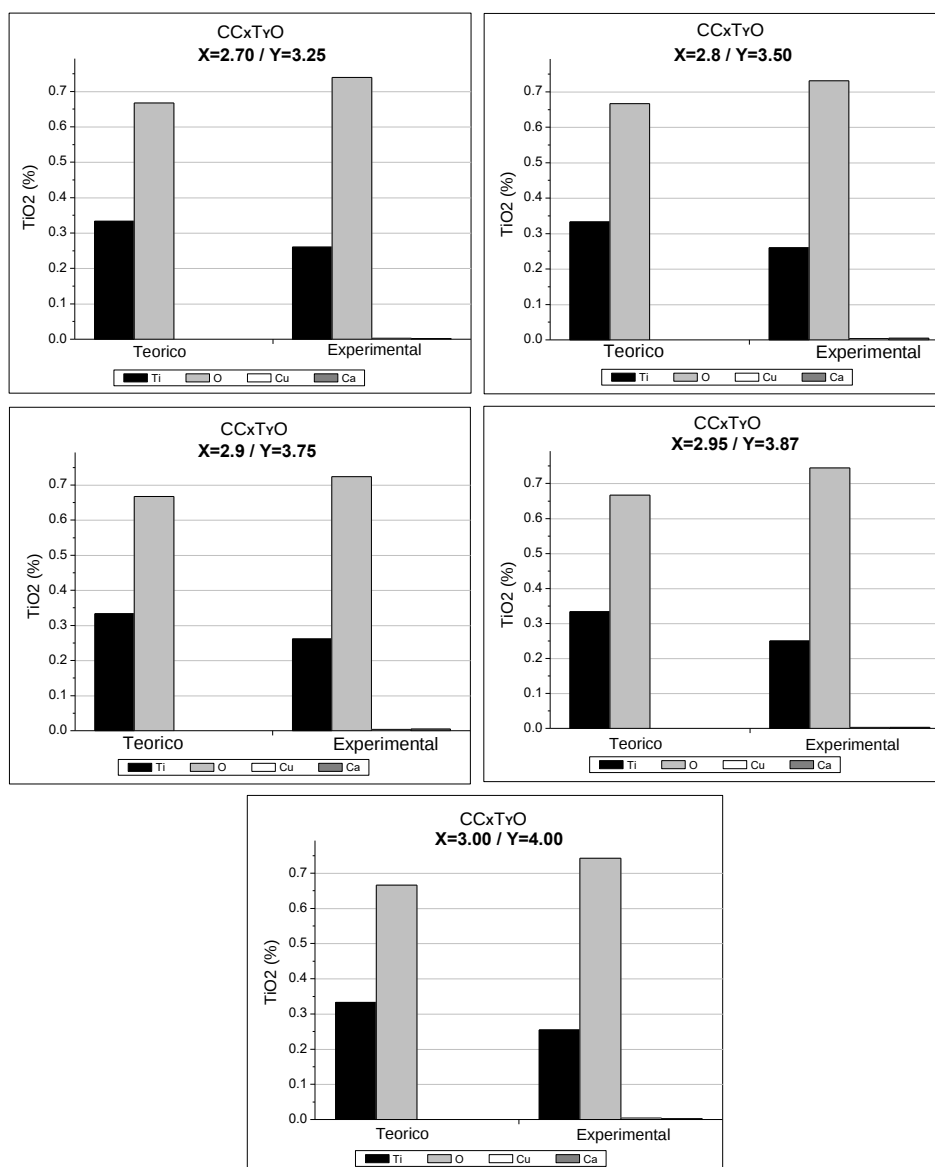


Fonte: [Autor].

A Figura 47 apresenta a composição química da fase TiO_2 relativa a cada composto de CC_xTyO -PS1 obtida através dos espectros de EDS. Observa-se a variação percentual em cada

composto dos elementos químicos constituintes desta fase (Titânio e Oxigênio), também foram encontrados traços de cálcio e cobre.

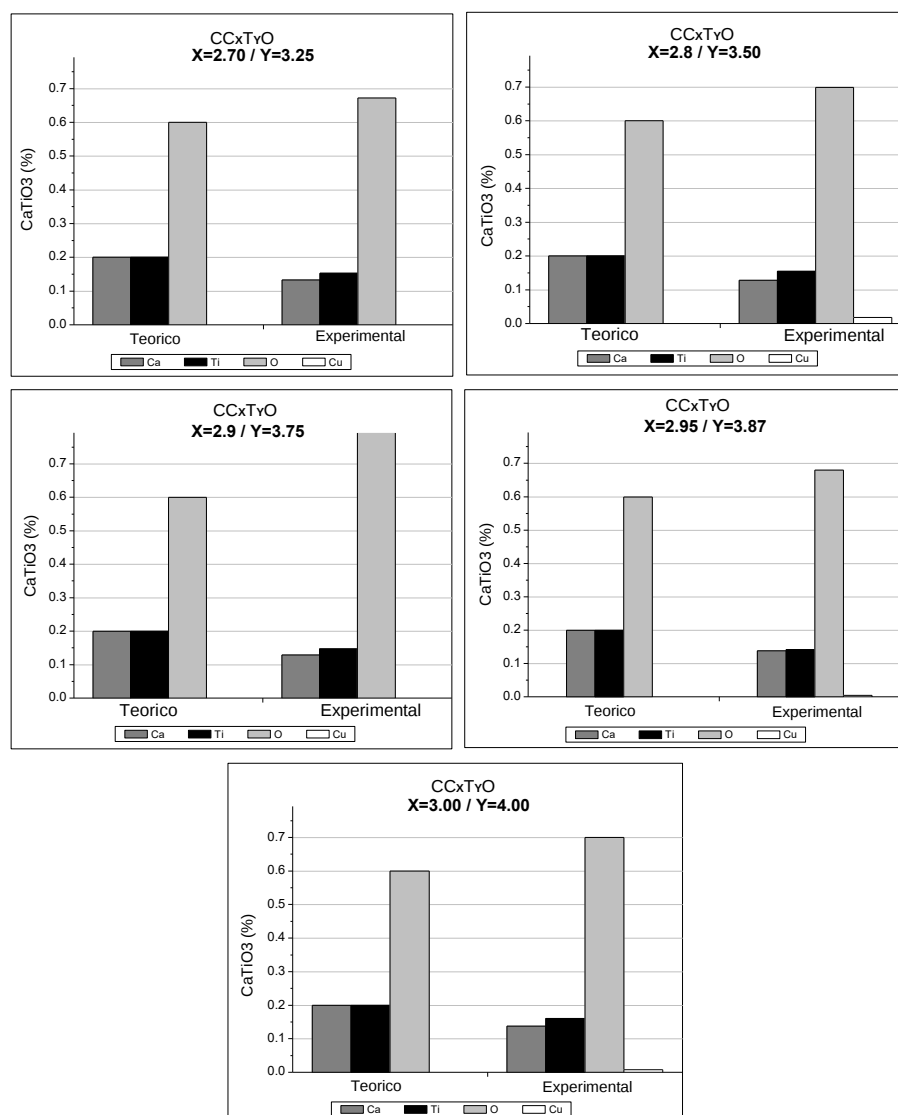
Figura 47. Composição química (EDS) da fase TiO_2 para as cerâmicas de $\text{CC}_x\text{Ti}_y\text{O}$ –PS1.



Fonte: [Autor].

A análise por EDS da fase CaTiO_3 para os compostos de $\text{CC}_x\text{Ti}_y\text{O}$ –PS1, conforme Figura 48, revelou na sua composição química, um comportamento relativamente variável. Os espectros obtidos confirmaram a presença dos elementos constituintes (cálcio, titânio e oxigênio) e alguns traços de cobre.

Figura 48. Composição química (EDS) da fase CaTiO_3 para as cerâmicas de CC_xTyO –PS1.



Fonte: [Autor].

A análise EDS revelou diferenças em relação aos valores estequiométricos da composição química esperada, provavelmente porque elementos leves como o oxigênio não são medidos com precisão por meio desta técnica. Os raios X emitidos por elementos de baixo número atômico ($Z < 10$) consistem em bandas na região de baixa energia onde as perdas por absorção na amostra são grandes [61,62]. Assim, os raios X de baixa energia produzidos por átomos de carbono, nitrogênio e oxigênio geram taxas de contagem muito mais baixas, dificultando a detecção desses átomos e gerando medições imprecisas [62,63].

Precisa-se ter em conta, que a presença de fase rica em Cu na região de contorno de grão auxilia no processo de crescimento de grãos de CCTO, como já foi citado; motivo pelo qual uma

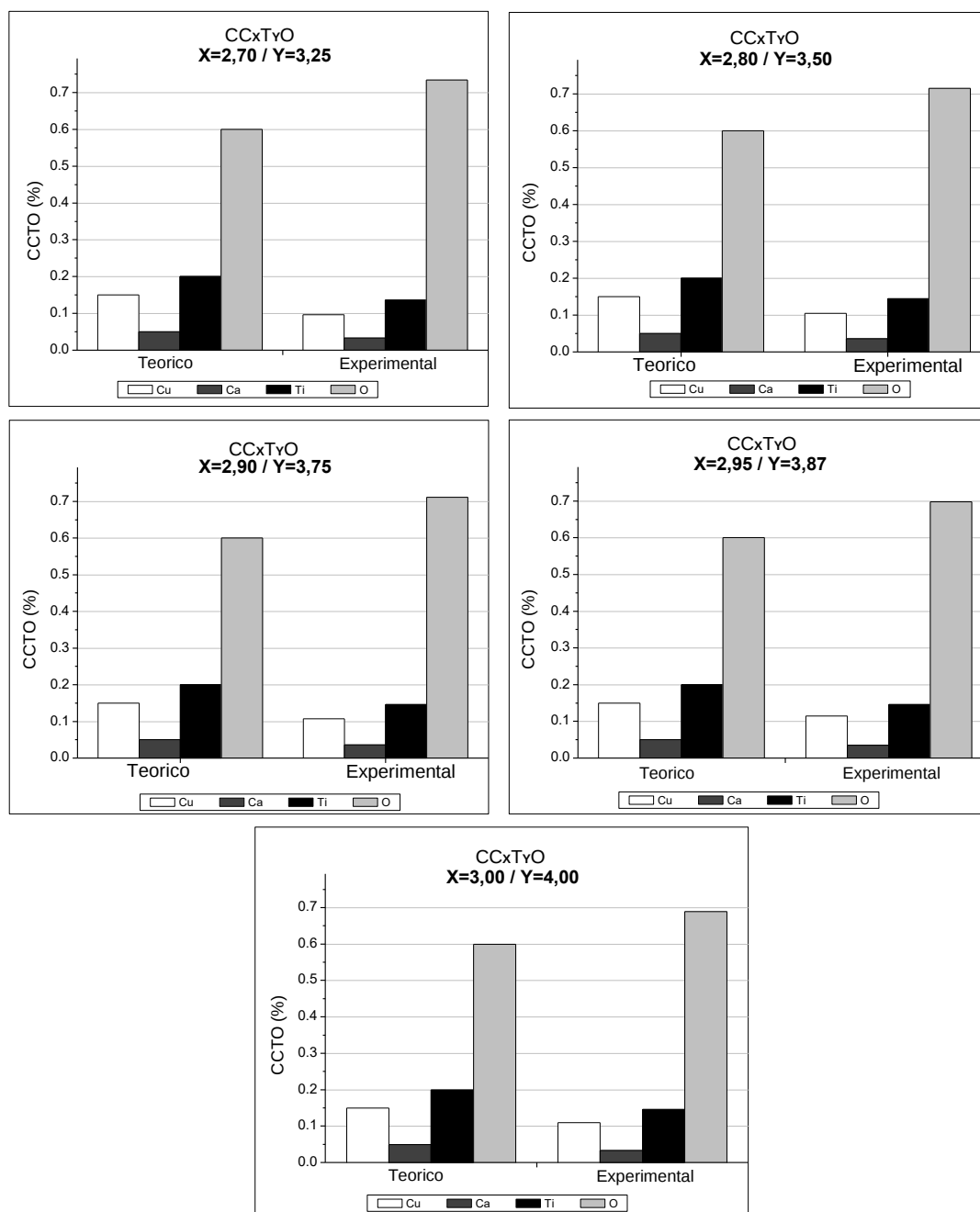
segregação excessiva de fase líquida no contorno dos grãos pode possibilitar um crescimento anômalo dos grãos durante o processo de sinterização [74], [97], [133], [152], [184], [187]. Este parâmetro, segundo estudos em cerâmicas não estequiométricas, não é favorável para a melhora das propriedades dielétricas. De acordo com alguns estudos [108], [118], acima de 1000 °C, o Cu^{2+} no CCTO passa por um processo de redução e pode ser cristalizado na região de contorno de grão formando o CuO e consequentemente, deixando uma segunda fase, que promove o crescimento anômalo dos grãos e gera vacâncias de oxigênio, influenciando nas propriedades dielétricas do material [65], [140]. Outra hipótese para o surgimento de fases ricas em Cu e Ti seria um desvio de estequiometria ainda durante a síntese dos pós. A grande vantagem do método desenvolvido é que permitiu, a partir de cerâmicas não-estequiometrias com baixos teores de CuO e TiO_2 como matéria prima, a redução de fase líquida formada no processo de sinterização; parâmetro que mitigou o crescimento anômalo dos grãos, favorecendo a homogeneidade microestrutural com distribuições de tamanho de grão estreita. Além disso, a cinética envolvida no processo de sinterização, graças a alta homogeneidade química dos pós favoreceu a consolidação da matriz cerâmica mediante redução da porosidade presente entre nos grãos, obtendo-se alta densificação dos corpos.

5.3.4.2 *Análise química de fases por EDS para as cerâmicas de $\text{CC}_x\text{T}_y\text{O}$ –PS2.*

A técnica EDS permitiu confirmar a composição química de cada uma das fases presentes nas microestruturas dos compostos de $\text{CC}_x\text{T}_y\text{O}$ obtidas pela rota PS2. Os dados dos espectros encontrados pela técnica foram organizados mediante gráficos de composição estequiométrica de $\text{CC}_x\text{T}_y\text{O}$ versus composição química da fase, tal como se realizou para o processo PS2–TS.

A Figura 50 apresenta a composição química da fase CCTO em cada uma das estequiometrias de $\text{CC}_x\text{T}_y\text{O}$ –PS2, segundo os espectros de EDS. As análises apresentam diferenças com respeito aos valores teóricos de composição química esperada, em especial para elementos leves como o oxigênio, pois este não é medido com exatidão através deste tipo de técnica, e tende a gerar desvios nas medidas fornecidas pelo equipamento. O conteúdo percentual da fase CCTO obtida no processo de sinterização, está por cima do nível da referência teórica, mas há uma redução percentual da fase notável na medida que a estequiometria das amostras se aproxima à padrão, ficando de vez mais próxima à estequiometria teórica referenciada.

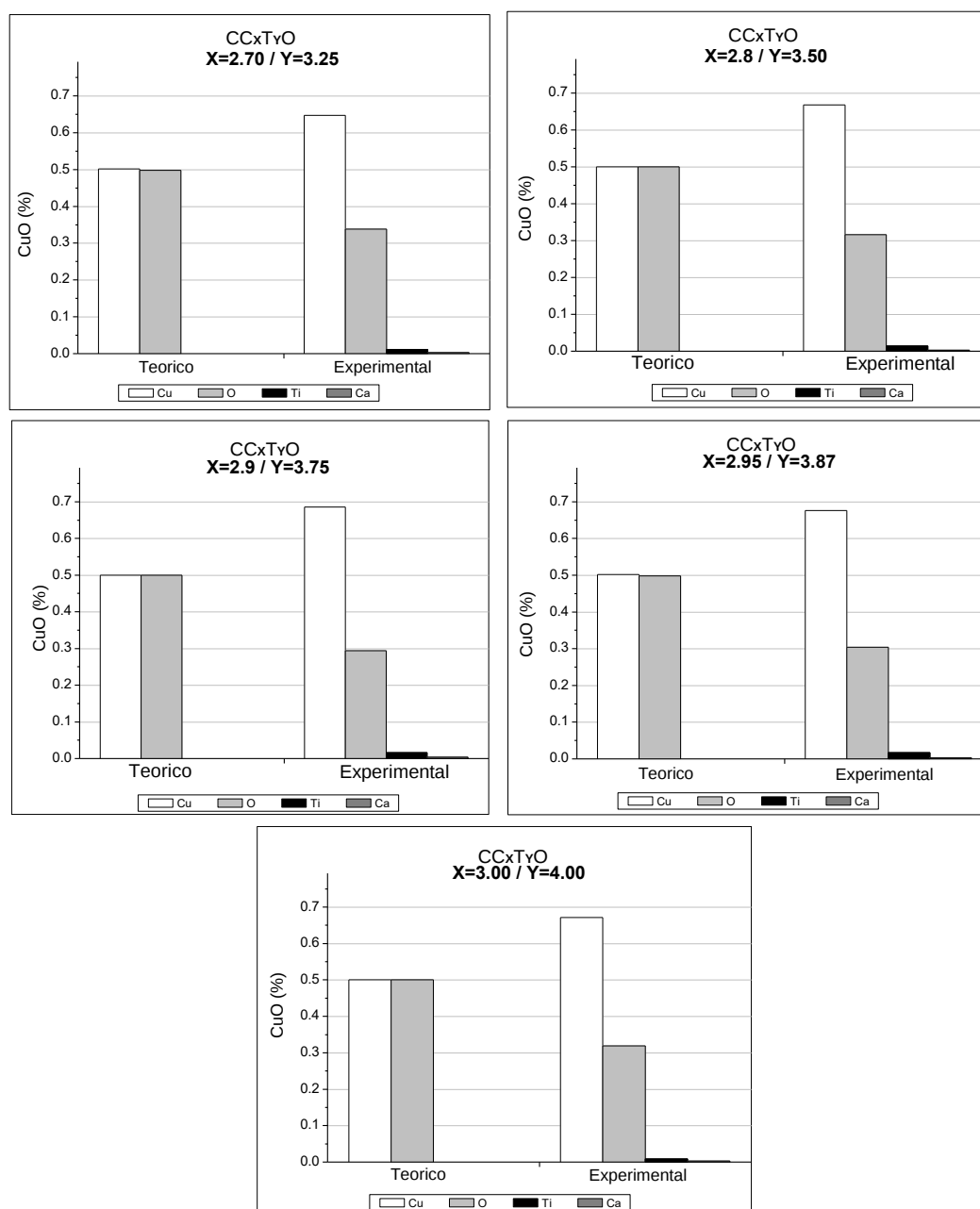
Figura 49. Composição química (EDS) da fase CCTO para as cerâmicas de CC_xT_yO -PS2.



Fonte: [Autor].

Como foi observado nas micrografias, a maioria de amostras geraram fase CuO circundando grãos de CCTO. A Figura 51 apresenta a composição química da fase CuO relativa a cada cerâmica de CC_xT_yO -PS2, é perceptível alguma diferença na composição desta fase para todas as amostras de acordo com a técnica EDS. Os resultados indicam que os contornos de grãos apresentam composições de Cu entre 30 – 35%.

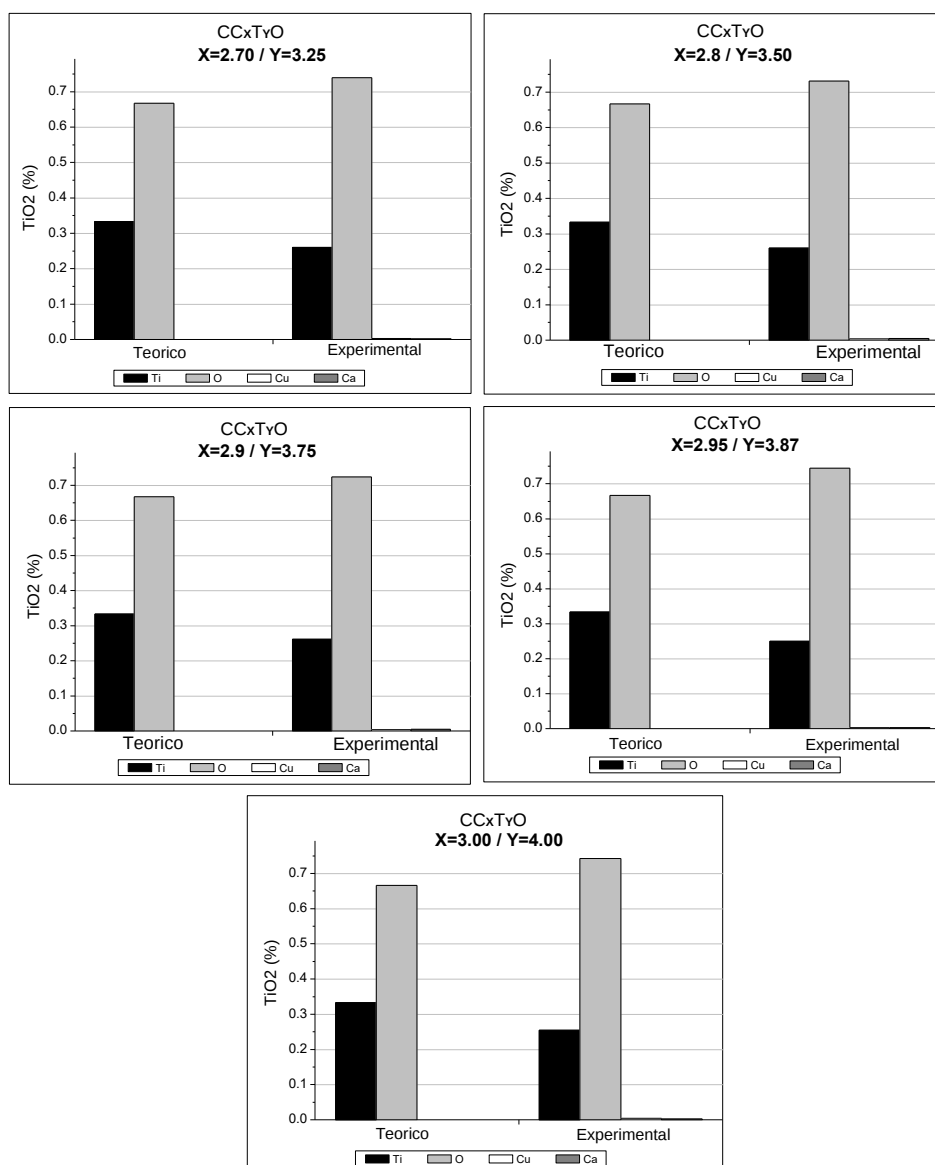
Figura 50. Composição química (EDS) da fase CuO para as cerâmicas de CC_xTyO -PS2.



Fonte: [Autor].

A Figura 52 apresenta a composição química da fase TiO_2 relativa a cada cerâmica de CC_xTyO -PS2. Segundo estes resultados, a composição química da fase TiO_2 é significativamente variável entre a estequiometria teórica e a experimental obtida por EDS, também foram encontradas concentrações mínimas de Cu, Ti.

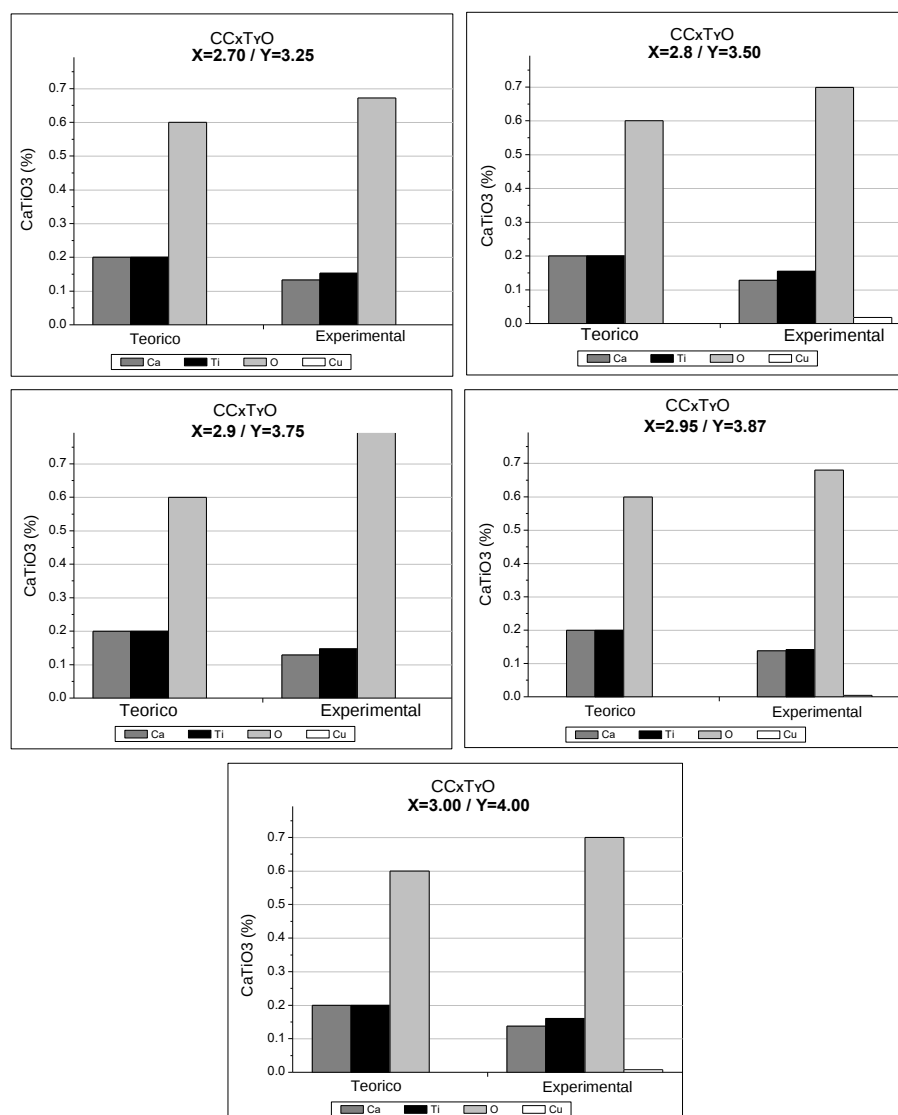
Figura 51. Composição química (EDS) da fase TiO_2 para as cerâmicas de $\text{CC}_x\text{Ti}_y\text{O}$ -PS2.



Fonte: [Autor].

Segundo a Figura 53, a análise química da fase CaTiO_3 para as cerâmicas de $\text{CC}_x\text{Ti}_y\text{O}$ -PS2 revelou na sua composição química, uma variação significativa entre o modelo teórico e o resultado experimental. Os espectros obtidos confirmaram a presença dos elementos constituintes e traços menores de cobre.

Figura 52. Composição química (EDS) da fase CaTiO_3 para as cerâmicas de $\text{CC}_x\text{T}_y\text{O}$ –PS2.



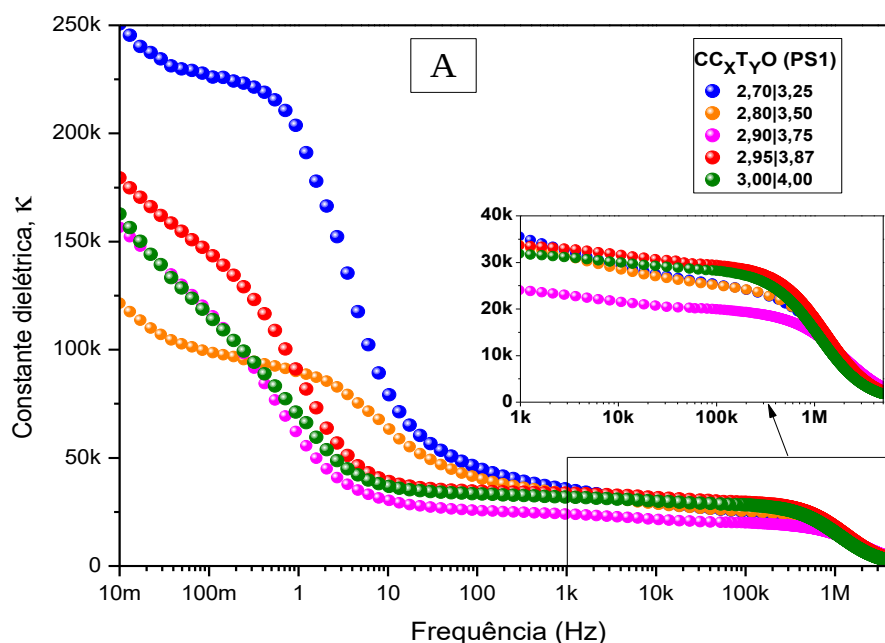
Fonte: [Autor].

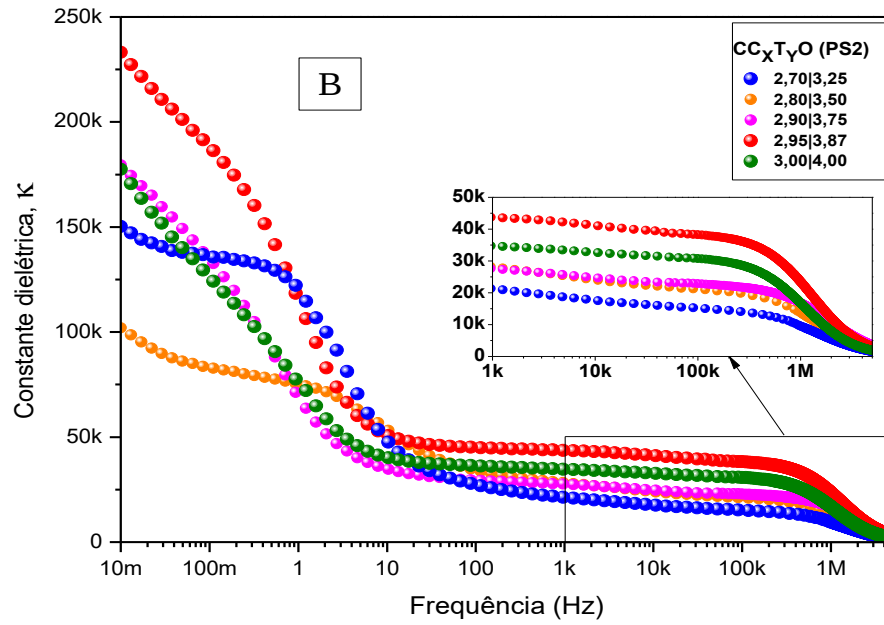
Em termos gerais, a análise EDS deixa confirmada a presença de CCTO, ainda que a estequiometria dos grãos seja deficitária em Cu, isto poderia ser justificado pela segregação da fase rica em Cu nas regiões de contornos, como já foi demonstrado por MEV e DRX. Após ter-se verificado a existência de quantidades de fases secundárias, em especial a presença de quantidades residuais de CuO em todas as amostras, independentemente do método utilizado. A análise por EDS confirmou a existência de fases secundárias CuO, TiO_2 e CaTiO_3 segregadas nas fronteiras de grão, contendo elevadas concentrações de Cu, Ti e Ca, respetivamente.

5.3.5 Caracterização dielétrica das cerâmicas CC_xT_yO -(PS1/PS2)

A Figura 54 ilustra o comportamento de κ em função da frequência a temperatura ambiente para as cerâmicas de CC_xT_yO sinterizadas no PS1 (Figura 54A) e PS2 (Figura 54B). Todas as amostras apresentam entre três e quatro relaxações dielétricas, em uma primeira faixa (0,01 Hz $\sim$ 100 Hz) os valores de κ decresceram abruptamente; esta relaxação a baixas frequências está diretamente relacionada com os eletrodos [188]. κ permanece quase constante na faixa de frequência de 100 Hz até 300 kHz, apresentando valores entre 25.000 e 35.000 (a 1 kHz) para as obtidas pela rota PS1, e valores entre 25.000 e 50.000 (a 1 kHz) para as obtidas pela rota PS2; os quais são valores muito superiores aos obtidos em materiais dielétricos convencionais [77], [163]. Após 500 kHz, os valores de κ decresceram abruptamente, atingindo uma diminuição pronunciada de várias ordens de magnitude, o que indica uma característica típica do relaxamento dipolar [5], [96], [189]. As cerâmicas de CC_xT_yO produzidas a partir dos mais baixos teores de CuO e TiO₂ exibiram os mais altos valores de κ a 1 kHz; mas também são as que apresentam o maior decréscimo de relaxação na faixa de frequência. As cerâmicas $X|Y_{[2,95|3,87]}$ (PS1/PS2) e $X|Y_{[3,00|4,00]}$ (PS1/PS2) apresentaram a melhor comportamento e estabilidade dielétrica dentro da faixa de frequência obtidas a traves dos dois processos de sinterização.

Figura 53. Curvas de κ em função da frequência para as cerâmicas de CC_xT_yO -PS1 (A) e CC_xT_yO -PS2 (B).



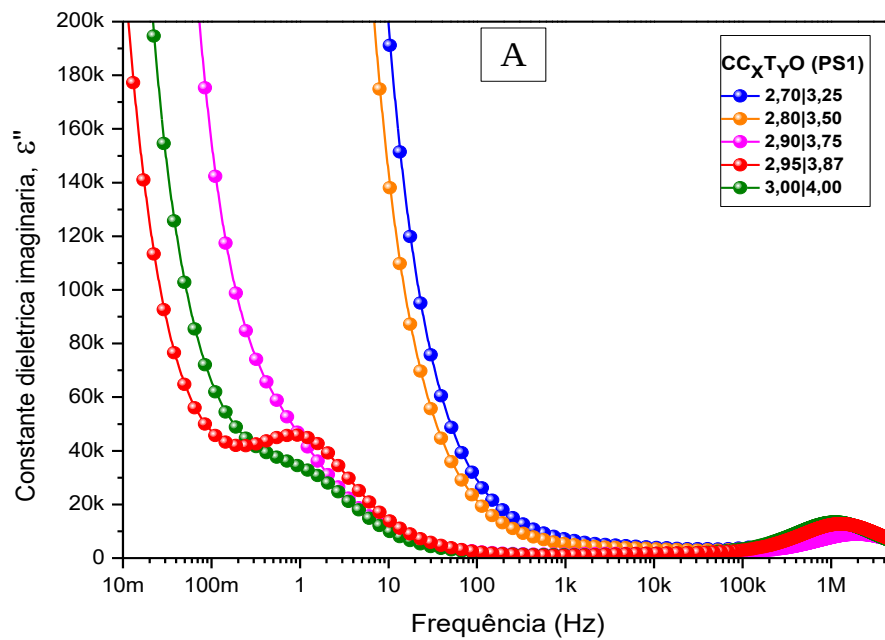


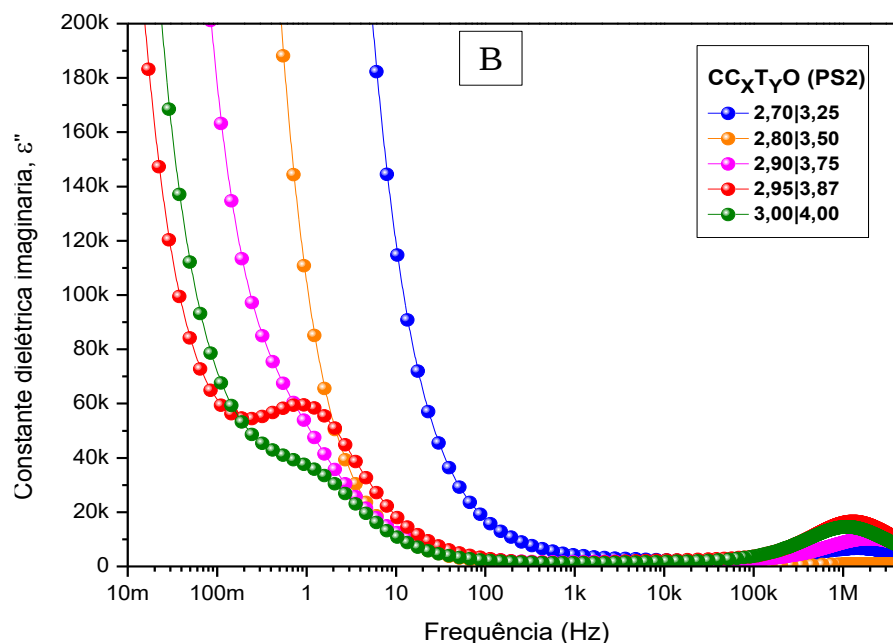
Fonte: [Autor].

A interpretação destes altos valores de κ para as cerâmicas CC_xT_yO no intervalo de frequências de 100 Hz $\sim$ 300 kHz, poderiam estar associados à redução da espessura da fase intergranular, conforme sugerido pelo modelo IBLC [75], [138], [190]. Como citado anteriormente (item 3.7.5), a permissividade dielétrica pode ser descrita como $\epsilon_{eff} \approx \epsilon_{cg} \times \bar{d}/\bar{t}$ [77], [132], [191]. Nota-se que κ aumenta para maiores tamanhos de grãos [18], [192]; sugerindo que o elevado comportamento dielétrico nesta região de frequência pode estar relacionado à carga espacial ou polarização interfacial do tipo *Maxwell-Wagner* proveniente das regiões de contorno de grão [13], [192]. Por outro lado, a baixa permissividade dielétrica em altas frequências é originada, principalmente, como resposta no interior dos grãos [192], [193]. Como foi visto na análise morfológica, as cerâmicas de $CC_xT_yO(PS1/PS2)$ apresentaram elevados valores de d e DTG estreitas, além de uma pequena quantidade de fases secundárias no contorno de grão. Baseado nas altas quantidades de fase CCTO, juntamente com uma presença mínima de fases secundárias, a cerâmica $X|Y_{[2,95|3,87]}(PS1/PS2)$ apresentou o melhor comportamento e estabilidade na faixa de frequência associados a altos valores de κ . A não-estequiometria das cerâmicas CCTO já tem sido anteriormente relatada como sendo um fator decisivo para os valores de κ ; em particular, qualquer desvio da estequiometria leva a variações drásticas na κ [7], [65], [113], [118].

Na Figura 55 pode se observar a variação da parte imaginária da constante dielétrica (ϵ'') em função da frequência para as cerâmicas de $\text{CC}_x\text{Ti}_y\text{O-PS1}$ (Figura 55A) e PS2 (Figura 55B). Ela mostra um pico de relaxação acima de 1 MHz para todas as amostras, correspondente à diminuição drástica dos valores de κ . Os picos em baixas frequências são mais pronunciados para as cerâmicas que apresentam os maiores relaxamentos dielétricos, e estão associados aos compostos com menor estequiometria de espécies Cu^{2+} e Ti^{4+} . Todos esses resultados experimentais revelam que os elevados valores de ϵ'' , em baixas frequências, estariam associados à polarização de interface, e estariam diretamente relacionadas com a interface eletrodo-amostra [188] e/ou contornos de grão [29], [190]; enquanto que os picos dielétricos de relaxação na região de alta frequência podem estar associados aos efeitos de grão “*bulk*” [192]–[194]. Este comportamento é atribuído a fenômenos associados à acumulação de cargas espaciais [69], [195], [196] ou defeitos pontuais [167], [192], [197].

Figura 54. Curvas de ϵ'' em função da frequência para as cerâmicas de $\text{CC}_x\text{Ti}_y\text{O-PS1}$ (A) e $\text{CC}_x\text{Ti}_y\text{O-PS2}$ (B).





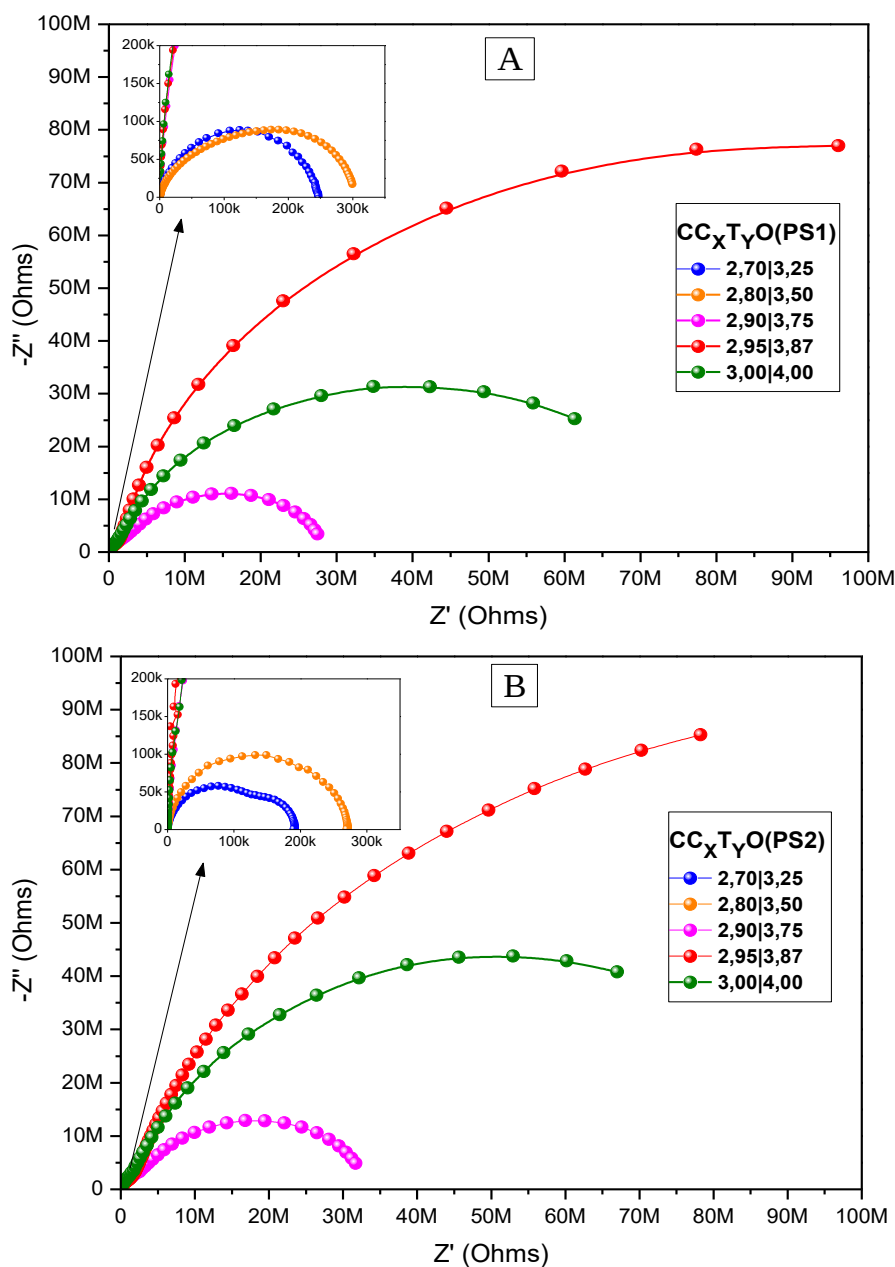
Fonte: [Autor].

5.3.6 Espectroscopia de impedância das cerâmicas CC_xT_yO -(PS1/PS2)

A fim de completar a discussão sobre o efeito da variação estequiométrica nas propriedades dielétricas das cerâmicas de CC_xT_yO , foram realizadas análises de gráficos de impedância complexa. A Figura 56 mostra os gráficos de Nyquist para as cerâmicas de CC_xT_yO obtidas pelo PS1 e PS2, no intervalo de frequência de $0.01 - 1 \times 10^5$ Hz, medidas à temperatura ambiente. Deve-se lembrar que as amostras possuem do PS1 e PS2, possuem o mesmo tamanho e dimensões. Estes gráficos apresentam a formação de diferentes semicírculos, cada semicírculo do gráfico corresponde a diferentes contribuintes da amostra para a resposta elétrica. Os gráficos exibem entre dois e/ou quatro arcos semicirculares para todas as amostras, alguns sobrepostos. Este comportamento indica que vários processos de relaxação estão ocorrendo no CC_xT_yO , manifestando-se a presença de relaxamentos do tipo não-Debye, o qual era de se esperar devido à heterogeneidade do sistema [68], [69]. Esses semicírculos fornecem informações sobre a propriedade de volume “bulk” (em alta frequência), efeito de contorno de grão/domínios (em frequência intermediária) e efeito de eletrodo (em baixa frequência) dentro da amostra [124]. Assim, a relaxação de baixa frequência está associada a efeitos de eletrodos e a relaxação de alta frequência a fenômenos do tipo IBLC [197]. Na ampliação é mostrado o zoom de Z'' versus Z' para as amostras com os mais mínimos teores de espécies

estequiométricas Cu^{2+} e Ti^{4+} ($\text{X|Y}=2,70|3,25$ e $\text{X|Y}=2,80|3,50$), onde é possível observar a considerável diminuição dos raios dos semicírculos, ou seja, ocorre uma diminuição das intensidades das impedâncias associadas aos elementos microestruturais envolvidos nesses sistemas.

Figura 55. Gráficos de Nyquist para as cerâmicas de $\text{CC}_x\text{T}_y\text{O-PS1}$ (A) e $\text{CC}_x\text{T}_y\text{O-PS2}$ (B).



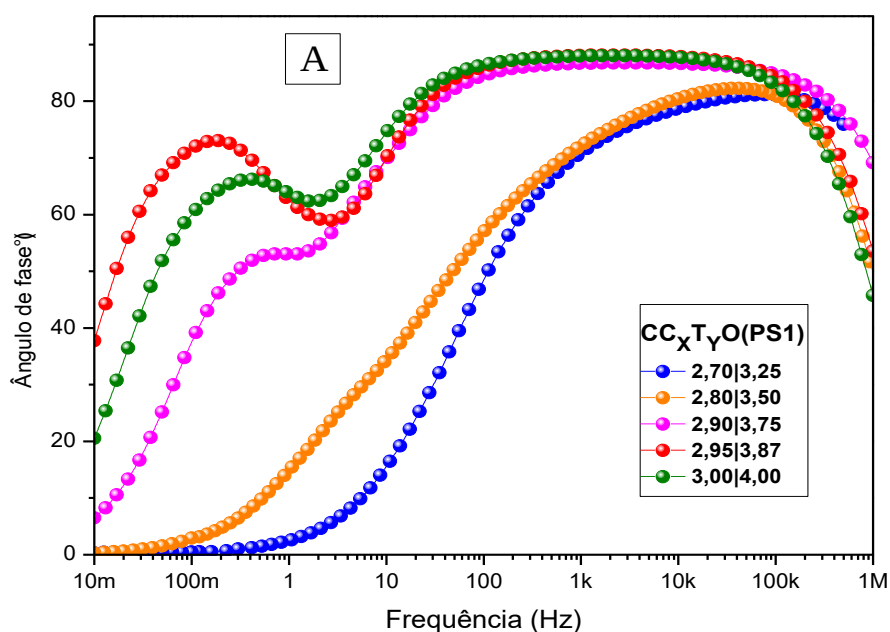
Fonte: [Autor].

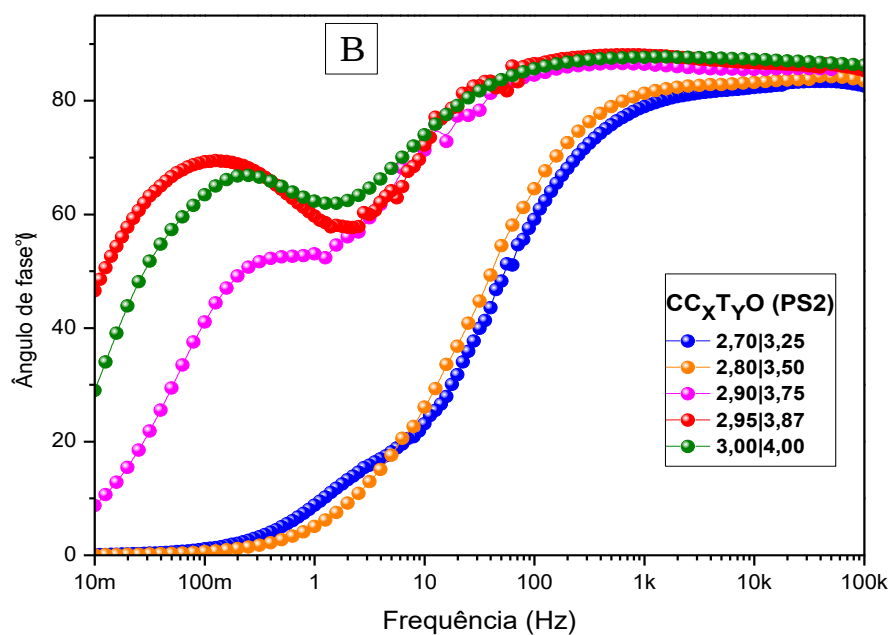
O arco para a contribuição do grão difere na faixa de frequência com respeito do contorno do grão, uma vez que o tempo de relaxamento ($\tau_m = 1 / \omega m$) para o contorno do grão é muito maior do que o dos grãos, e alias porque os contornos do grão são mais resistivos que os grãos sendo

estes últimos de natureza semicondutora [75]. O tempo de relaxamento característico (τ_m) para um determinado componente elétrico do sistema é dado pelo produto da resistência (R) e capacitância (C), ou seja, RC. No caso presente, alguns semicírculos são deprimidos até certo ponto, então eles foram ajustados com resistências paralelas (R) e elementos de fase constante (CPE) em vez de elementos RC. O elemento de fase constante é usado para acomodar o comportamento do tipo Não-Debye devido à presença de mais de um processo de relaxação ocorrendo dentro do sistema com tempos de relaxação comparáveis [68]. Os valores de resistência podem ser determinados a partir da interseção dos semicírculos com o eixo real. Em frequências mais altas, indica as interseções diferentes de zero da diverso elétrico; a intercepção diferente de zero indica a presença de um arco com $\omega_{\max}$ maior que a frequência máxima medida $\sim 10^7$ Hz [198]. O uso de uma resistência R_s , associada ao circuito *Randles* para medidas eletroquímicas, serve e ajuda a ajustar a leitura das medidas e fazer as correções derivadas de resistências parasitas geradas pelo equipamento [47].

A Figura 57 mostra os gráficos de Bode para as cerâmicas de CC_xT_yO –(PS1/PS2), no intervalo de frequência de $0.01 - 1 \times 10^5$ Hz, medidas à temperatura ambiente. Este gráfico de Bode, relativo a cada processo, representa a magnitude da impedância com o ângulo de fase versus frequência, mostrando os picos associados a cada relaxamento e às contribuições resistivas dentro de cada sistema de CC_xT_yO .

Figura 56. Gráficos de Bode (ângulo de fase versus frequência) para as cerâmicas de CC_xT_yO –PS1 (A) e CC_xT_yO –PS2 (B).

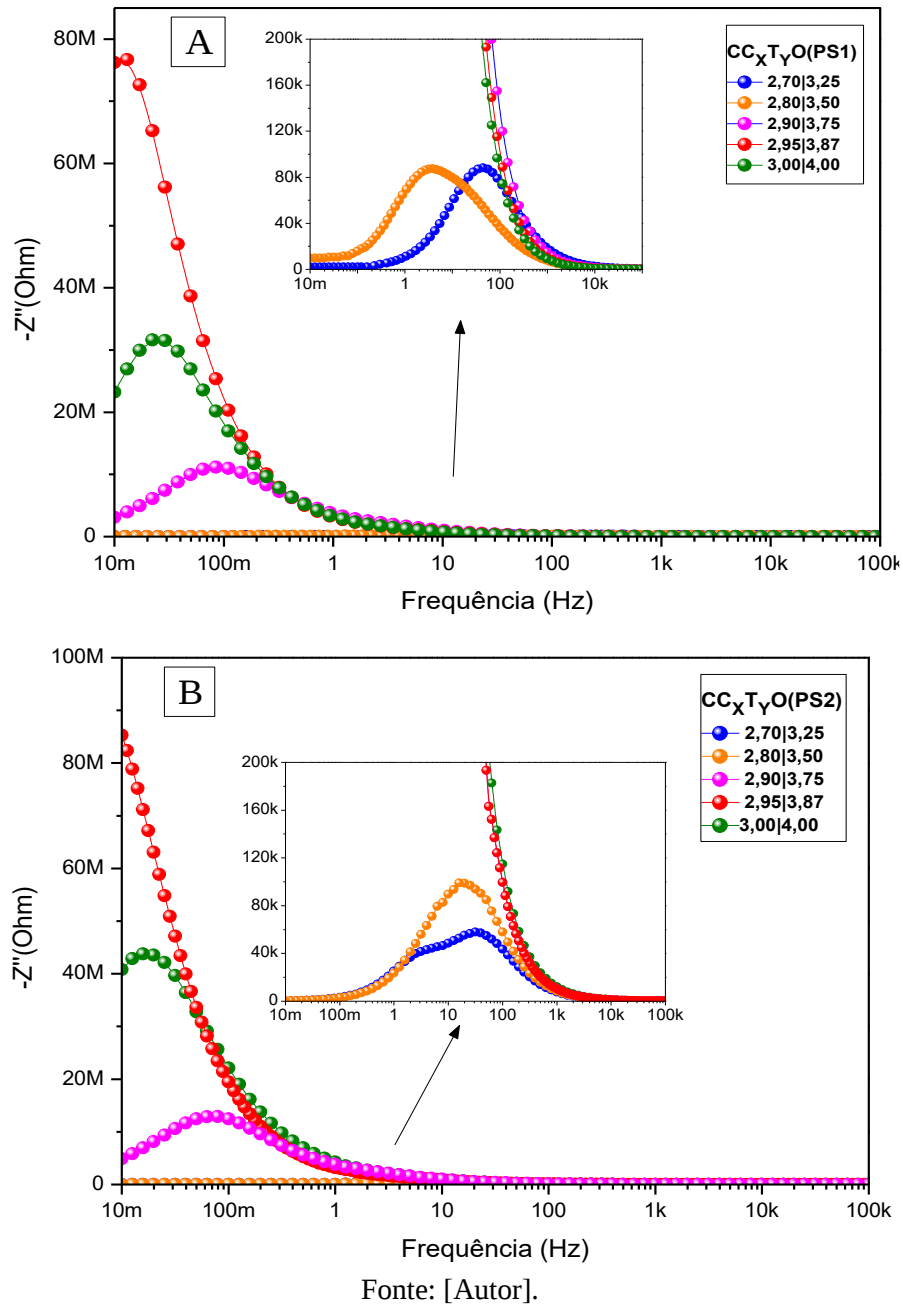




Fonte: [Autor].

A Figura 58 apresenta os gráficos de Bode de $-Z''$ em função da frequência. Pode-se notar que a amostra com teores de Cu^{2+} abaixo de $X|Y=2,90|3,75$ apresentam valores elevados de Z'' na região de baixa frequência, indicando que os mecanismos associados ao contorno de grão e eletrodo amostra encerram maior número de cargas, concordando com o modelo de IBLC. Os valores de Z'' diminuem em várias ordens de grandeza, indicando que para estas amostras a origem de constantes dielétricas elevadas não é unicamente dada pelo contorno de grão, também se deve à contribuição do grão e com os defeitos que nele existem, de acordo com o modelo NBLC (*Nano barrier layer capacitor*).

Figura 57. Gráficos de Bode modificado para as cerâmicas de CC_xT_yO -PS1 (A) e CC_xT_yO -PS2 (B)..



5.3.6.1 Modelagem de Circuitos Elétricos para amostras CC_xT_yO – PS1

Vários dos sistemas de amostras de CC_xT_yO sugerem a existência de até quatro aportes resistivos (de acordo com os gráficos de Bode); partindo dessa ideia, seria preciso abordar o conceito de que o sistema de cerâmicas de CC_xT_yO obtidos dentro do processo de síntese e sinterização padronizado, estaria derivando em microestruturas conformadas pelo seguinte conjunto de associações; eletrodo-amostra, contorno de grão (Cg), contornos de domínio (Cd)

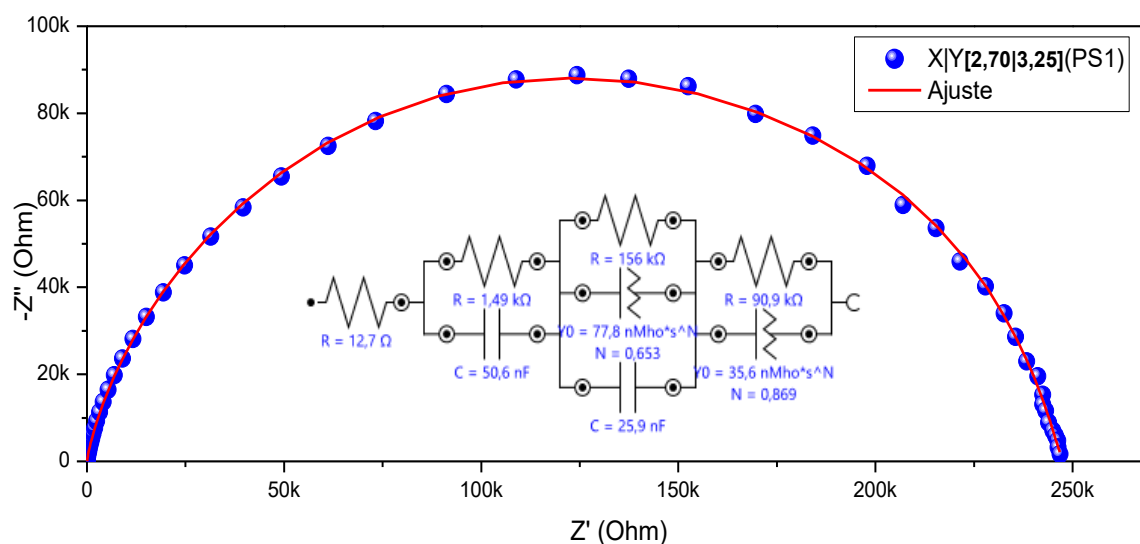
e domínios (d), tal como foi indicado no item. Alguns trabalhos sobre cerâmicas de CCTO, tem reportado a existência de este complexo fenômeno microestrutural. Estes fenômenos elétricos associados às contribuições microestrutural, podem ser modelados em termos de circuitos elétricos equivalentes de acordo com o modelo *Brick Layer*, composto de uma combinação de séries de dois ou mais circuitos paralelos ($R|C$ e $R|CPE$), atribuídos aos efeitos de grão e de contorno de grão.

Na literatura se tem reportado, que cerâmicas de CCTO apresentam uma microestrutura heterogênea e pouco usual, constituída de grãos semicondutores e microdomínios ferroelétricos dentro deles, além de contornos de grão com características isolantes [188]. Ainda, a presença de segmentos não homogêneos no interior do grãos de CTO também aumenta o valor da permissividade: contornos de sub-grãos [124], [130], contornos dos domínio [13], [22], [199]. Vários pesquisadores têm proposto modelos de três [113], [124] (com eletrodo menos resistivo) ou quatro circuitos elétricos (de dois elementos paralelos RC cada um) conectados em série [200], [201], sendo que dois desses circuitos, em alta frequência, foram associados com a contribuição de domínios (internos e de contorno) que estão presentes no interior dos grãos semicondutores de CCTO. Esse tipo de modelo, mais complexo, mostra que a resistência elétrica na frequência média é originalmente uma resposta da resistência do contorno de grão, a resistência em alta frequência é originalmente proveniente da contribuição de domínios e resistência de contorno de domínio.

A Figura 59 apresenta o gráfico de Nyquist para a mostra de estequiometria $X|Y_{[2,70]3,25}PS1$, acompanhado do seu respectivo circuito equivalente. É importante notar que segundo a literatura, a relaxação a mais baixas frequências está diretamente relacionada com a interface eletrodo-amostra para corpos de prova sólidos em formato de pastilhas [58], [72]. Segundo o gráfico de Bode associado (ângulo de fase), esta amostra não apresenta pico de relaxamento em baixas frequências. Isso significa que a contribuição do eletrodo não é significativa, portanto, os relaxamentos envolvidos no processo estariam associados a outros fenômenos resistivos. A partir da inspeção dos dados simulados, a partir do circuito equivalente, o gráfico exhibe aparentemente três arcos semicirculares, sobrepostos, um deles suprimido. Os circuitos com resistências maiores estão associados, possivelmente, às impedâncias de fenômenos intrínsecos no contorno do grão e nos grãos maiores. Arcos menores podem estar completamente contidos dentro de um arco maior, e este é suficientemente grande para conter um outro possível

semicírculo gerado pela impedância associada à condutividade do interior do grão, fenômenos do tipo IBLC [197].

Figura 58. Gráfico de Nyquist para a amostra $\text{CC}_x\text{T}_y\text{O} - \text{X}|\text{Y}_{[2,70][3,25]}\text{PS1}$ com seu circuito equivalente associado.



Fonte: [Autor].

Esse comportamento pode ser bem modelado com uma combinação em série de três contribuições em paralelo, cada uma representando um semicírculo. Um elemento adicional, com fase constante (CPE), é introduzido no circuito equivalente [58]. O elemento CPE é usado, de um lado, para explicar fenômenos nas áreas de contorno de grão, e do outro lado, fenômenos relacionados à não homogeneidade, processos de difusão ou tensão que ocorrem na amostra. Para o comportamento não ideal do tipo "Debye", em materiais cerâmicos, o elemento CPE é introduzido, principalmente, em vez do capacitor ideal ($R|C$) ou como um complemento à conexão RC paralela ($R|CPE|C$) ou (RQC), onde $n < 1$ [58], [124]. Os valores de elementos de circuito equivalentes para esta amostra são apresentados na Tabela 9.

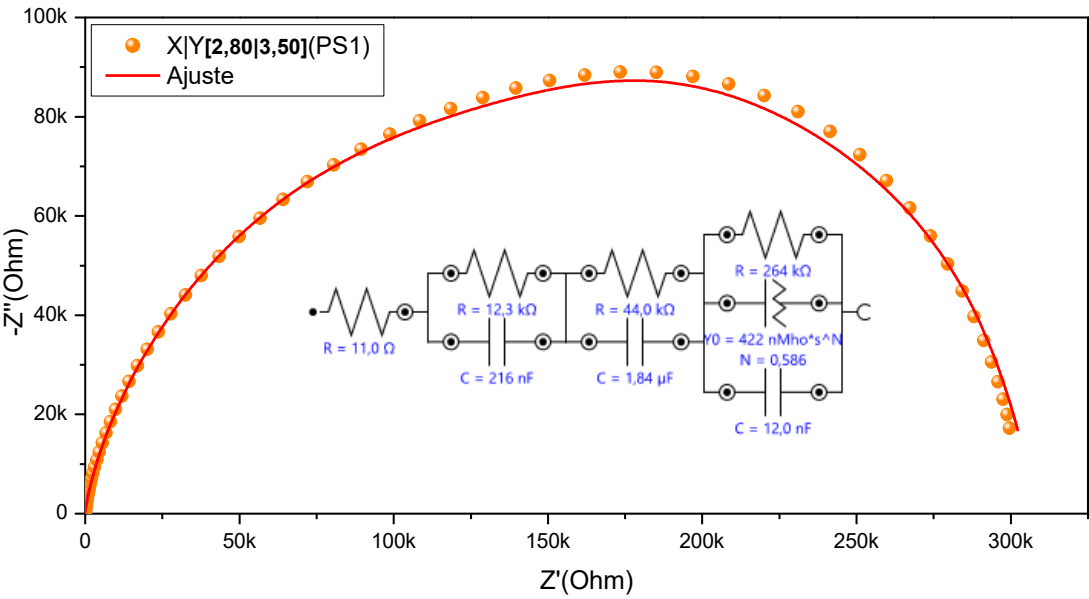
Tabela 9. Parâmetros obtidos a partir da EI para a amostra de $\text{CC}_x\text{T}_y\text{O} - \text{X}|\text{Y}_{[2,70|3,25]}\text{PS1}$

$\text{CC}_x\text{T}_y\text{O} - \text{X} \text{Y}_{[2,70 3,25]}\text{PS1}$								
	Domínio		Contorno de domínio		Contorno de grão		Eletrodo-amostra	
	R_d	C_d	R_{cd}	C_{cd}	R_{cg}	$C_{eff_{cg}}$	R_e	C_e
Dados de impedância	1,49k Ω	50,6nF	156k Ω	25,9nF	90,9k Ω	15nF	-----	-----
Circuito equivalente	$[R_s (R_d C_d) (R_{cd} CPE_{cd} C_{cd}) (R_{cg} CPE_{cg})]$							

Fonte: [Autor].

A Figura 60 Apresenta o gráfico de Nyquist para a mostra de estequiometria $\text{X}|\text{Y}_{[2,80|3,50]}\text{PS1}$, acompanhado do seu respectivo circuito equivalente. É verificado dois arcos maiores gerados pela impedância dos contornos de grão e de domínio, suficientemente grande para conter o semicírculo gerado pela impedância associada ao interior do grão (domínios). O diagrama de Bode permite observar melhor as contribuições resistivas do sistema, não é visível pico na faixa de frequência baixa, indicando que de fato se tem 3 aportes resistivos e, por conseguinte um circuito equivalente com três associações, sem ter associada a contribuição eletrodo-amostra.

Figura 59. Gráfico de Nyquist para a amostra $\text{CC}_x\text{T}_y\text{O} - \text{X}|\text{Y}_{[2,80|3,50]}\text{PS1}$ com seu circuito equivalente associado.



Fonte: [Autor].

Nota-se que os valores de resistências maiores estão associados às impedâncias de fenômenos no contorno do grão e domínios. O semicírculo menor associado à impedância no interior do grão não é visível, ele está contido dentro do arco maior intermeio. A Tabela 10 lista os valores obtidos tanto de resistência como de capacitância. É observado que os valores de capacitância dos contornos de grão e domínio diminuem com maior estequiometria de espécies Cu^{2+} e Ti^{4+} (eles se tornam mais resistivos), sugerindo que a resposta dielétrica será melhor para as amostras com teores de X|Y próximos da composição padrão de $\text{CC}_x\text{T}_y\text{O}$.

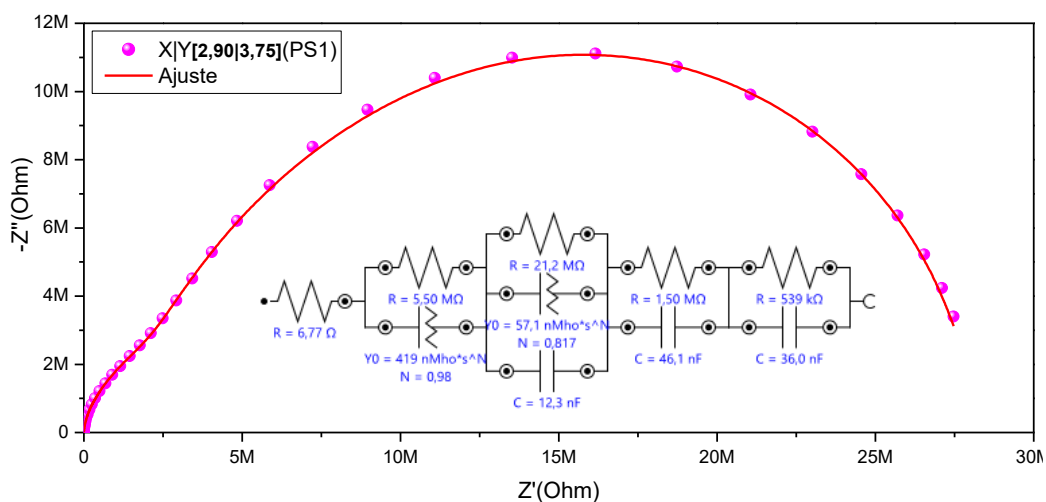
Tabela 10. Parâmetros obtidos a partir da EI para a amostra de $\text{CC}_x\text{T}_y\text{O} - \text{X|Y}_{[2,80|3,50]}$ PS1

$\text{CC}_x\text{T}_y\text{O} - \text{X Y}_{[2,80 3,50]}$ PS1								
	Domínio		Contorno de domínio		Contorno de grão		Eletrodo-amostra	
	R_d	C_d	R_{cd}	C_{cd}	R_{cg}	C_{cg}	R_e	C_e
Dados de impedância	12,3k Ω	216nF	44k Ω	1,84uF	264k Ω	12nF	-----	-----
Circuito equivalente	[R_s ($R_d C_d$) ($R_{cd} C_{cd}$) ($R_{cg} CPE_{cg} C_{cg}$)]							

Fonte: [Autor].

A Figura 61 Apresenta o gráfico de Nyquist para a mostra $\text{X|Y}_{[2,80|3,50]}$ PS1 e seu respectivo circuito equivalente. Segundo o gráfico de Bode associado, esta amostra apresenta pico considerável de relaxamento em baixas frequências, quer dizer que o aporte do eletrodo é significativo, por tanto os relaxamentos envolvidos dentro do espectro estariam associados a quatro fenômenos resistivos, assim quatro associações no circuito equivalente; a relaxação a mais baixas frequências está diretamente relacionada com a interface eletrodo-amostra [58], [72]. Nota-se que com aumento de teor de Cu^{2+} e Ti^{4+} as resistências do contorno do grão e domínio torna-se maior em relação às amostras com deficiência estequiométrica, indicando uma melhor resposta não ôhmica da amostra. A resistência associada aos fenômenos intrínsecos no grão (domínios) também aumenta sendo possível a visualização do semicírculo correspondente para as mais altas frequências. Pode ser visto que a resistência associada ao contorno de domínio começa a mostrar uma maior consolidação e aumento com respeito à resistência do contorno de grão.

Figura 60. Gráfico de Nyquist para a amostra $\text{CC}_x\text{T}_y\text{O} - \text{X}|\text{Y}_{[2,90][3,75]}\text{PS1}$ com seu circuito equivalente associado.



Fonte: [Autor].

Este composto apresentou um aumento na região de alta frequência que estaria associada à reatância indutiva [79]. Portanto, os fenômenos envolvidos em altas frequências contribuem de forma significativa para o aumento e estabilidade dos valores de constante dielétrica. Sendo assim, tanto os contornos como os domínios (sub-grãos) contribuem para a elevada resposta dielétrica. Os valores de elementos de circuito equivalentes para esta amostra são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11. Parâmetros obtidos a partir da EI para a amostra de $\text{CC}_x\text{T}_y\text{O} - \text{X}|\text{Y}_{[2,90][3,75]}\text{PS1}$

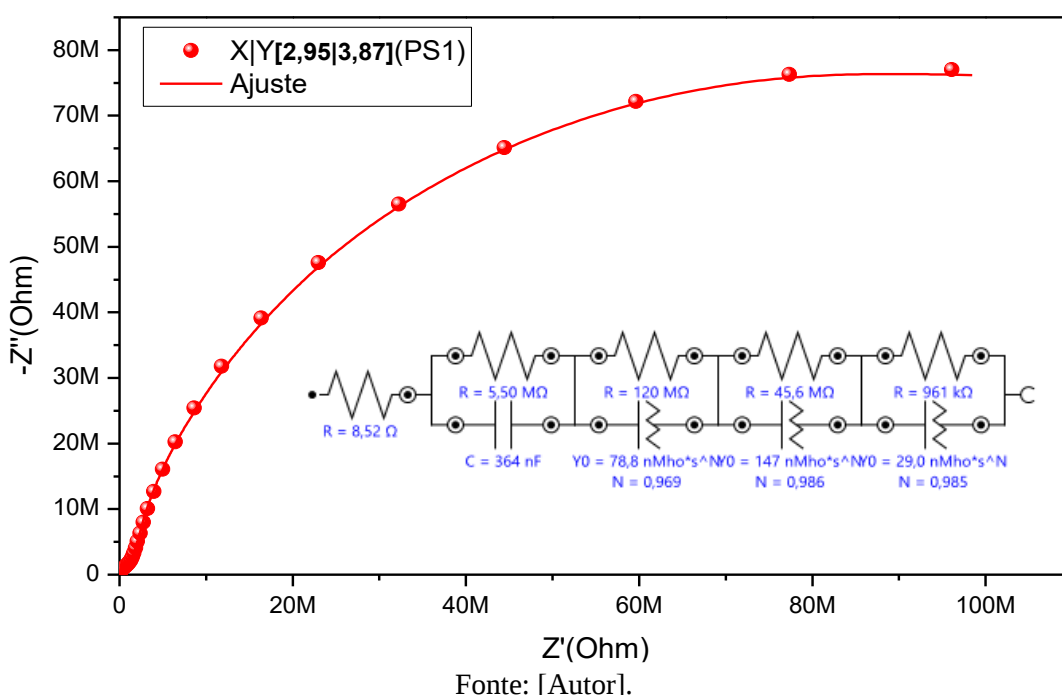
$\text{CC}_x\text{T}_y\text{O} - \text{X} \text{Y}_{[2,90][3,75]}\text{PS1}$								
	Domínio		Contorno de domínio		Contorno de grão		Eletrodo-amostra	
	R_d	C_{effd}	R_{cd}	C_{cd}	R_{cg}	C_{cg}	R_e	C_e
Dados de impedância	5,50M Ω	250nF	21,2M Ω	12,3nF	1,50M Ω	46,1nF	539k Ω	36nF
Circuito equivalente	$[R_s(R_d CPE_d)(R_{cd} CPE_{cd} C_{cd})(R_{cg} C_{cg})(R_e C_e)]$							

Fonte: [Autor].

Na Figura 62 é mostrado o gráfico de Nyquist para a mostra de estequiometria $\text{X}|\text{Y}_{[2,95][3,87]}\text{PS1}$, acompanhado do seu respectivo circuito equivalente. Pode-se observar que esta amostra apresenta um comportamento de contribuições resistivas dentro da faixa de frequência similar

à amostra anterior (semicírculo do bulk e contornos visivelmente separados). Desta forma se entende que as amostras com estequiometria próxima da composição padrão apresentam um comportamento semelhante para grãos maiores, segundo os resultados de DTG obtidos no MEV. Nota-se que a capacitância aumenta consideravelmente para esta amostra em relação às amostras anteriores. Este aumento pode ser devido à concentração de defeitos polarônicos gerados pelo crescimento de grão, segundo o modelo NBLC [96], [202].

Figura 61. Gráfico de Nyquist para a amostra $\text{CC}_x\text{T}_y\text{O} - \text{X}|\text{Y}_{[2,95]3,87}\text{PS1}$ com seu circuito equivalente associado.



Este gráfico não apresenta arcos completos visíveis, o qual é devido à alta impedância da amostra, indicando a necessidade de realizar possíveis estudos de espectroscopia de impedância com uma temperatura maior, para assim aumentar a densidade de portadores de carga, variando com isso os valores de resistência. Os valores de elementos de circuito equivalentes para esta amostra são apresentados na Tabela 12.

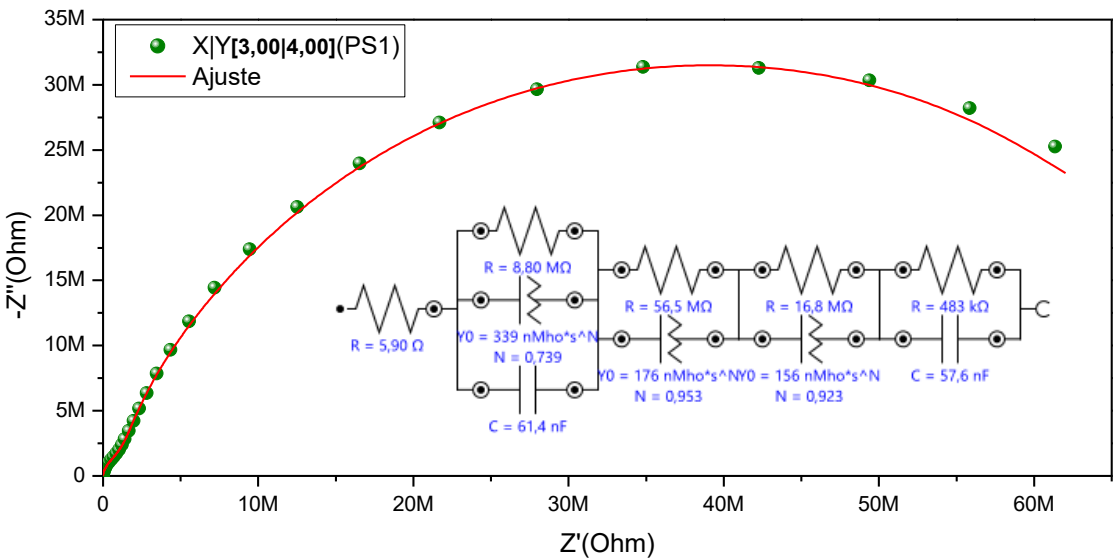
Tabela 12. Parâmetros obtidos a partir da EI para a amostra de $\text{CC}_x\text{T}_y\text{O} - \text{X}|\text{Y}_{[2,95|3,87]}\text{PS1}$

$\text{CC}_x\text{T}_y\text{O} - \text{X} \text{Y}_{[2,95 3,87]}\text{PS1}$								
	Domínio		Contorno de domínio		Contorno de grão		Eletrodo-amostra	
	R_d	C_d	R_{cd}	C_{effcd}	R_{cg}	C_{effcg}	R_e	C_{effe}
Dados de impedância	5,50M Ω	364nF	120M Ω	52,3nF	45,6M Ω	36,1nF	961k Ω	10nF
Circuito equivalente	[$R_s(R_d C_d)(R_{cd} CPE_{cd})(R_{cg} CPE_{cg})(R_e CPE_e)$]							

Fonte: [Autor].

A Figura 63 apresenta o gráfico de Nyquist para a mostra $\text{X}|\text{Y}_{[3,00|4,00]}\text{PS1}$, se fez necessário o uso de quatro associações em total, conforme o circuito equivalente mostrado, o qual consegue ajustar e modelar o comportamento envolvido. A curvas de Bode associada apoia estes mecanismos de relaxação, e o raio de todo o arco (constituído pela somatória dos semicírculos) diminui com respeito à anterior amostra, para esta estequiometria padrão. A amostra apresenta comportamento similar à amostra anterior, mas apresentam uma diminuição considerável nas resistências associadas com os contornos na faixa de frequência.

Figura 62. Gráfico de Nyquist para a amostra $\text{CC}_x\text{T}_y\text{O} - \text{X}|\text{Y}_{[3,00|4,00]}\text{PS1}$ com seu circuito equivalente associado.



Fonte: [Autor].

O aumento da resistência para baixas frequências na amostra é causado pelo aumento e acumulação de cargas nos contornos de grão e domínio e na interface eletrodo-amostra, o qual indica uma elevada constante dielétrica, comportamento que era de se esperar para a formação de barreiras tipo *Schottky*. Esta amostra apresenta uma elevada constante dielétrica, devido também domínios estruturais no bulk de CCTO e os defeitos gerados no interior, fenômenos explicados pelo modelo NBLC. Levando-se em conta que pouca subtração de espécies Cu^{2+} e Ti^{4+} promove melhor estabilidade microestrutural, gerando bom crescimento de grão, com DTG estreita e pouca formação de fases secundárias. Estes parâmetros ajudaram a aumentar a probabilidade de concentração de defeitos [94]. A Tabela 13 mostra os parâmetros e dados do circuito equivalente para esta amostra.

Tabela 13. Parâmetros obtidos a partir da EI para a amostra de $\text{CC}_x\text{T}_y\text{O} - \text{X}|\text{Y}_{[3,00|4,00]}$ PS1

$\text{CC}_x\text{T}_y\text{O} - \text{X} \text{Y}_{[3,00 4,00]}$ PS1								
	Domínio		Contorno de domínio		Contorno de grão		Eletrodo-amostra	
	R_d	C_d	R_{cd}	C_{effcd}	R_{cg}	C_{effcg}	R_e	C_e
Dados de impedância	8,80M Ω	61,4nF	56,5M Ω	22,3nF	16,8M Ω	30,1nF	483k Ω	57,6nF
Circuito equivalente	[R_s ($R_d CPE_d C_d$) ($R_{cd} CPE_{cd}$) ($R_{cg} CPE_{cg}$) ($R_e C_e$)]							

Fonte: [Autor].

Pode ser concluído que as relaxações dipolares, podem ser geradas pelos domínios estruturais no bulk de CCTO. Embora a polarização de cargas espaciais é gerada por barreiras tipo Schottky no contorno de grão e na interfase eletrodo amostra. Estes resultados sugerem que a constante dielétrica dos materiais estudados neste trabalho não é explicada unicamente pelo modelo IBLC. Já que a maioria de amostras apresentam elevadas constantes dielétricas, associadas não apenas ao contorno do grão modelo IBLC, senão também com importante contribuição do grão, modelo de domínio e NBLC [96], [203].

Com base em modelo microestruturais, a impedância complexa é simulada sob o modelo "*brick-layer*" com grãos e elementos de contorno de grãos [8]. O IBLC proposto por Sinclair et al. [18] não pode explicar a alta constante dielétrica do CCTO de cristal único. Portanto, alguns pesquisadores propuseram a ideia de elementos de contorno de domínio interno / gêmeo dentro

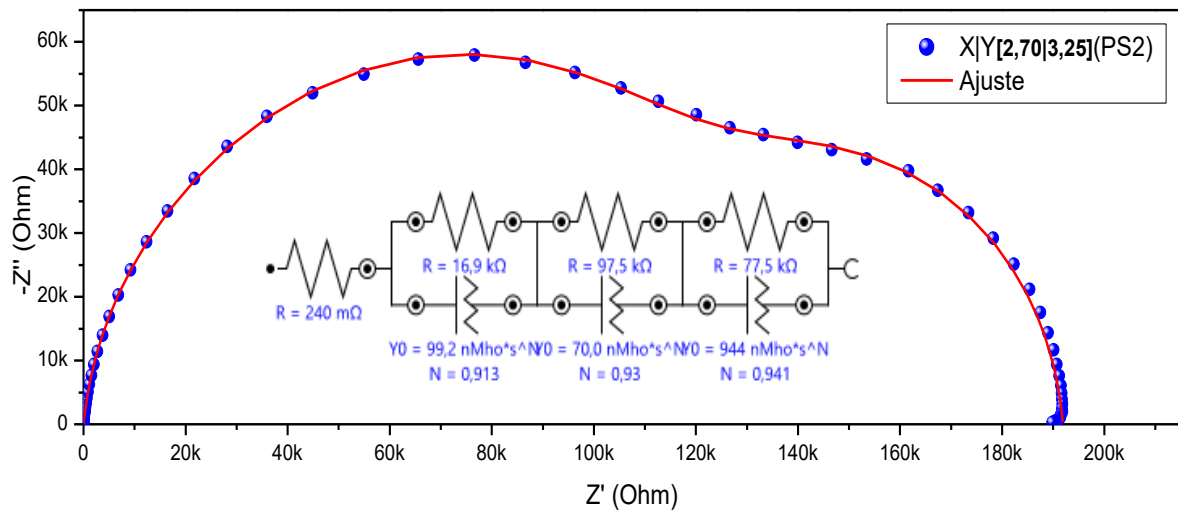
do grão como uma possível solução [107], [120]. Chung [28] e Fang e Liu [129] observaram espécimes policristalinos de CCTO usando TEM e mostraram que os grãos consistem em domínios e paredes espessas de domínio.

5.3.6.2 Modelagem de Circuitos Elétricos para amostras CC_xT_yO-PS2

A fim de determinar também a resposta física e elétrica da referida para as amostras de CC_xT_yO-PS2 , a análise espectroscópica de impedância foi altamente essencial. Os semicírculos fornecem informações sobre a propriedade em massa e de domínios (em alta frequência), efeito de contorno de grão e contorno de domínio (em frequência intermediária) e efeito de eletrodo (em baixa frequência) dentro da amostra [124]. Com a ajuda dos espectros de impedância foram modelados circuitos equivalentes para descrever o mecanismo físico que ocorre em cada amostra. O pacote de aplicativo controlado por computador (NOVA versão 2.1) auxiliou no ajuste dos dados calculados teoricamente com os dados experimentais. Em frequências mais altas, se indicam intercepções diferentes de zero do diverso elétrico. De acordo com a análise, a maior parte de semicírculos, associados com as amostras estudadas, estão descentrados e, portanto, refletem processos de relaxamento de tipo não-Debye [68], [69]. Essa presença de semicírculos deslocados sugere um comportamento não ideal do capacitor, conduzindo à introdução do elemento de fase constante (CPE) nos circuitos equivalentes. Tal como já tinha sido mencionado para o processo PS1.

Os dados e gráfico de Nyquist para a mostra $X|Y_{[2,70]3,25}PS2$, são apresentados na Figura 64, e foram ajustados a um modelo de circuito equivalente contendo três elementos R|CPE não ideal, todos conectados em série. O padrão semicircular no espectro de impedância é representativo dos processos elétricos que ocorrem no material com elementos resistivos e capacitivos decorrentes da contribuição da propriedade de volume do material e os efeitos de contorno de grão. Tendo em conta a ausência do aporte resistivo da interfase eletrodo-amostra, segundo gráfico de Bode associado [135], [204], um modelo de circuito equivalente de três elementos pode mostrar que a resistência na frequência média é originalmente uma resposta da resistência de contorno de grão e a resistência em alta frequência é originalmente de domínio e resistência de contorno de domínio [22], [200].

Figura 63. Gráfico de Nyquist para a amostra de $\text{CC}_x\text{T}_y\text{O} - \text{X|Y}_{[2,70|3,25]}\text{PS2}$ com seu circuito equivalente associado.



Fonte: [Autor].

Os gráficos de ajuste experimentais e teóricos são analisados e resumidos na Tabela 14. Além disso, podemos afirmar que como os valores de n são bem próximos de 1, o elemento de fase constante CPE se comporta como um capacitor quase ideal [131]. Os baixos valores de resistência para este sistema podem ser influenciados pela anômala e ampla DTG que impede a consolidação de estruturas repetitivas de domínios internos dentro dos grãos das cerâmicas. Outra razão poderia ser a presença significativa de fase secundária CuO , que como já se tem mencionado antes, ela é uma causal de impedimento para obter altos e consolidados valores de constante dielétrica para amplas faixas de frequência [9].

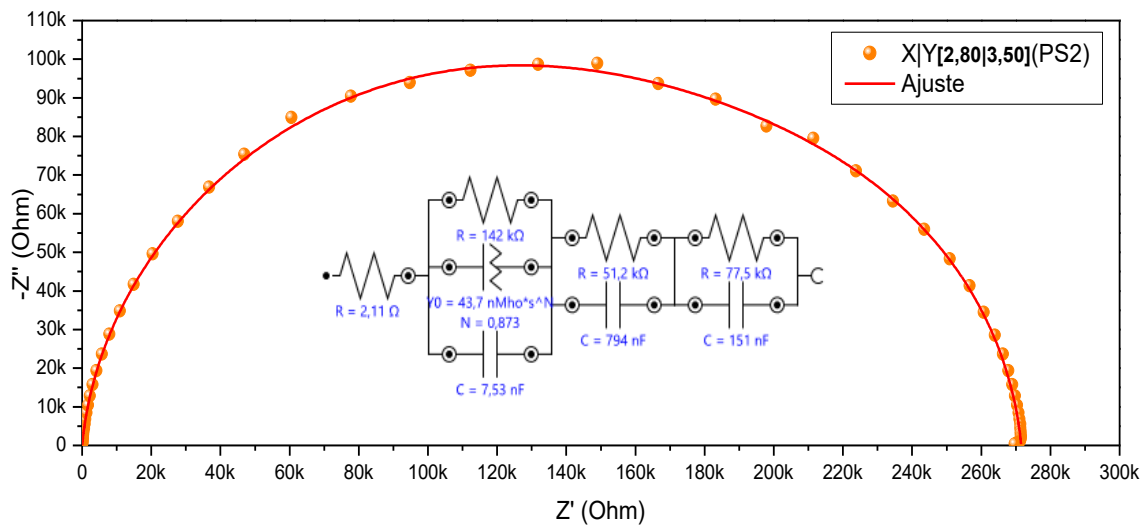
Tabela 14. Parâmetros obtidos a partir da EI para a amostra de $\text{CC}_x\text{T}_y\text{O} - \text{X|Y}_{[2,70|3,25]}\text{PS2}$

$\text{CC}_x\text{T}_y\text{O} - \text{X Y}_{[2,70 3,25]}\text{PS2}$								
	Domínio		Contorno de domínio		Contorno de grão		Eletrodo-amostra	
	R_d	C_{effd}	R_{cd}	C_{effcd}	R_{cg}	C_{effcg}	R_e	C_e
Dados de impedância	16,9kΩ	61,4nF	97,5kΩ	22,3nF	77,5kΩ	30,1nF	-----	-----
Circuito equivalente	$[R_s(R_d CPE_d)(R_{cd} CPE_{cd})(R_{cg} CPE_{cg})]$							

Fonte: [Autor].

A Figura 65 mostra o gráfico de Nyquist para a mostra $X|Y_{[2,80]3,50}PS2$, que compreende três semicírculos sobrepostos, indicando pelo menos três processos envolvidos. O primeiro semicírculo, em frequências mais altas, fornece a contribuição do efeito de massa no grão/domínios, enquanto o segundo semicírculo (sobreposto ao primeiro) é fornecido pelo efeito de contorno de domínio, e o último, em baixa frequência, associado ao contorno de grão. O sistema não tem aporte significativo associado à impedância do eletrodo-amostra, segundo gráfico de Bode. O processo de relaxamento dielétrico intrínseco "bulk" foi ajustado com um circuito $R|CPE|C$ não ideal, representado com elemento de fase no meio; o uso deste circuito já tem sido mostrado para ser apropriado para explicar relaxações em massa "bulk" não ideais em eletrocerâmicas [45]. Além disso, pode-se afirmar que como o valor de n é bem próximo de 1, o elemento de fase constante CPE se comporta como um capacitor quase ideal [51], [124].

Figura 64. Gráfico de Nyquist para a amostra $CC_xT_yO - X|Y_{[2,80]3,50}PS2$ com seu circuito equivalente associado.



Fonte: [Autor].

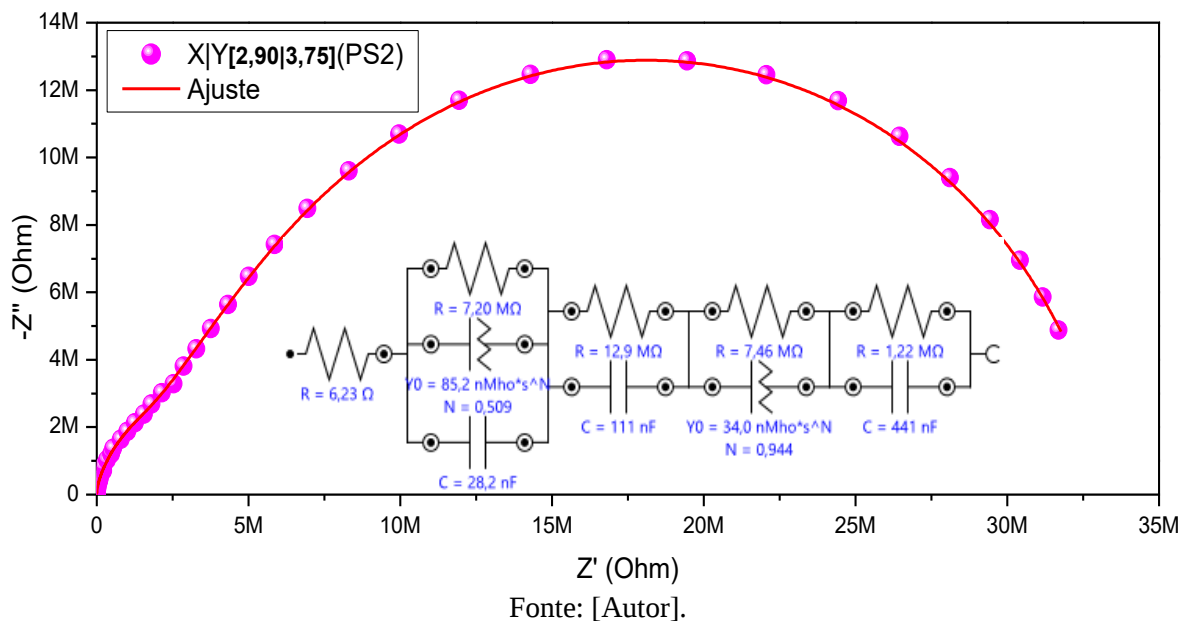
As resistências maiores estão associadas possivelmente às impedâncias de fenômenos intrínsecos nos grãos maiores, indicando que para esta amostra a origem de constante dielétricas não é unicamente dada pelo contorno de grão, também se deve à contribuições estruturais de domínios, de acordo com o modelo NBLC. A Tabela 15 mostra os resultados dos ajustes dos semicírculos, onde se obteve os valores para os parâmetros.

Tabela 15. Parâmetros obtidos a partir da EI para a amostra de $\text{CC}_x\text{T}_y\text{O} - \text{X}|\text{Y}_{[2,80|3,50]}\text{PS2}$

$\text{CC}_x\text{T}_y\text{O} - \text{X} \text{Y}_{[2,80 3,50]}\text{PS2}$								
	Domínio		Contorno de domínio		Contorno de grão		Eletrodo-amostra	
	R_d	C_{eff_d}	R_{cd}	$C_{eff_{cd}}$	R_{cg}	$C_{eff_{cg}}$	R_e	C_e
Dados de impedância	142k Ω	7,53nF	51,2k Ω	794nF	77,5k Ω	151nF	-----	-----
Circuito equivalente	$[R_s(R_d CPE_d C_d)(R_{cd} CPE_{cd})(R_{cg} CPE_{cg})]$							

Fonte: [Autor].

A Figura 66 apresenta o gráfico de Nyquist para a amostra $\text{X}|\text{Y}_{[2,90|3,75]}\text{PS2}$. Aqui se fez necessário o uso de quatro associações para o circuito equivalente, o primeiro semicírculo fornece a contribuição do efeito de grão/domínio em frequências mais altas, ajustado com um elemento $R|CPE|C$ não ideal, representado com elemento de fase no meio; enquanto o segundo e maior semicírculo que envolve as frequências médias e baixas, fornece o efeito de contorno de domínio e de grão, além da impedância associada com a interface eletrodo-amostra.

Figura 65. Gráfico de Nyquist para a amostra $\text{CC}_x\text{T}_y\text{O} - \text{X}|\text{Y}_{[2,90|3,75]}\text{PS2}$ com seu circuito equivalente associado.

O aumento significativo dos valores de impedância com aumento no teor estequiométrico de $X|Y$ é observado, indicando que os contornos de domínio e grão têm maior número de cargas, e sugerindo também que a resistência associada ao grão é menor que os contornos, conforme o modelo de IBLC. Pode se dizer que os contornos dos grãos são isolantes e os grãos são semicondutores, isso ocorre devido à polarização da carga espacial e às vacâncias criadas nas fronteiras dos grãos [46]. A Tabela 16 mostra os parâmetros de impedância (domínios, contornos e eletrodo).

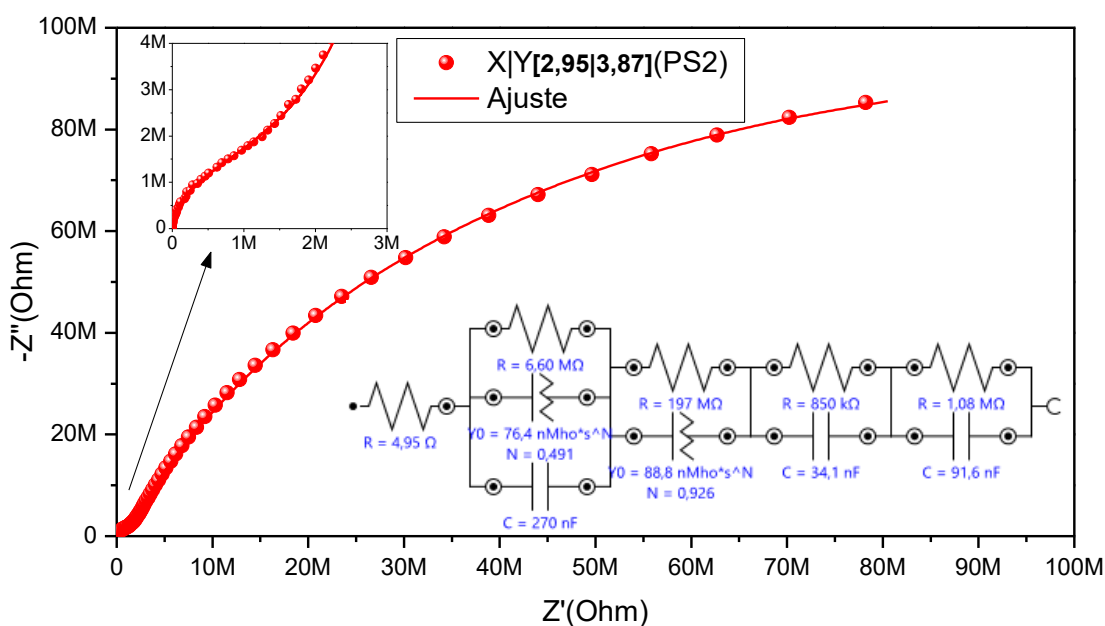
Tabela 16. Parâmetros obtidos a partir da EI para a amostra de $CC_xT_yO - X|Y_{[2,90|3,75]}PS2$

$CC_xT_yO - X Y_{[2,90 3,75]}PS2$								
	Domínio		Contorno de domínio		Contorno de grão		Eletrodo-amostra	
	R_d	C_{effd}	R_{cd}	C_{cd}	R_{cg}	C_{effcg}	R_e	C_e
Dados de impedância	7,20M Ω	28,2nF	12,9M Ω	111nF	7,46M Ω	121nF	1,22M Ω	441nF
Circuito equivalente	[R_s ($R_d CPE_d C_d$) ($R_{cd} C_{cd}$) ($R_{cg} CPE_{cg}$) ($R_e C_e$)]							

Fonte: [Autor].

A Figura 67 apresenta o gráfico de Nyquist para a mostra $X|Y_{[2,95|3,87]}PS2$; conforme o circuito equivalente mostrado, se fez necessário o uso de quatro associações em total, conseguindo ajustar e modelar o sistema. Pode ser observado que as contribuições de eletrodo e contorno de grão são semelhantes, as contribuições com valores mais altos de resistências estão associadas ao efeito dos contornos de domínio; o aporte intrínseco associado ao grão/domínios é significativo também. O valor de n está abaixo de 0,5, isto é que o elemento de fase constante CPE tem tendência a se comportar como um resistor não ideal [51], [124].

Figura 66. Gráfico de Nyquist para a amostra $\text{CC}_x\text{T}_y\text{O} - \text{X}[\text{Y}_{[2,95][3,87]}\text{PS2}]$ com seu circuito equivalente associado



Fonte: [Autor].

Devido ao limite de medida do equipamento, são necessários pontos com frequências menores para completar os semicírculos. Neste caso, o ajuste através do aplicativo extrapola o semicírculo, e faz uma estimativa de quais seriam os valores de resistências para esta amostra. A Tabela 17 mostra os parâmetros de impedância associados ao circuito equivalente.

Tabela 17. Parâmetros obtidos a partir da EI para a amostra de $\text{CC}_x\text{T}_y\text{O} - \text{X}[\text{Y}_{[2,95][3,87]}\text{PS2}]$

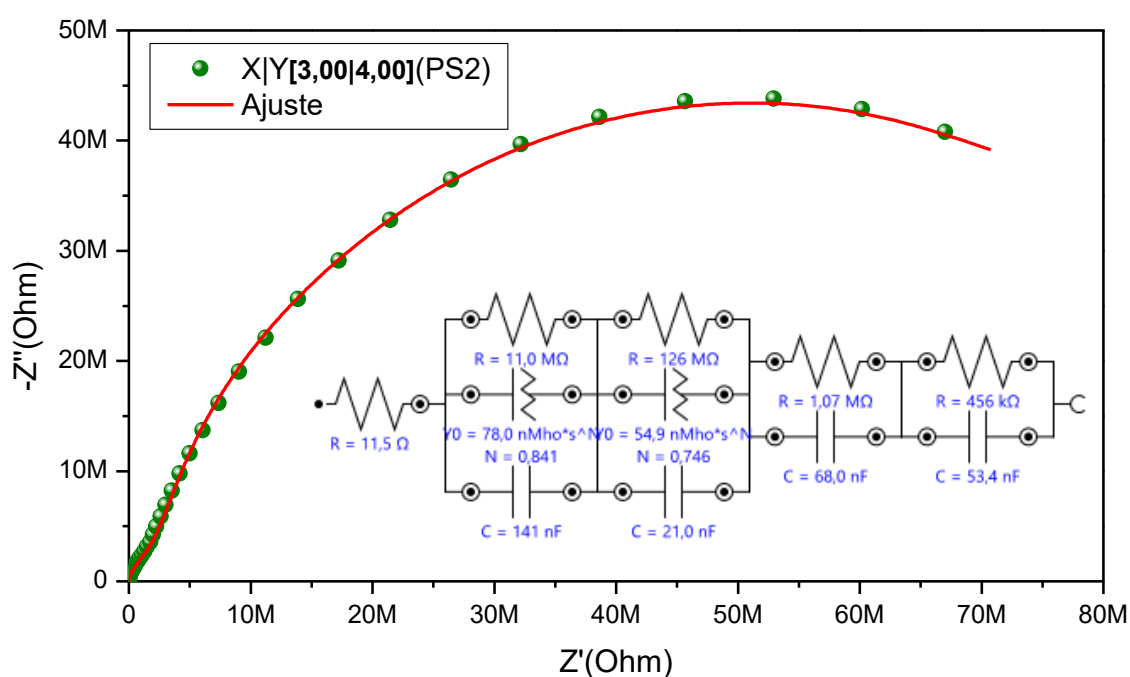
$\text{CC}_x\text{T}_y\text{O} - \text{X}[\text{Y}_{[2,95][3,87]}\text{PS2}]$								
	Domínio		Contorno de domínio		Contorno de grão		Eletrodo-amostra	
	R_d	C_d	R_{cd}	C_{cd}	R_{cg}	C_{cg}	R_e	C_e
Dados de impedância	6,60MΩ	270nF	197MΩ	98nF	850kΩ	34,1nF	1,08MΩ	91,6nF
Circuito equivalente	$[R_s(R_d CPE_d C_d)(R_{cd} CPE_{cd})(R_{cg} C_{cg})(R_e C_e)]$							

Fonte: [Autor].

Na Figura 68 é apresentado o gráfico de Nyquist para a mostra de estequiometria $\text{X}[\text{Y}_{[3,00][4,00]}\text{PS2}]$, com seu respectivo circuito equivalente. Os dois primeiros semicírculos associados a contribuição do efeito de grão/domínio em frequências mais altas, foram ajustados

com elementos R|CPE|C não ideal, onde o elemento de fase é representado no meio. Pode-se observar que esta amostra apresenta um comportamento de contribuições resistivas similar à amostra anterior, ou seja, contribuições da interface eletrodo-amostra e contorno de grão aportam valores menores de resistência, enquanto que as contribuições com valores mais altos de resistências estão associadas aos efeitos estruturais de domínios (intrínsecos “bulk” e contornos).

Figura 67. Gráfico de Nyquist para a amostra $\text{CC}_x\text{T}_y\text{O} - \text{X|Y}_{[3,00|4,00]}\text{PS2}$ com seu circuito equivalente associado



Fonte: [Autor].

Desta forma, pode se entender que o comportamento resistivo das amostras com estequiometria próxima do padrão $\text{CC}_x\text{T}_y\text{O}$, obtidas pelo método PS2, mostram uma considerável dependência e aporte dos fenômenos associados aos domínios estruturais (intrínsecos e contornos), sendo referenciado nos altos valores fornecidos de acordo com o circuito equivalente mostrado. Este ótimo comportamento elétrico é derivado e influenciados pelo parâmetro “tamanho de grão”, onde segundo os resultados obtidos no MEV estes apresentam os maiores tamanhos e DTG estreito com melhor comportamento regular. A Tabela 18 mostra os resultados dos ajustes dos semicírculos, onde se obteve os valores para os parâmetros.

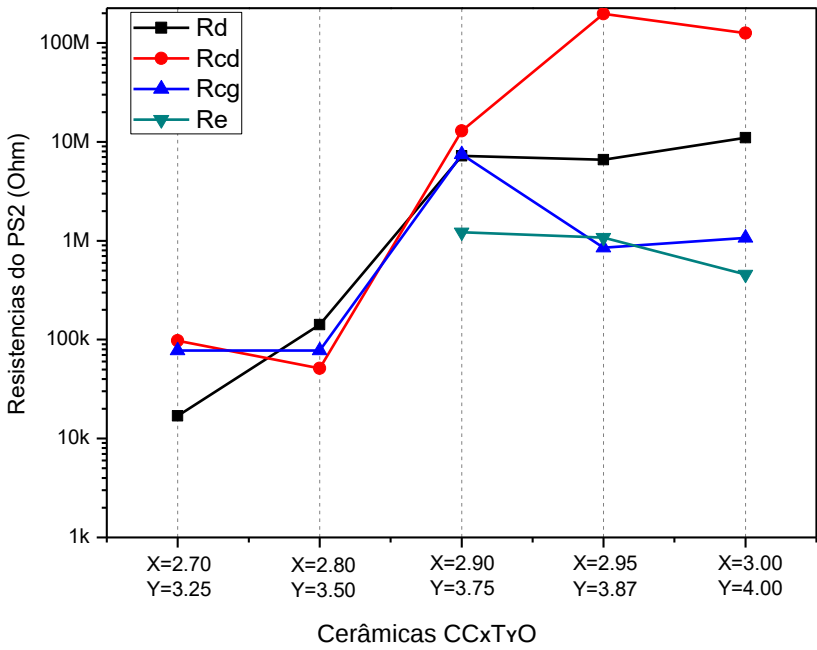
Tabela 18. Parâmetros obtidos a partir da EI para a amostra de $\text{CC}_x\text{Ti}_y\text{O} - \text{X}|\text{Y}_{[3,00]4,00}\text{PS2}$

$\text{CC}_x\text{Ti}_y\text{O} - \text{X} \text{Y}_{[3,00]4,00}\text{PS2}$								
	Domínio		Contorno de domínio		Contorno de grão		Eletrodo-amostra	
	R_d	C_d	R_{cd}	C_{cd}	R_{cg}	C_{cg}	R_e	C_e
Dados de impedância	11M Ω	141nF	126M Ω	21nF	1,07M Ω	68nF	456k Ω	53,4nF
Circuito equivalente	$[R_s(R_d CPE_d C_d)(R_{cd} CPE_{cd} C_{cd})(R_{cg} C_{cg})(R_e C_e)]$							

Fonte: [Autor].

A Figura 69 mostra o comportamento das resistências associadas a cada circuito equivalente para cada uma das amostras de $\text{CC}_x\text{Ti}_y\text{O}$ obtidas pelo PS2. Pode ser visto como é significativo o aporte resistivo dos contornos de domínio R_d no valor total de cada amostra de $\text{CC}_x\text{Ti}_y\text{O}$. Isso é consistente com a observação de que a resposta de contorno de domínio é mais prevalente nas amostras de $\text{CC}_x\text{Ti}_y\text{O}$ que tem um tamanho de grão maior em comparação com as amostras deficientes em Cu^{2+} e Ti^{4+} .

Figura 68. Valores de Resistências obtidos a partir da EI para as amostras de $\text{CC}_x\text{Ti}_y\text{O}$ –PS2.



Fonte: [Autor].

A fim de compreender o processo e o mecanismo de condução elétrica (ou seja, a natureza dos portadores de carga, a temperatura e o efeito de campo do movimento das cargas, o papel da estrutura do domínio, etc.), é necessário examinar as propriedades de transporte dos materiais. Como está bem estabelecido, as condições de processamento do material (calcinação e temperatura de sinterização, tempo, atmosfera, etc.) são as principais responsáveis pela criação de lacunas de oxigênio, defeitos e geração de portadores de carga em óxidos, incluindo perovskita [205].

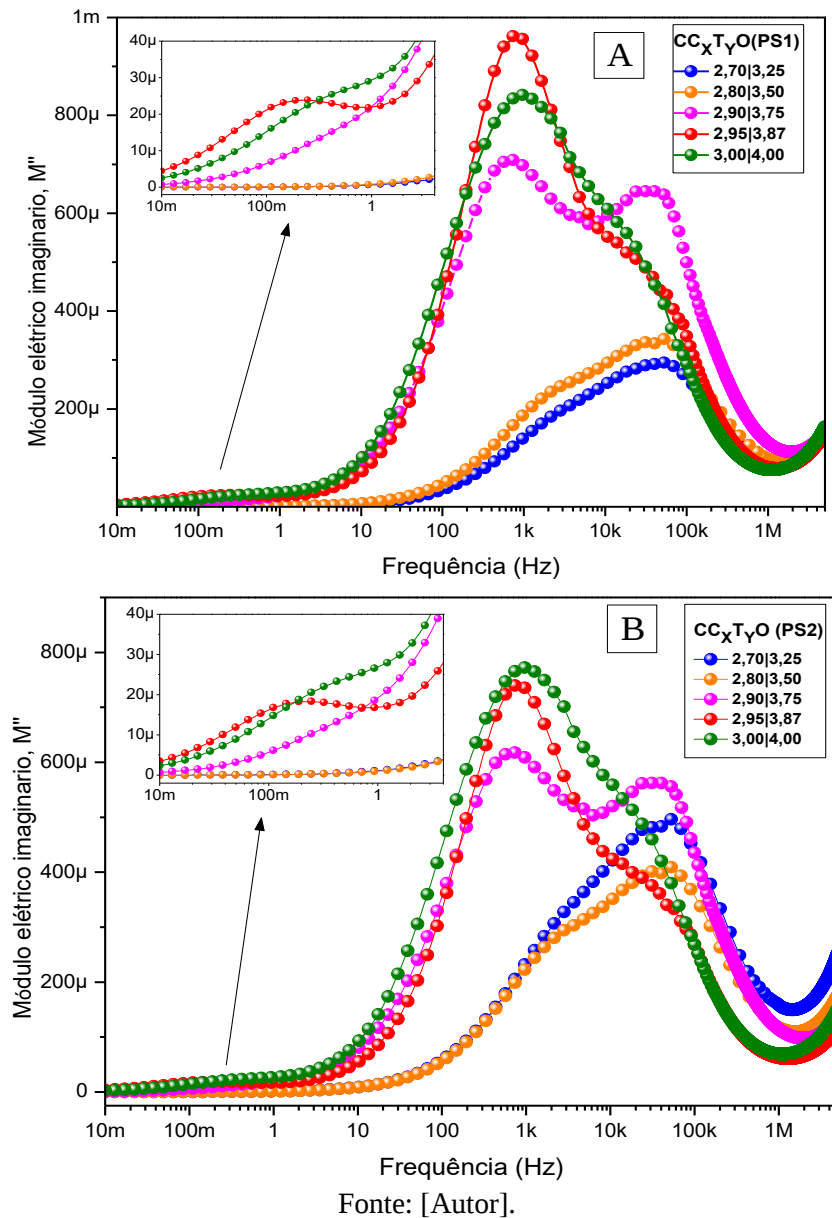
Todas as cerâmicas apresentam entre três e quatro processos de relaxação dielétrica baixa, meia e alta frequência. O processo de relaxação dielétrica de baixa frequência com alto valor de constante dielétrica pode ser atribuído à polarização de carga espacial produzida em contornos de grão, que geralmente é induzida em estruturas heterogêneas devido à presença de diferentes regiões de fase condutora (fases de contorno grão-grão) e referido como relaxamento *Maxwell–Wagner* [22], [23]. E o relaxamento existente em frequências mais altas, pode ser atribuído ao efeito de grão intrínseco [75]. Uma pequena diferença aparece para relaxamento dielétrico de baixa frequência para todas as composições preparadas, enquanto o relaxamento dielétrico de alta frequência foi encontrado para ser mais sensível. O CCTO puro mostra relaxamento dielétrico de baixa frequência com alto valor $\epsilon' \sim 1,5 \times 10^4$ em 1 kHz devido ao efeito de contorno de grão e um declínio drástico acima de 700 kHz, que pode ser devido ao relaxamento de grão induzido por defeitos de vacâncias de oxigênio [27]. Estas são as características básicas de um comportamento de IBLC conforme relatado por Sinclair *et al.* [18].

Para uma compreensão mais detalhada do comportamento dielétrico das cerâmicas de $\text{CC}_x\text{T}_y\text{O}$, o módulo elétrico (M^*) foi caracterizado [69]. A análise de espectroscopia de módulo complexo é considerado como um formalismo efetivo para explorar as propriedades dielétricas do material, uma vez que elimina o efeito parasitário e indesejável da polarização dos eletrodos [136], [206], e amplia quaisquer outros efeitos presentes na amostra (que não são identificáveis ou sobrepostos um ao outro na técnica CIS) como resultado de diferentes constantes de tempo de relaxamento [13], [69], [142]. O espectro permite a visualização da distribuição das frequências de relaxamento [29], [195].

A Figura 70 ilustra as curvas do módulo elétrico M'' em função da frequência para todas as cerâmicas. Neste gráfico é possível avaliar a contribuição do grão e do contorno de grão nos valores de κ das cerâmicas. Pode-se observar que em cada curva se desenvolveram três picos,

que indicam a presença de dois processos de relaxação. Os picos associados ao intervalo de frequência de 10^2 Hz a $\sim 10^4$ Hz, correspondem aos processos de relaxações atribuídos às respostas do contorno de grão [27], relacionados ao efeito deletério do contorno de grão. Enquanto que os picos com tendência para alta frequência ($>10^4$ Hz), relacionados à queda drástica dos valores de κ , indicam uma resposta dielétrica associada aos grãos, que causa um efeito deletério nos valores de κ da cerâmica [167], [192]. O alargamento dos picos em M'' indica uma distribuição grande e constante do tempo de relaxamento.

Figura 69. Curvas de M'' em função da frequência para as cerâmicas de CC_xT_yO -PS1 (A) e CC_xT_yO -PS2 (B).

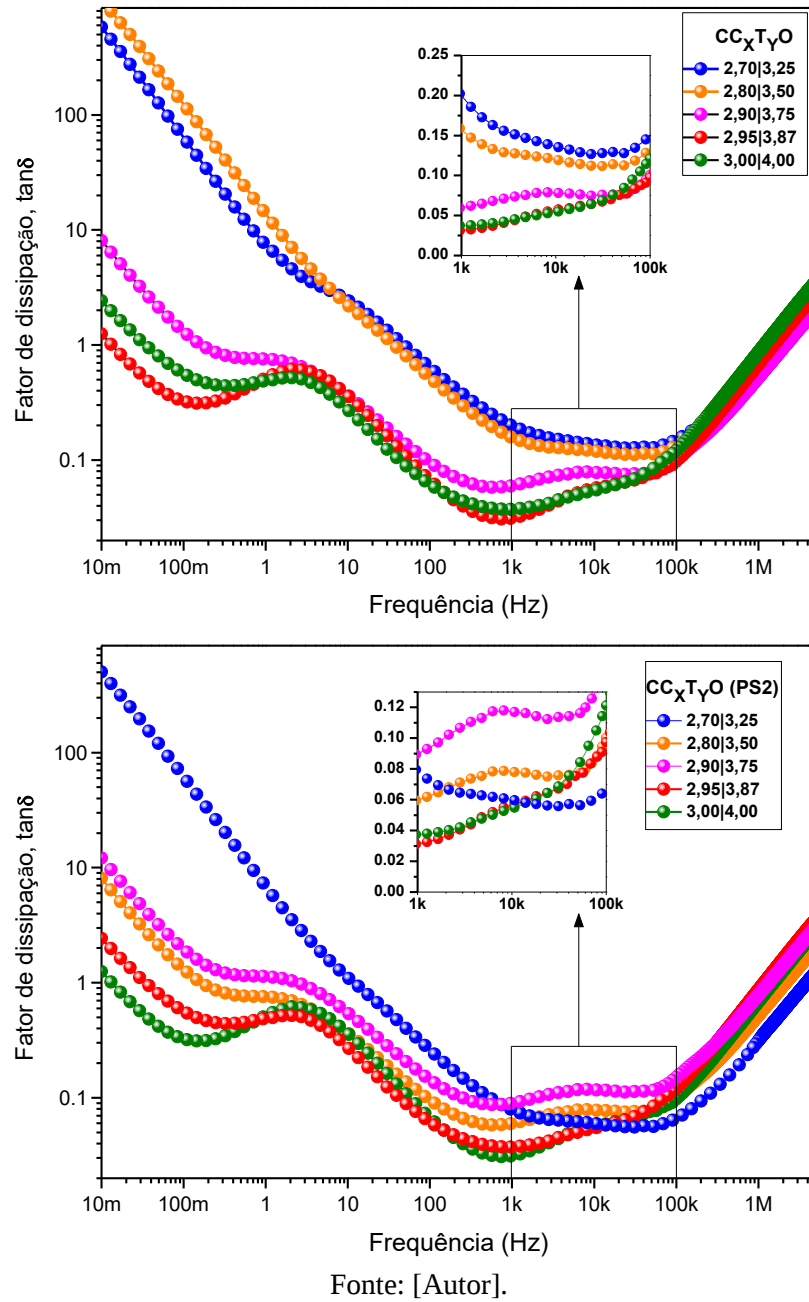


Fonte: [Autor].

Os processos de relaxação dielétrica estão relacionados aos fenômenos de polarização dos dipolos elétricos. A polarização é dependente da frequência, e essa dependência varia de acordo com a natureza do dipolo [79]. Esta relaxação atribuída à resposta dielétrica, nessa faixa de frequência média, pode corresponder a vários mecanismos de barreira, sendo, por exemplo, barreiras “*twin-type*” [107], [120], contornos de domínio [2], [62] que resultam dos limites gerados em regiões de tensões. Por outro lado, esse comportamento também pode estar associado à carga espacial em domínios nanométricos [79], [121] e defeitos planares, como os propostos por Bueno *et al.* [29] designado como *polaronic stacking fault defect model*. Neste último modelo, as falhas de empilhamento, a nível da nanoescala funcionam como uma grande associação de camadas de capacitores de barreira interna, resultando nos enormes valores de κ , observados em cerâmicas de CCTO. Esse fenômeno, chamado de *nanoscale barrier layer capacitance* (NBLC), leva a um enorme aumento de defeitos polarônicos. Posteriormente, Ribeiro *et al.* [96] mostraram que o processo de relaxamento de Debye que aparece em amostras de CCTO policristalinas, em alta frequência, tem natureza polarônica [193]. É possível que esses diferentes mecanismos de polarização justifiquem o comportamento dielétrico desse material, ou seja, um originário das fronteiras de domínios ou qualquer outro tipo de barreira interna, e outro gerado nas fronteiras de grão (explicado pelo modelo IBLC).

A Figura 71 mostra as curvas de $\tan\delta$ em função da frequência para as cerâmicas de $\text{CC}_x\text{T}_y\text{O}$ –(PS1/PS2). Em baixas frequências, mais precisamente a 1kHz, todas as cerâmicas apresentaram valores de dissipação abaixo de 0,21, onde as cerâmicas $\text{X|Y}_{[2,95|3,87]}$ (PS1/PS2) e $\text{X|Y}_{[3,00|4,00]}$ (PS1/PS2) apresentaram os menores, e, portanto, excelentes valores, atingindo $\sim 0,030$ e $\sim 0,035$, respectivamente. Este comportamento pode ser atribuído ao aprisionamento de carga livre nas interfaces dentro da cerâmica (polarização interfacial Maxwell-Wagner) e à interface entre a cerâmica e os eletrodos [195]. Nesta mesmo intervalo de frequências, se observou que as cerâmicas de $\text{CC}_x\text{T}_y\text{O}$ –(PS1/PS2) com teores estequiométricos de CuO e TiO_2 menores próximos da composição padrão do CCTO, apresentaram os mais baixos valores de $\tan\delta$. Ao retomar os resultados da caracterização estrutural, observa-se que esses valores de $\tan\delta$ podem estar associados a baixos níveis de fases secundárias, reduzindo a presença de interfaces nesses compostos, reduzindo assim o efeito de condutividade DC nesses materiais.

Figura 70. Curvas de $\tan\delta$ em função da frequência para as cerâmicas de $\text{CC}_x\text{T}_y\text{O}$ –PS1 (A) e $\text{CC}_x\text{T}_y\text{O}$ –PS2 (B).



Kwon *et al.* [118], Shao *et al.* [113], Fang *et al.* [65] e outros [74], [167], [179], sugeriram que as cerâmicas CCTO com maior percentual de fases CCTO e de fases secundárias inferiores exibiam melhores propriedades dielétricas. Estes estudos mostraram uma diminuição na permissividade com o aumento do conteúdo de fases secundárias, em particular CuO, assim, uma variação da composição padrão CCTO pode causar uma diminuição em κ . Portanto, essas sugestões estariam mais de acordo com os resultados obtidos especificamente para as cerâmicas $\text{X|Y}_{[2,95|3,87]}\text{PS2}$ e $\text{X|Y}_{[3,00|4,00]}\text{PS2}$, uma vez que a melhor resposta dielétrica, ou seja, com altos

valores de κ e menores valores de $\tan\delta$, foram apresentados pelas cerâmicas com maior quantidade de fase CCTO e menor presença das fases CuO e TiO₂. O papel da fase secundária de CaTiO₃ na resposta dielétrica das amostras de CCTO não pode ser ignorado, quando se considera que o CaTiO₃ apresenta permissividade de 200[184]. Isto sugere que esta fase secundária pode atuar como camadas de barreira nos contornos dos grãos, o que contribui para os altos valores de κ observados nas cerâmicas de CCTO [41]. Shao *et al.* [136] sugeriram que a existência de uma fase de CaTiO₃, formada pela deficiência de Cu²⁺, diminui a $\tan\delta$ para valores tão baixos quanto 0,05, em uma faixa de frequência de 120 kHz a 200 kHz. Essa fase pode ser determinante na resposta dielétrica desses compostos [207]. Rajabtabar-Darvishi *et al.* [184] relataram uma boa resposta dielétrica em amostras de CCTO sinterizadas a 1000 °C por 6 h. Os resultados de seus estudos de DRX revelaram uma presença máxima da fase CaTiO₃ acompanhada de uma quantidade mínima de CuO, sugerindo ser este o fato para justificar a razão para tais resultados.

Em relação aos resultados relacionados microestrutura, Marchin *et al.* [133] sugeriram uma estreita relação entre melhoras nas propriedades dielétricas com a distribuição de tamanho de grão de amostras de CCTO e variações estequiométricas. Nesse estudo, os autores mostram que os compostos com melhor resposta dielétrica apresentaram uma distribuição de tamanho de grão estreito. Essa sugestão é válida para os compostos do CC_xT_yO estudados, uma vez que as cerâmicas com a distribuição de tamanho de grão mais estreita e os maiores tamanhos de grão (X|Y_[2,95|3,87]PS2 e X|Y_[3,00|4,00]PS2) apresentaram os valores mais constantes de κ , assim como os menores valores de $\tan\delta$. Os autores associaram os valores baixos de constante dielétrica efetiva (ϵ_{eff}) com o aumento da fase CuO na microestrutura.

Sabe-se comumente que o oxigênio desempenha um papel fundamental no desenvolvimento das propriedades dos varistores em óxidos metálicos, sendo as boas propriedades elétricas não lineares em dispositivos não ôhmicos devido à formação de uma região de segregação de óxidos metálicos ou fases precipitadas [29]. Segundo a literatura, a referida região de contorno de grão, que no CCTO cerâmico é rica em CuO, poderia apresentar uma natureza semicondutora tipo p comparada à natureza semicondutora tipo-n dos grãos [104]. Conforme apresentado no capítulo anterior, a fase secundária rica em óxido de cobre é reduzida a Cu₂O durante o processo de sinterização, oxidando novamente a CuO no resfriamento junto com óxidos como Cu_{2-x}O, que

dão origem a estados aceitadores do tipo $V_{Cu'}$, $Cu^{+}_{Cu^{2+}}$ e $V_{Cu''}$ localizados nos contornos de grão [186].

Por último, pode se indicar que, existem dois tipos de barreiras isolantes presentes nas cerâmicas CCTO que podem afetar a resistividade: contornos de domínio e contornos de grão. A presença de contornos de domínio em materiais CCTO policristalinos foi confirmada. Domínios geralmente desenvolvidos dentro de grãos maiores de CCTO e sua densidade (número) é muito maior que a densidade dos contornos de grão. Isso é consistente com as observações de que a resposta de contorno de domínio é mais prevalente associadas com tamanho de grão maiores. Além disso, como foi mostrado, tanto as alturas dos picos quanto as frequências dos picos Z'' e M'' associados aos contornos do domínio são independentes da tensão aplicada, o que exclui os efeitos do eletrodo (a capacitância do efeito do eletrodo é uma função de campo aplicado) como a origem da anomalia observada. Dados esses fatores e a distância mais curta prevista entre os contornos de domínio versus os contornos de grão, é razoável acreditar que a resposta elétrica em frequências maiores está associada aos contornos de domínio, enquanto a resposta em frequências menores está associada aos contornos de grão. No entanto, as diferentes densidades espaciais de contornos de domínio e contornos de grão influenciam a mobilidade dos portadores de carga em diferentes frequências. Como os contornos de domínio estão mais próximos uns dos outros do que os contornos de grão, o relaxamento associado a essas barreiras ocorre em frequências mais altas.

Nos processos de sinterização com fase líquida, uma pequena quantidade de líquido favorece o rearranjo dos grãos e produz adensamento por meio de um empacotamento mais eficiente. Alguns autores [113], [118] descreveram que a estequiometria do cátion cobre é um fator decisivo na evolução da constante dielétrica do CCTO cerâmico e assim, qualquer desvio da estequiometria ideal causa uma diminuição dramática na constante dielétrica. No entanto, em amostras processadas por métodos químicos suaves, como coprecipitação, a constante dielétrica permanece alta mesmo na presença de excesso de cátions de cobre [41], [133]. Esse efeito provavelmente se deve ao fato de que é necessário que as amostras apresentem certa quantidade de fase secundária para desenvolver a microestrutura exigida pelo modelo IBLC. O aumento da constante dielétrica com o tempo de sinterização parece estar relacionado com a evolução da fase intergranular, sendo óbvio que uma menor presença final desta fase produziria um aumento na resposta dielétrica. Parece razoável, portanto, que a evolução da constante dielétrica em

tempos de sinterização longos seja fortemente influenciada pela natureza da fase intergranular, e não pela simples condição geométrica imposta no modelo IBLC.

6 CONCLUSÕES

Pós cerâmicos de $\text{CC}_x\text{T}_y\text{O}$ foram produzidos pelo método coprecipitado utilizando como precursores $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, CaCO_3 e $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. O coprecipitado foi calcinado em um processo de duas etapas térmicas acompanhado de três estágios de moagem. Os resultados indicam que os pós de $\text{CC}_x\text{T}_y\text{O}$ produzidos pela rota complexa de calcinação, apresentaram grande homogeneidade em sua composição química associada principalmente, à fase CCTO.

A presença de CuO e TiO_2 nas cerâmicas de $\text{CC}_x\text{T}_y\text{O}$ auxiliaram no processo de sinterização e densificação das cerâmicas, e não conduziram ao crescimento anômalo do tamanho de grão, devido à controlada presença dela; o qual favoreceu uma estreita distribuição de tamanho de grão, favorável para resultados dielétricos de $\tan\delta$.

Para fins comparativos, as amostras foram sinterizadas pelos dois métodos, os resultados sugerem que as condições do processo de sinterização PS2 foram aptas para obter a exclusão da fase líquida e o crescimento substancial dos grãos, onde as amostras com DTG estreito e maiores valores de tamanho médio de grão apresentaram o melhor comportamento e estabilidade da constante dielétrica, o que confirma a importância do tamanho médio de grãos para este parâmetro [188]. O aumento no tamanho de grão e/ou tamanho de microdomínio, poderá ser a explicação para este aumento da constante dielétrica.

A deficiência de CuO e TiO_2 associada à alta porcentagem de fases CCTO e CaTiO_3 resultou em cerâmicas com os maiores valores de κ e $\tan\delta$. Por outro lado, o crescimento de grão com tendência bimodal presente em alguns compostos, não foi associado com melhoras nas suas propriedades dielétricas. A melhor resposta dielétrica foi para os compostos $\text{X|Y}_{[2,95]3,87]}(\text{PS1/PS2})$ e $\text{X|Y}_{[3,00]4,00]}(\text{PS1/PS2})$ que apresentaram os menores valores de $\tan\delta$ (entorno de 0,030, a 1 kHz) associados com valores colossais de κ (entorno de $4,5 \times 10^4$, a 1 kHz). Esses resultados são bastante significativos quando se considera possíveis aplicações como capacitores cerâmicos e bateria de estado sólido. Os resultados mostraram também que as propriedades dielétricas nas cerâmicas de $\text{CC}_x\text{T}_y\text{O}$ estão intimamente relacionadas com a fase CCTO cristalina, possivelmente associada à formação de defeitos estruturais.

Os resultados dos espectros de EI indicam que as propriedades elétricas do material são fortemente dependentes da frequência. A técnica auxiliou no esclarecimento dos efeitos de grão, contornos de grão e interface eletrodo-amostra no transporte elétrico, facilitando a identificação e avaliação dos mecanismos de condução envolvidos em cada sistema (de polarização e de cargas), sugerindo que o CCTO é eletricamente heterogêneo, onde o grão semicondutor reage com o contorno do grão isolante, produzindo barreira eletrostática intrínseca na superfície dos contornos do grão. Com base no modelo *Brick-layer* se obteve um circuito elétrico equivalente com dois elementos paralelos conectados em série para a descrição das propriedades de transporte, como impedância, capacitância e Elemento de Fase Constante (CPE). A contribuição devido ao efeito de eletrodo está em quase todas as amostras analisadas, com exceção da amostra $X|Y_{[2,70|3,25]}(PS1/PS2)$ e $X|Y_{[2,80|3,50]}(PS1/PS2)$, onde se fez necessário o uso de três associações, não havendo a necessidade do uso de outra associação para ajustar melhor as curvas experimentais. A maioria das amostras não apresentam arcos separadamente visíveis, devido à alta impedância das amostras, indicando a necessidade de realizar o estudo de espectroscopia de impedância com uma temperatura maior para aumentar a densidade de portadores de carga, variando assim os valores de resistência. Os resultados obtidos revelam que a técnica de EI é uma excelente ferramenta para a caracterização destes materiais, pois fornece informações acerca da estrutura do material e de fenômenos relacionados com cada região do material, fornecendo parâmetros próprios de cada um.

Uma dupla barreira de potencial do tipo Schottky poderia estar sendo criada na interface entre os grãos devido à carga aprisionada nos estados aceitadores, o que causa a deformação da banda de condução através do contorno de grão. Como resultado, uma barreira de potencial efetiva e uma camada de deflexão são criadas entre as regiões de contorno de grão e grão, devido à recombinação de elétrons livres e lacunas. Esses modelos não levam em conta a natureza da fase intergranular, uma vez que a resposta global da barreira é bem determinada pela barreira de potencial do tipo *Schottky*. Esta propriedade não foi testada neste trabalho, esta propriedade pode ser verificada através de uma curva IV, que se sugere realizar para estudos futuros.

7 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] M. A. Subramanian, D. Li, N. Duan, B. A. Reisner, and A. W. Sleight, “High dielectric constant in $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and $\text{ACu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$ phases,” *J. Solid State Chem.*, vol. 151, no. 2, pp. 323–325, 2000, doi: 10.1006/jssc.2000.8703.
- [2] T.-T. Fang and H.-K. Shiao, “Mechanism for developing the boundary barrier layers of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 87, no. 11, pp. 2072–2079, 2004.
- [3] A. P. Ramirez *et al.*, “Giant dielectric constant response in a copper-titanate,” *Solid State Commun.*, vol. 115, no. 5, pp. 217–220, 2000, doi: 10.1016/S0038-1098(00)00182-4.
- [4] S. Jin, H. Xia, and Y. Zhang, “Effect of La-doping on the properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ dielectric ceramics,” *Ceram. Int.*, vol. 35, no. 1, pp. 309–313, 2009.
- [5] C. C. Homes, T. Vogt, S. M. Shapiro, S. Wakimoto, and A. P. Ramirez, “Optical response of high-dielectric-constant perovskite-related oxide,” *Science (80-.)*, vol. 293, no. 5530, pp. 673–676, 2001, doi: 10.1126/science.1061655.
- [6] W.-X. Yuan, Q. Wu, C. Liu, Z. Luo, and Z. Li, “Effect of phase purity on dielectric properties of $\text{CaCu}_{3+x}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics,” *Solid State Sci.*, vol. 24, pp. 58–61, 2013, doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2013.07.006.
- [7] C. K. Yeoh, M. F. Ahmad, and Z. A. Ahmad, “Effects of Cu and Ti excess on the dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ prepared using a wet chemical method,” *J. Alloys Compd.*, vol. 443, no. 1–2, pp. 155–160, 2007, doi: 10.1016/j.jallcom.2006.10.016.
- [8] E. J. Abram, D. C. Sinclair, and A. R. West, “A Strategy for Analysis and Modelling of Impedance Spectroscopy Data of Electroceramics: Doped Lanthanum Gallate,” *J. Electroceramics*, vol. 10, no. 3, pp. 165–177, 2003, doi: 10.1023/B:JECR.0000011215.56084.87.
- [9] M. V. Gelfuso, J. O. M. Uribe, and D. Thomazini, “Deficient or excessive CuO-TiO_2 phase influence on dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics,” *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, vol. 16, no. 2, pp. 868–882, 2019, doi: 10.1111/ijac.13140.
- [10] M. a. Ponce, M. a. Ramirez, F. Schipani, E. Joanni, J. P. Tomba, and M. S. Castro, “Electrical behavior analysis of n-type $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ thick films exposed to different atmospheres,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 35, no. 1, pp. 153–161, Jan. 2015, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2014.08.041.
- [11] A. A. Felix, J. L. M. Rupp, J. A. Varela, and M. O. Orlandi, “Multi-functional properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ thin films,” *J. Appl. Phys.*, vol. 112, no. 054512, p. 7, 2012, doi:

10.1063/1.4751344.

- [12] B. A. Bender and M.-J. Pan, "The effect of processing on the giant dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$," *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 117, no. 3, pp. 339–347, 2005.
- [13] L. Singh, U. S. Rai, K. D. Mandal, and N. B. Singh, "Progress in the growth of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and related functional dielectric perovskites," *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.*, vol. 60, no. 2, pp. 15–62, 2014, doi: 10.1016/j.pcrysgrow.2014.04.001.
- [14] K. P. Chen and X. W. Zhang, "Synthesis of calcium copper titanate ceramics via the molten salts method," *Ceram. Int.*, vol. 36, no. 5, pp. 1523–1527, 2010, doi: 10.1016/j.ceramint.2010.02.018.
- [15] A. A. Felix, M. O. Orlandi, and J. A. Varela, "Schottky-type grain boundaries in CCTO ceramics," *Solid State Commun.*, vol. 151, no. 19, pp. 1377–1381, 2011, doi: 10.1016/j.ssc.2011.06.012.
- [16] A. K. Thomas, K. Abraham, J. Thomas, and K. V. Saban, "Structural and dielectric properties of A- and B-sites doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics," *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 8, pp. 10250–10255, 2015, doi: 10.1016/j.ceramint.2015.04.138.
- [17] C. H. Mu, P. Liu, Y. He, J. P. Zhou, and H. W. Zhang, "An effective method to decrease dielectric loss of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics," *J. Alloys Compd.*, vol. 471, no. 1–2, pp. 137–141, 2009, doi: 10.1016/j.jallcom.2008.04.040.
- [18] D. C. Sinclair, T. B. Adams, F. D. Morrison, and A. R. West, " $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: One-step internal barrier layer capacitor," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 80, no. 12, pp. 2153–2155, 2002, doi: 10.1063/1.1463211.
- [19] C.-M. Wang, K.-S. Kaob, S.-Y. Linc, Y.-C. Chenc, and S.-C. Weng, "Processing and properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 69, no. 2–3, pp. 608–610, 2008.
- [20] S. Sen, P. Sahu, and K. Prasad, "A novel technique for the synthesis of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics," *Mater. Sci.*, vol. 28, no. 1, pp. 1–7, 2010.
- [21] D. Thomazini, M. V. Gelfuso, G. M. S. Volpi, and J. A. Eiras, "Conventional and microwave-a sintering of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics obtained from coprecipitated powders," *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, vol. 9, pp. 1–9, 2014, doi: 10.1111/ijac.12235.
- [22] W. Li and R. W. Schwartz, "Maxwell-Wagner relaxations and their contributions to the high permittivity of calcium copper titanate ceramics," *Phys. Rev. B*, vol. 75, no. 1, p. 012104, Jan. 2007, doi: 10.1103/PhysRevB.75.012104.
- [23] J. Liu, C. Duan, W. N. Mei, R. W. Smith, and J. R. Hardy, "Dielectric properties and Maxwell–Wagner relaxation of compounds $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Bi}_{2/3}, \text{Y}_{2/3}, \text{La}_{2/3}$)," *J.*

- Appl. Phys.*, vol. 98, no. 093703, p. 6, 2005.
- [24] A. K. Jonscher, *Dielectric relaxation in solids*. London: Chelsea Dielectrics Press, 1983.
 - [25] A. J. Moulson and J. M. Herbert, *Electroceramics, Properties, Applications*, 2nd Editio. Chichester, England: John Wiley & Sons Ltd, 2003.
 - [26] L. He, J. Neaton, M. Cohen, D. Vanderbilt, and C. Homes, “First-principles study of the structure and lattice dielectric response of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$,” *Phys. Rev. B*, vol. 65, no. 1–11, p. 214112, 2002.
 - [27] B. T. B. Adams, D. C. D. C. Sinclair, and A. R. A. R. West, “Giant Barrier Layer Capacitance Effects in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Ceramics,” *Adv. Mater.*, vol. 14, no. 18, pp. 1321–1323, 2002.
 - [28] S. Y. Chung, I. D. Kim, and S. J. L. Kang, “Strong nonlinear current–voltage behaviour in perovskite-derivative calcium copper titanate,” *Nat. Mater.*, vol. 3, no. 11, pp. 774–778, 2004, doi: 10.1038/nmat1238.
 - [29] P. R. Bueno *et al.*, “A polaronic stacking fault defect model for $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ material: an approach for the origin of the huge dielectric constant and semiconducting coexistent features,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 42, no. 5, p. 055404, 2009, doi: 10.1088/0022-3727/42/5/055404.
 - [30] P. Leret, J. F. Fernandez, J. de Frutos, and D. Fernández-Hevia, “Nonlinear I–V electrical behaviour of doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 27, no. 13–15, pp. 3901–3905, 2007.
 - [31] J. O. M. Uribe, “Influência do eutético CuO-TiO_2 nas propriedades estruturais, microestruturais e dielétricas de cerâmicas de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$,” Universidade Federal De Itajubá, 2016.
 - [32] R. M. Hazen, “Perovskitas,” *Investig. Cienc.*, vol. 143, 1988.
 - [33] R. H. Mitchell, *Perovskites: Modern and ancient*. Thunder Bay, Canada: Almaz Press, 2002.
 - [34] William Brant, “The first perovskite – Calcium Titanate,” January 22, 2014. <http://www.iycr2014.org/learn/crystallography365/articles/20140122>.
 - [35] C. E. Alarcón, “Síntesis y caracterización estructural, eléctrica y magnética de la perovskita compleja $\text{Sr}_2\text{TiMoO}_6$ utilizando el método de reacción de estado sólido,” Universidad Nacional de Colombia, 2011.
 - [36] F. Andorka, “Perovskite: Next big thing in thin-film solar cells?,” *Solar power world*, Cleveland, p. 2, 2014.
 - [37] V. M. Goldschmidt, “Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente,” *Skr. Nor.*

Videnskaps, vol. 8, 1926.

- [38] A. Shaheen, J. Alam, and M. S. Anwar, “Band structure and electrical conductivity in Semiconductors,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 21, no. 14, pp. 1010–1013, 2018, doi: 10.1103/PhysRevLett.21.1010.
- [39] J. E. Rodrigues, D. M. Bezerra, and A. C. Hernandez, “Ordering effect on the electrical properties of stoichiometric Ba₃CaNb₂O₉-based perovskite ceramics,” *Ceram. Int.*, vol. 43, no. 16, pp. 14015–14022, Nov. 2017, doi: 10.1016/j.ceramint.2017.07.133.
- [40] D. P. Shay, N. J. Podraza, N. J. Donnelly, and C. A. Randall, “High energy density, high temperature capacitors utilizing Mn-doped 0.8CaTiO₃-0.2CaHfO₃ ceramics,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 95, no. 4, pp. 1348–1355, 2012, doi: 10.1111/j.1551-2916.2011.04962.x.
- [41] J. M. Albella and J. M. Martínez Duart, *Física de dieléctricos: Aplicación a los materiales y dispositivos electroópticos*. Barcelona: Ed. B, 1984.
- [42] B. Wul and J. M. Goldman, “Dielectric constants of titanates of metals of the second group,” *C.R. Acad. Sci. U.R.S.S.*, vol. 46, 1945.
- [43] B. Jaffe, J. W. R. Cook, and H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics*. New York: Academic Press, 1971.
- [44] A. Deschanvres, B. Ravenau, and F. Tollemer, “Remplacement de metal bivalent par le cuivre dans les titanates de type perowskite,” *Bull. Chim. Soc. Fr.*, vol. 11, pp. 4077–4078, 1967.
- [45] R. Schmidt and D. C. Sinclair, “CaCu₃Ti₄O₁₂ (CCTO) Ceramics for capacitor applications,” in *Capacitors: Theory of Operation, Behavior and Safety Regulations*, K. N. Muller, Ed. Nova Science Publishers, Inc., 2013, pp. 1–33.
- [46] R. Naves dos Reis, “Síntese cerâmica ferroelétrica de PMN e PMN-PT livres de fase Pirocloro,” Universidade Estadual Paulista, Campus de Ilha Solteira, 2005.
- [47] E. Barsoukov and J. R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications*, 2 edition. Hoboken, New Jersey: A John Wiley & Sons, Inc., 2005.
- [48] J. E. Bauerle, “Study of solid electrolyte polarization by a complex admittance method,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 30, no. 12, pp. 2657–2670, 1969, doi: 10.1016/0038-1098(69)90484-0.
- [49] J. P. Heath, “Simulation of Impedance Spectroscopy in Electroceramics Using a Finite Element Method,” The University of Sheffield, 2017.
- [50] E. S. Arbintarso, “Bulk and Grain Boundary Electrical Behaviours in Nb and Sn Doped Calcium Copper Titanium Oxide,” University of Manchester, 2014.

- [51] W. Choi, H.-C. Shin, J. M. Kim, J.-Y. Choi, and W.-S. Yoon, “Modeling and applications of electrochemical impedance spectroscopy (Eis) for lithium-ion batteries,” *J. Electrochem. Sci. Technol.*, vol. 11, no. 1, pp. 1–13, 2020, doi: 10.33961/jecst.2019.00528.
- [52] S. Sarker, A. J. S. Ahammad, H. W. Seo, and D. M. Kim, “Electrochemical impedance spectra of dye-sensitized solar cells: Fundamentals and spreadsheet calculation,” *Int. J. Photoenergy*, vol. 2014, no. Article ID 851705, p. 17, 2014, doi: 10.1155/2014/851705.
- [53] B. Romero, G. del Pozo, B. Arredondo Conchillo, D. Martín-Martín, E. Hernández-Balaguera, and M. del C. López-González, “Characterization of organic and perovskite solar cells by impedance spectroscopy,” in *Proceedings of the Women in Renewable Energy (WiRE), Toronto, ON, Canada*, 2019, p. 11.
- [54] R. S. S. Junior, “Propriedades estruturais, elétricas e ópticas do composto LaCrO_3 dopado com Al produzido pelo método da combustão,” Universidade Federal De Sergipe, 2018.
- [55] V. F. Lvovich, *Impedance Spectroscopy: Applications to Electrochemical and Dielectric Phenomena*, 1st ed. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, 2012.
- [56] C. H. Kim *et al.*, “Persistent photoexcitation effect on the poly(3-hexylthiophene) film: Impedance measurement and modeling,” *Synth. Met.*, vol. 162, pp. 460–465, Apr. 2012, doi: 10.1016/j.synthmet.2011.12.021.
- [57] P. Braun, C. Uhlmann, A. Weber, H. Störmer, D. Gerthsen, and E. Ivers-Tiffée, “Separation of the bulk and grain boundary contributions to the total conductivity of solid lithium-ion conducting electrolytes,” *J. Electroceramics*, vol. 38, no. 2–4, pp. 157–167, 2017, doi: 10.1007/s10832-016-0061-y.
- [58] D. Mančić, V. Paunović, M. Radmanović, and L. Živković, “Application of impedance spectroscopy for electrical characterization of ceramic materials,” *Electronics*, vol. 13, no. 1, pp. 11–17, 2009.
- [59] J. R. Macdonald, “Impedance spectroscopy of manganite films prepared by metalorganic chemical vapor deposition,” *Ann. Biomed. Eng.*, vol. 20, pp. 289–305, 1992, doi: 10.1166/jnn.2011.5092.
- [60] M. Li, D. C. Sinclair, and A. R. West, “Extrinsic origins of the apparent relaxorlike behavior in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics at high temperatures: A cautionary tale,” *J. Appl. Phys.*, vol. 109, no. 8, Apr. 2011, doi: 10.1063/1.3572256.
- [61] S. C. Das, S. Katiyal, and T. Shripathi, “Impedance spectroscopy of Bi-rich BiFeO_3 : Twin thermal-activations,” *J. Appl. Phys.*, vol. 124, no. 17, Nov. 2018, doi:

10.1063/1.5047025.

- [62] Filipe Miguel Borges Amaral, “Preparação e caracterização de materiais com constante dielétrica colossal baseados em CCTO,” Universidade de Aveiro, 2010.
- [63] M. J. Abu, J. J. Mohamed, M. F. Ain, and Z. A. Ahmad, “Phase structure, microstructure and broadband dielectric response of Cu nonstoichiometry $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramic,” *J. Alloys Compd.*, vol. 683, pp. 579–589, 2016, doi: 10.1016/j.jallcom.2016.04.318.
- [64] S. Kwon, “Effects of doping, cation stoichiometry, and the processing conditions on the dielectric properties of K $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Ceramics,” Oregon State University, 2008.
- [65] T. T. Fang, L. T. Mei, and H. F. Ho, “Effects of Cu stoichiometry on the microstructures, barrier-layer structures, electrical conduction, dielectric responses, and stability of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$,” *Acta Mater.*, vol. 54, pp. 2867–2875, 2006, doi: 10.1016/j.actamat.2006.02.037.
- [66] M. A. Hernández, N. Masó, and A. R. West, “On the correct choice of equivalent circuit for fitting bulk impedance data of ionic/electronic conductors,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 108, no. 15, Apr. 2016, doi: 10.1063/1.4946008.
- [67] M. A. Hernandez and A. R. West, “Dipolar relaxation and impedance of an yttria-stabilised zirconia ceramic electrolyte,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, pp. 1298–1305, Jan. 2016, doi: 10.1039/c5ta08990e.
- [68] S. Thakur, R. Rai, I. Bdikin, and M. A. Valente, “Impedance and modulus spectroscopy characterization of Tb modified $\text{Bi}_{0.8}\text{A}_{0.1}\text{Pb}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_3$ ceramics,” *Mater. Res.*, vol. 19, no. 1, pp. 1–8, Jan. 2016, doi: 10.1590/1980-5373-MR-2015-0504.
- [69] M. Belal Hossen and A. K. M. Akther Hossain, “Complex impedance and electric modulus studies of magnetic ceramic $\text{Ni}_{0.27}\text{Cu}_{0.10}\text{Zn}_{0.63}\text{Fe}_2\text{O}_4$,” *J. Adv. Ceram.*, vol. 4, no. 3, pp. 217–225, 2015, doi: 10.1007/s40145-015-0152-2.
- [70] E. Locorotondo *et al.*, “Modeling and simulation of Constant Phase Element for battery Electrochemical Impedance Spectroscopy,” in *5th International forum on Research and Technology for Society and Industry (RTSI)*, 2019, pp. 225–230, doi: 10.1109/RTSI.2019.8895597.
- [71] M. Martini, T. Matencio, N. Alonso-Vante, and M. A. De Paoli, “Electrochemical Impedance Spectroscopy of Dodecylsulphate Doped Polypyrrole Films in the Dark and under Illumination,” *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 11, no. 1, pp. 50–58, 2000, doi: 10.1590/S0103-50532000000100010.
- [72] B. Y. Chang, “Conversion of a constant phase element to an equivalent capacitor,” *J. Electrochem. Sci. Technol.*, vol. 11, no. 3, pp. 318–321, Aug. 2020, doi:

- 10.33961/jecst.2020.00815.
- [73] Ravikant, S. Singh, V. N. Ojha, and A. Kumar, “Effect of temperature and humidity on dielectric and impedance properties of $\text{K}(\text{Nb}_{0.8}\text{Ta}_{0.2})_{0.99}\text{Mn}_{0.01}\text{O}_3$ electroceramics,” *Mater. Res. Express*, vol. 7, no. 4, Apr. 2020, doi: 10.1088/2053-1591/ab8587.
 - [74] R. Schmidt, S. Pandey, P. Fiorenza, and D. C. Sinclair, “Non-stoichiometry in ‘ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ’ (CCTO) ceramics,” 2013. doi: 10.1039/c3ra41319e.
 - [75] S. Rani, N. Ahlawat, R. Punia, K. M. Sangwan, and P. Khandelwal, “Dielectric and impedance studies of La and Zn co-doped complex perovskite $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramic,” *Ceram. Int.*, vol. 44, no. 18, pp. 23125–23136, 2018, doi: 10.1016/j.ceramint.2018.09.121.
 - [76] Agilent Technologies, “Solutions for measuring permittivity and permeability with LCR meters and impedance analyzers,” 5980–2862EN, 2014.
 - [77] P. Barber *et al.*, *Polymer composite and nanocomposite dielectric materials for pulse power energy storage*, vol. 2, no. 4. 2009.
 - [78] J. de los S. Guerra, “Dispersão dielétrica em materiais ferroelétricos,” Universidade Federal de São Carlos, 2004.
 - [79] W. C. Ribeiro, “Estudo da correlação entre propriedades não-ôhmicas, processos de relaxação dielétrica e microestrutura de cerâmicas policristalinas do tipo $(\text{Ca}_{1/4}\text{Cu}_{3/4})\text{TiO}_3$,” Universidade Estadual Paulista Campus de Araraquara, 2010.
 - [80] C. J. Frosch, “Improved silicon carbide varistors,” *Bell Lab. Rec.*, vol. 32, no. 10, pp. 336–340, 1954.
 - [81] H. F. Dienel, “Silicon carbide varistors: Properties and construction,” *Bell Lab. Rec.*, vol. 34, pp. 407–11, 1956.
 - [82] H. de O. Rodrigues, “Estudo das propriedades estruturais e elétricas da matriz cerâmica BiFeO_3 (BFO) com aditivos Bi_2O_3 e PbO para aplicação em dispositivos eletrônicos,” Universidade Federal do Ceará, 2010.
 - [83] H. Thurnaurer and J. Deaderick, “Patent No. 2,429,588,” filed (1941), U.S.A, 1947.
 - [84] E. Wainer and S. Salomon, “The titanium alloy manufacturing company, electrical testing laboratory, Reports N° 8 and N° 9,” 1942.
 - [85] T. Ogawa and S. Waku, “On barium titanate ceramics,” *busseiron kenkyu (Japan)*, vol. 6, no. 1, pp. 1–47, 1947.
 - [86] Y. Xu, *Ferroelectric materials and their applications*. North Holland, 1991.
 - [87] G. A. Smolenskii, V. A. Bokov, V. A. Isupov, N. N. Krainik, R. E. Pasynkov, and A. I. Sokolov, *Ferroelectrics and related materials*. New York: Gordon and Breach, 1984.

- [88] M. Matsuoka, "Nonohmic properties of zinc oxide ceramics," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 10, no. 6, pp. 736–746, 1971.
- [89] M. F. Yan and W. W. Rhopes, "Preparation and properties of TiO_2 varistors," *Appl. Physic Lett.*, vol. 40, no. 6, pp. 536–537, 1982.
- [90] S. A. Pianaro, P. R. Bueno, P. Olivi, E. Longo, and J. A. Varela, "Effect of Bi_2O_3 addition on the microstructure and electrical properties of the $\text{SnO}_2\text{CoO.Nb}_2\text{O}_5$ varistor system," *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 16, no. 8, pp. 634–638, 1997.
- [91] A. Lopera, C. Garcia, M. Ramírez, C. Paucar, and J. Marín, "Evaluación de las propiedades microestructurales y dieléctricas de titanato de cobre calcio obtenido por dos rutas de autocombustión," *Rev. Colomb. Mater.*, vol. 5, pp. 269–276, 2013.
- [92] D. V. Sampaio, "Caracterização elétrica e dielétrica de cerâmicas de BaTiO_3 e $\text{Ba}_{0,77}\text{Ca}_{0,23}\text{TiO}_3$ sintetizadas pelo método sol gel proteico," Universidade Federal De Sergipe, 2012.
- [93] W. D. Callister, *Materials science and engineering an introduction*, 8th ed. Editorial John Wiley & Sons, Inc., 2009.
- [94] B. Bochu, M. N. Deschizeaux, J. C. Joubert, a. Collomb, J. Chenavas, and M. Marezio, "Synthèse et caractérisation d'une série de titanates pérowskites isotopes de $[\text{CaCu}_3](\text{Mn}_4)\text{O}_{12}$," *J. Solid State Chem.*, vol. 29, no. 2, pp. 291–298, 1979, doi: 10.1016/0022-4596(79)90235-4.
- [95] R. Lo Nigro, R. G. Toro, G. Malandrino, I. L. Fragalà, V. Raineri, and P. Fiorenza, "Praseodymium based high-k dielectrics grown on Si and SiC substrates," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 9, no. 6, pp. 1073–1078, 2006.
- [96] W. C. Ribeiro, E. Joanni, R. Savu, and P. R. Bueno, "Nanoscale effects and polaronic relaxation in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ compounds," *Solid State Commun.*, vol. 151, no. 2, pp. 173–176, 2011, doi: 10.1016/j.ssc.2010.10.034.
- [97] R. Yu, H. Xue, Z. Cao, L. Chen, and Z. Xiong, "Effect of oxygen sintering atmosphere on the electrical behavior of CCTO ceramics," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 32, no. 6, pp. 1245–1249, 2012, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2011.11.039.
- [98] M. Fariz, a B. Rahman, J. J. Mohamed, M. F. Ain, and S. D. Hutagalung, "The effect of MgO dopant on the dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics," *Mater. Res. Bull.*, vol. 620, pp. 219–223, 2013, doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.620.219.
- [99] E. Joanni, R. Savu, P. R. Bueno, E. Longo, and J. A. Varela, "P-type semiconducting gas sensing behavior of nanoporous Rf sputtered $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ thin films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, no. 13, pp. 1–4, 2008, doi: 10.1063/1.2905810.

- [100] T.-T. Fang and L.-T. Mei, "Evidence of Cu deficiency: A key point for the understanding of the mystery of the giant dielectric constant in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 90, no. 2, pp. 638–640, 2007, doi: 10.1111/j.1551-2916.2006.01419.x.
- [101] J. Zhao, J. Liu, and G. Ma, "Preparation, characterization and dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics," *Ceram. Int.*, vol. 38, no. 2, pp. 1221–1225, Mar. 2012, doi: 10.1016/j.ceramint.2011.08.052.
- [102] T. B. Adams, D. C. Sinclair, and A. R. West, "Decomposition reactions in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 89, no. 9, pp. 2833–2838, 2006.
- [103] J. Li, M. A. Subramanian, H. D. Rosenfeld, C. Y. Jones, B. H. Toby, and A. W. Sleight, "Clues to the giant dielectric constant of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ in the defect structure of $\text{SrCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$," *Chem. Mater.*, vol. 16, no. 25, pp. 5223–5225, 2004.
- [104] A. Felix *et al.*, "Role of oxygen on the phase stability and microstructure evolution of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 37, pp. 129–136, 2016, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2016.07.039.
- [105] L. Wu, Y. Zhu, S. Par, S. Shapiro, G. Shirane, and J. Taftø, "Defect structure of the high-dielectric-constant perovskite $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$," *Phys. Rev. B*, vol. 71, no. 014118, 2005.
- [106] Y. Zhu *et al.*, "Nanoscale disorder in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: a new route to the enhanced dielectric response," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 99, no. 037602–1–037602–4, 2007.
- [107] M. A. Subramanian and A. W. Sleight, " $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and $\text{ACu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$ perovskites: High dielectric constants and valence degeneracy," *Solid State Sci.*, vol. 4, no. 3, pp. 347–351, 2002, doi: 10.1016/S1293-2558(01)01262-6.
- [108] J. Li, A. W. Sleight, and M. A. Subramanian, "Evidence for internal resistive barriers in a crystal of the giant dielectric constant material: $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$," *Solid State Commun.*, vol. 135, no. 4, pp. 260–262, 2005.
- [109] M.-H. Whangbo and M. A. Subramanian, "Structural model of planar defects in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ exhibiting a giant dielectric constant," *Chem. Mater.*, vol. 18, no. 14, pp. 3257–3260, 2006.
- [110] T. B. Adams, D. C. Sinclair, and A. R. West, "Characterization of Grain Boundary Impedances in Fine- and Coarse-Grained $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Ceramics," *Phys. Rev. B*, vol. 73, no. 094124, 2006.
- [111] J.-C. M'Peko, "Alcance y posibilidades de la espectroscopia dieléctrica en el estudio y caracterización de materiales ferroeléctricos," Universidad de la Habana, Cuba, 1998.
- [112] S.-Y. Chung, "Lattice distortion and polarization switching in calcium copper titanate," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 87, no. 052901, 2005.

- [113] S. F. Shao, J. L. Zhang, P. Zheng, and C. L. Wang, "Effect of Cu-stoichiometry on the dielectric and electric properties in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics," *Solid State Commun.*, vol. 142, no. 5, pp. 281–286, 2007, doi: 10.1016/j.ssc.2007.02.025.
- [114] L. H. Oliveira *et al.*, "Correlation between photoluminescence and structural defects in $\text{Ca}_{1+x}\text{Cu}_{3-x}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ systems," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 96, no. 1, pp. 209–217, 2013.
- [115] J. W. Liu *et al.*, "Dielectric properties of Eu-doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ with different compensation mechanisms," *Acta Metall. Sin. (English Lett.)*, vol. 30, no. 2, pp. 97–103, 2017, doi: 10.1007/s40195-016-0522-y.
- [116] C. H. Kim *et al.*, "Effect of Mn doping on the temperature-dependent anomalous giant dielectric behavior of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$," *Phys. Rev. B*, vol. 85, no. 245210, 2012.
- [117] L. He, J. B. Neaton, D. Vanderbilt, and M. H. Cohen, "Lattice dielectric response of $\text{CdCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ from first principles," *Phys. Rev. B*, vol. 67, no. 1, p. 012103, 2003, doi: 10.1103/PhysRevB.67.012103.
- [118] S. Kwon, C. C. Huang, M. a. Subramanian, and D. P. Cann, "Effects of cation stoichiometry on the dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$," *J. Alloys Compd.*, vol. 473, pp. 433–436, 2009, doi: 10.1016/j.jallcom.2008.06.015.
- [119] A. Y. Cortés-Peña, T. D. Rolin, and C. W. Hill, "A Novel Solid State Ultracapacitor," in *National Aeronautics and Space Administration*, 2017, no. ID 20170010147, p. 44, [Online]. Available: <http://www.sti.nasa.gov>.
- [120] M. H. Cohen, J. B. Neaton, L. He, and D. Vanderbilt, "Extrinsic models for the dielectric response of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$," *J. Appl. Phys.*, vol. 94, no. 5, pp. 3299–3306, 2003, doi: 10.1063/1.1595708.
- [121] P. Lunkenheimer, R. Fichtl, S. G. Ebbinghaus, and A. Loidl, "Nonintrinsic origin of the colossal dielectric constants in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 70, no. 17, pp. 1–4, 2004, doi: 10.1103/PhysRevB.70.172102.
- [122] S. Kwon and D. P. Cann, "Relationship among the phase equilibria, microstructures, and dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics via different sintering time," *J. Mater. Sci.*, vol. 44, no. 15, pp. 4117–4123, 2009, doi: 10.1007/s10853-009-3597-2.
- [123] X. J. Luo *et al.*, "Voltage dependent capacitances in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$," *J. Appl. Phys.*, vol. 109, no. 084113, p. 8, 2011, doi: 10.1063/1.3562180.
- [124] M. Sahu, S. Hajra, and R. N. P. Choudhary, "Synthesis and anomalous behavior of electrical properties of Ba modified $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$," *J. Chinese Adv. Mater. Soc.*, vol. 6, no. 4, pp. 382–396, 2018, doi: 10.1080/22243682.2018.1485512.
- [125] G. Zang, J. Zhang, P. Zheng, J. Wang, and C. Wang, "Grain boundary effect on the

- dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 38, no. 11, pp. 1824–1827, 2005, doi: 10.1088/0022-3727/38/11/022.
- [126] T. K. Gupta and W. G. Carlson, “A grain-boundary defect model for instability/stability of a ZnO varistor,” *J. Mater. Sci.*, vol. 20, no. 10, pp. 3487–3500, 1985, doi: 10.1007/BF01113755.
- [127] H. Fan, Q. Zheng, and B. Peng, “Microstructure, dielectric and pyroelectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics fabricated by tape-casting method,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 48, no. 9, pp. 3278–3283, 2013, doi: 10.1016/j.materresbull.2013.05.026.
- [128] D. D. Liu, “Insulation resistance degradation in Ni-BaTiO₃ multilayer ceramic capacitors,” *IEEE Trans. Components, Packag. Manuf. Technol.*, vol. 5, no. 1, pp. 40–48, 2015, doi: 10.1109/TCPMT.2014.2374576.
- [129] T.-T. Fang and C. P. Liu, “Evidence of the internal domains for inducing the anomalously high dielectric constant of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$,” *Chem. Mater.*, vol. 17, no. 20, pp. 5167–5171, 2005.
- [130] G. Cao, L. Feng, and C. Wang, “Grain-boundary and subgrain-boundary effects on the dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 40, no. 9, pp. 2899–2905, May 2007, doi: 10.1088/0022-3727/40/9/035.
- [131] M. O. Orlandi, M. A. Ramirez, C. R. Foschini, A. A. Felix, and J. A. Varela, “Giant dielectric constant materials and their applications,” in *Sol-gel processing for conventional and alternative energy*, M. Aparicio, A. Jitianu, and L. C. Klein, Eds. New York, 2012, pp. 123–146.
- [132] M. J. Pan and B. A. Bender, “A bimodal grain size model for predicting the dielectric constant of calcium copper titanate ceramics,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 88, no. 9, pp. 2611–2614, 2005, doi: 10.1111/j.1551-2916.2005.00455.x.
- [133] L. Marchin, S. Guillemet-Fritsch, B. Durand, A. a. Levchenko, A. Navrotsky, and T. Lebey, “Grain growth-controlled giant permittivity in soft chemistry $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 91, no. 2, pp. 485–489, 2008, doi: 10.1111/j.1551-2916.2007.02174.x.
- [134] C.-F. Yang, “Improvement of the sintering and dielectric characteristics of surface barrier layer capacitors by CuO addition,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 35, no. 3, pp. 1806–1813, 1996.
- [135] T. Li, K. Fang, J. Hao, Y. Xue, and Z. Chen, “The effect of Ca-rich on the electric properties of $\text{Ca}_{1+x}\text{Cu}_{3-x}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ polycrystalline system,” *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 176, no. 2, pp. 171–176, 2011.

- [136] M. J. Abu, J. J. Mohamed, M. F. Ain, and Z. A. Ahmad, "Effect of Cu-excess on the microstructure and microwave dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics," *Adv. Mater. Res.*, vol. 1087, no. JANUARY 2015, pp. 50–54, 2015, doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.1087.50.
- [137] Y. H. Lin, J. Cai, M. Li, C. W. Nan, and J. He, "High dielectric and nonlinear electrical behaviors in TiO_2 -rich $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, no. 17, pp. 172902–1–3, 2006.
- [138] J. J. Romero, P. Leret, F. Rubio-Marcos, a. Quesada, and J. F. Fernández, "Evolution of the intergranular phase during sintering of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 30, no. 3, pp. 737–742, 2010, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2009.08.024.
- [139] J. Li, K. Cho, N. Wu, and A. Ignatiev, "Correlation between dielectric properties and sintering temperatures of polycrystalline $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$," *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, vol. 11, no. 3, pp. 534–541, 2004.
- [140] S. F. Shao, J. L. Zhang, P. Zheng, W. L. Zhong, and C. L. Wang, "Microstructure and electrical properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics," *J. Appl. Phys.*, vol. 99, no. 084106, 2006.
- [141] S. Jesurani, S. Kanagesan, R. Velmurugan, C. Kumar, and T. Kalaivani, "Sol-gel combustion synthesis of giant dielectric $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ nano powder," *J. Manuf. Eng.*, vol. 5, no. 2, pp. 124–128, 2010.
- [142] P. Thiruramanathan, A. Marikani, and D. Madhavan, "Optical and electrical properties of Sol-gel synthesized CCTO nanopowders," *Int. J. ChemTech Res.*, vol. 8, no. 1, pp. 293–299, 2015.
- [143] T. S. Neres *et al.*, "Síntese pelo método Pechini de nanopartículas de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$," *Scientia Plena*, vol. 8, no. 3, pp. 8–13, 2012.
- [144] C. Masingboona, P. Thongbaia, S. Maensiria, T. Yamwongb, and S. Seraphinc, "Synthesis and giant dielectric behavior of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics prepared by polymerized complex method," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 109, no. 2–3, pp. 262–270, 2008.
- [145] H. Yu, H. Liu, D. Luo, and M. Cao, "Microwave synthesis of high dielectric constant $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$," *J. Mater. Process. Tech.*, vol. 280, no. 1–3, pp. 145–148, 2008.
- [146] J. Liu, Y. Sui, C. Duan, W.-N. Mei, R. W. Smith, and J. R. Hardy, " $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: Low-temperature synthesis by pyrolysis of an organic solution," *Chem. Mater.*, vol. 18, no. 16, pp. 3878–3882, 2006.
- [147] P. Thongbai, B. Putasaeng, T. Yamwong, and S. Maensiri, "Improved dielectric and non-ohmic properties of $\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics prepared by a polymer pyrolysis method,"

- J. Alloys Compd.*, vol. 509, no. 27, pp. 7416–7420, 2011.
- [148] J. Lu, D. Wang, and C. Zhao, “CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics from basic co-precipitation (BCP) method: Fabrication and properties,” *J. Alloys Compd.*, vol. 509, no. 6, pp. 3103–3107, 2011, doi: 10.1016/j.jallcom.2010.12.010.
- [149] M. M. Ahmad, E. Al-Libidi, A. Al-Jaafari, S. Ghazanfar, and K. Yamada, “Mechanochemical synthesis and giant dielectric properties of CaCu₃Ti₄O₁₂,” *Appl. Phys. A*, vol. 116, no. 3, pp. 1299–1306, 2014.
- [150] W. Wan, J. Yang, W.-X. Yuan, X. Zhao, C. Liu, and T. Qiu, “Preparation of giant dielectric CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics via the molten salt method from NaCl flux,” *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, vol. 7, p. n/a-n/a, 2015, doi: 10.1111/ijac.12495.
- [151] P. Thomas, K. Dwarakanath, and K. B. R. Varma, “Effect of calcium stoichiometry on the dielectric response of CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 32, no. 8, pp. 1681–1690, 2012, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2011.12.019.
- [152] R. Xue, Z. Chen, H. Dai, D. Liu, T. Li, and G. Zhao, “Effects of rare earth ionic doping on microstructures and electrical properties of CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 66, pp. 254–261, 2015, doi: 10.1016/j.materresbull.2015.02.058.
- [153] M. P. L. Moltó, “Estudio de materiales cerámicos de alta constante dieléctrica basados en CaCu₃Ti₄O₁₂,” Universidad Autonoma de Madrid, 2010.
- [154] S. P. Gaikwad, S. B. Dhesphande, Y. B. Khollam, V. Samuel, and V. Ravi, “Coprecipitation method for the preparation of nanocrystalline ferroelectric CaBi₂Ta₂O₉,” *Mater. Lett.*, vol. 58, no. 27–28, pp. 3474–3476, 2004.
- [155] B. Zhu, Z. Wang, Y. Zhang, Z. Yu, J. Shi, and R. Xiong, “Low temperature fabrication of the giant dielectric material CaCu₃Ti₄O₁₂ by oxalate coprecipitation method,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 113, no. 2–3, pp. 746–748, 2009, doi: 10.1016/j.matchemphys.2008.08.037.
- [156] E. G. Vieira, P. a a Sousa, J. M. E. Matos, M. R. M. C. Santos, and B. Ininga, “Síntese pelo método da coprecipitação e caracterização estrutural do tungstato de cálcio com estrutura tipo scheelita,” *Cerâmica*, vol. 59, pp. 417–425, 2013.
- [157] S. R. Dhage, V. Ravi, and S. K. Date, “Preparation of microwave dielectric Sn_{0.2}Zr_{0.8}TiO₄,” *Bull. Mater. Sci.*, vol. 26, no. 2, pp. 215–216, 2003.
- [158] F. A. Costa, “Síntese e sinterização de pós compósitos do sistema W-Cu,” Universidade de São Paulo, 2004.
- [159] Ana Maria de Souza, “Sinterização em duas etapas de Pós Ultra Finos de Alumina,” Universidade Estadual De Ponta Grossa, 2011.

- [160] D. A. Vieira, “Síntese e sinterização de ferrita Ni-Zn obtida por reação de combustão em larga escala,” *21º CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, pp. 1325–1332, 2014.
- [161] Y. Chiang, D. Birnie I, and W. D. Kingery, *Physical Ceramics: Principles for ceramic science and engineering*, Ed. John W. New York, 1997.
- [162] X. Ouyang, P. Cao, S. Huang, W. Zhang, Z. Huang, and W. Gao, “Microwave-Assisted synthesis of high dielectric constant $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ from Sol–Gel precursor,” *J. Electron. Mater.*, vol. 44, no. 7, p. 9, 2015, doi: 10.1007/s11664-015-3680-1.
- [163] L. Ramajo, M. M. Reboledo, and M. S. Castro, “Comportamiento dieléctrico de cerámicos de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$,” *Boletín la Soc. Española Cerámica y Vidr.*, vol. 50, no. 4, pp. 207–212, 2011, doi: 10.3989/cyv.272011.
- [164] J. Sebald *et al.*, “Colossal dielectric constants: A common phenomenon in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ related materials,” *Solid State Commun.*, vol. 150, no. 17–18, pp. 857–860, 2010, doi: 10.1016/j.ssc.2010.02.006.
- [165] PUC-RIO-Certificação digital, “Técnicas de caracterização,” N°0721249/CA.
- [166] S. Guillemet-Fritsch, T. Lebey, M. Boulos, and B. Durand, “Dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ based multiphased ceramics,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 26, no. 7, pp. 1245–1257, 2006, doi: 10.1179/1743676113Y.00000000108.
- [167] L. Liu, H. Fan, X. Chen, and P. Fang, “Electrical properties and microstructural characteristics of nonstoichiometric $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics,” *J. Alloys Compd.*, vol. 469, no. 1–2, pp. 529–534, 2009, doi: 10.1016/j.jallcom.2008.02.042.
- [168] I. O. Mazali, “Determinação da densidade de sólidos pelo método de Arquimedes,” Laboratório de química do estado sólido, UNICAMP.
- [169] D. R. Gonzáles Larrudé, “Incorporação de fósforo em nanotubos de carbono de paredes múltiplas,” 2011.
- [170] Y.-I. Cho *et al.*, “Synthesis of TiO_2 nano-powders from aqueous solutions with various cation and anion species,” *Charact. Control Interfaces High Qual. Adv. Mater.*, vol. 146, pp. 59–66, 2005.
- [171] D. P. Singh, A. K. Ojha, and O. N. Srivastava, “Synthesis of different $\text{Cu}(\text{OH})_2$ and CuO (nanowires, rectangles, seed-, belt-, and sheetlike) nanostructures by simple wet chemical route,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 9, pp. 3409–3418, 2009, doi: 10.1021/jp804832g.
- [172] J. C. Oxley, S. M. Kaushik, and N. S. Gilson, “Thermal decomposition of ammonium nitrate-based composites,” *Thermochim. Acta*, vol. 153, pp. 269–286, 1989, [Online].

Available: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-33947440131&partnerID=40&md5=3195f68f004c1e93e80df5188ed7e4b0>.

- [173] M. Khachani, a. El Hamidi, M. Halim, and S. Aarsalane, “Non-isothermal kinetic and thermodynamic studies of the dehydroxylation process of synthetic calcium hydroxide $\text{Ca}(\text{OH})_2$,” *J. Mater. Environ. Sci.*, vol. 5, no. 2, pp. 615–624, 2014.
- [174] M. Yukio, K. Ic, and D. Iara, “Caracterização DTA/TGA e DRX passo a passo de TiO_2 sintetizado pelo método poliol,” in *XIII Semana da Física – UNESP/Bauru*, 2010, vol. 1, no. Ic, pp. 1–2.
- [175] P. J. Huang, H. Chang, C. T. Yeh, and C. W. Tsai, “Phase transformation of TiO_2 monitored by Thermo-Raman spectroscopy with TGA/DTA,” *Thermochim. Acta*, vol. 297, no. 1–2, pp. 85–92, 1997, doi: DOI: 10.1016/S0040-6031(97)00168-8.
- [176] M. L. Vera, M. R. Rosenberger, C. E. Schvezov, and A. E. Ares, “Fabrication of TiO_2 Crystalline Coatings by Combining Ti-6Al-4V Anodic Oxidation and Heat Treatments,” *Int. J. Biomater.*, vol. 395657, pp. 1–9, 2015.
- [177] C. Kumar, “Dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ prepared by Sol–gel self combustion technique,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 22, no. 6, pp. 579–582, 2011, doi: 10.1007/s10854-010-0179-7.
- [178] A. K. Rai, K. D. Mandal, D. Kumar, and O. Parkash, “Dielectric properties of lanthanum-doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ synthesized by semi-wet route,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 70, no. 5, pp. 834–839, 2009, doi: 10.1016/j.jpcs.2009.04.001.
- [179] K. M. Kim, J. H. Lee, K. M. Lee, D. Y. Kim, D. H. Riu, and S. B. Lee, “Microstructural evolution and dielectric properties of Cu-deficient and Cu-excess $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 43, no. 2, pp. 284–291, 2008, doi: 10.1016/j.materresbull.2007.03.014.
- [180] B. Wang, Y. P. Pu, H. D. Wu, K. Chen, and N. Xu, “Influence of sintering atmosphere on dielectric properties and microstructure of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics,” *Ceram. Int.*, vol. 39, no. SUPPL.1, pp. 525–528, 2013, doi: 10.1016/j.ceramint.2012.10.127.
- [181] T. Li, Z. Chen, Y. Su, L. Su, and J. Zhang, “Effect of grain size and Cu-rich phase on the electric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics,” *J. Mater. Sci.*, vol. 44, no. 22, pp. 6149–6154, 2009, doi: 10.1007/s10853-009-3850-8.
- [182] M. a. De La Rubia, J. J. Reinoso, P. Leret, J. J. Romero, J. De Frutos, and J. F. Fernández, “Experimental determination of the eutectic temperature in air of the $\text{CuO}-\text{TiO}_2$ pseudobinary system,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 32, pp. 71–76, 2012, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2011.07.026.

- [183] J. Q. Wang, X. Huang, X. H. Zheng, and D. P. Tang, "Structure and electric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics prepared by rapid sintering," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 27, no. 2, pp. 1345–1349, 2015, doi: 10.1007/s10854-015-3895-1.
- [184] A. RAJABTABAR-DARVISHI *et al.*, "Effects of synthesis technique on dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramic," *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 21, no. (suppl. 2), pp. s400–s404, Aug. 2011, doi: 10.1016/S1003-6326(11)61614-2.
- [185] B. Barbier *et al.*, " $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics from co-precipitation method: Dielectric properties of pellets and thick films," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 29, no. 4, pp. 731–735, 2009, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2008.07.042.
- [186] L. T. Mei, H. I. Hsiang, and T. T. Fang, "Effect of copper-rich secondary phase at the grain boundaries on the varistor properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 91, no. 11, pp. 3735–3737, 2008, doi: 10.1111/j.1551-2916.2008.02674.x.
- [187] L. Wei, X. Zhao-Xian, and X. Hao, "Preparation and electrical properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ thin ceramic sheets via water-based tape casting," *J. Inorg. Mater.*, vol. 29, no. 11, pp. 1228–1232, 2014, doi: 10.15541/jim20140255.
- [188] E. De Carvalho, M. Bertolete, I. F. Machado, E. N. S. Muccillo, and S. Paulo, "Caracterização da perovskita $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ consolidada por sinterização assistida por campo elétrico," *Cerâmica*, vol. 59, pp. 293–301, 2013, doi: 10.1590/S0366-69132013000200015.
- [189] P. Liu, Y. Lai, Y. Zeng, S. Wu, Z. Huang, and J. Han, "Influence of sintering conditions on microstructure and electrical properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) ceramics," *J. Alloys Compd.*, vol. 650, pp. 59–64, 2015, doi: 10.1016/j.jallcom.2015.07.247.
- [190] P. Thongbai, S. Pinitsoontorn, V. Amornkitbamrung, T. Yamwong, S. Maensiri, and P. Chindaprasirt, "Reducing loss tangent by controlling microstructure and electrical responses in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics prepared by a simple combustion method," *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, vol. 10, pp. E77–E87, 2013, doi: 10.1111/ijac.12021.
- [191] Z. Valdez-nava, C. Cheballah, L. Laudebat, T. Lebey, and S. Guillemet-Fritsch, "Caracterización de las propiedades eléctricas locales del $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$," *Ingenierías*, vol. XV, no. 57, pp. 12–18, 2012.
- [192] Q. I. U. Yang and C. Liang, "Giant dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics prepared by citric acid Sol–Gel method," Wuhan, Hubei province, China, 2011.
- [193] M. S. Ivanov, F. Amaral, V. A. Khomchenko, J. A. Paixão, and L. C. Costa, "Investigation of micro- and nanoscale barrier layer capacitance mechanisms of conductivity in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ via scanning probe microscopy technique," *RSC Adv.*, vol.

- 7, no. 65, pp. 40695–40704, 2017, doi: 10.1039/C7RA06385G.
- [194] P. Thomas, K. Dwarakanath, K. B. R. Varma, and T. R. N. Kutty, “Nanoparticles of the giant dielectric material, $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ from a precursor route,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 69, no. 10, pp. 2594–2604, 2008, doi: 10.1016/j.jpcs.2008.05.022.
- [195] S. Sahoo, U. Dash, S. K. S. Parashar, and S. M. Ali, “Frequency and temperature dependent electrical characteristics of CaTiO_3 nano-ceramic prepared by high-energy ball milling,” *J. Adv. Ceram.*, vol. 2, no. 3, pp. 291–300, 2013, doi: 10.1007/s40145-013-0075-8.
- [196] V. P. B. Marques, a. Ries, a. Z. Simões, M. a. Ramírez, J. a. Varela, and E. Longo, “Evolution of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ varistor properties during heat treatment in vacuum,” *Ceram. Int.*, vol. 33, no. 7, pp. 1187–1190, 2007, doi: 10.1016/j.ceramint.2006.04.003.
- [197] L. Ni and X. M. Chen, “Dielectric relaxations and formation mechanism of giant dielectric constant step in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, no. 12, p. 122905, Sep. 2007, doi: 10.1063/1.2785128.
- [198] L. Liu, H. Fan, P. Fang, and L. Jin, “Electrical heterogeneity in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics fabricated by Sol-gel method,” *Solid State Commun.*, vol. 142, no. 10, pp. 573–576, 2007, doi: 10.1016/j.ssc.2007.04.005.
- [199] T.-T. Fang, Y.-H. Wang, and J.-C. Kuo, “Role of strained nano-regions in the formation of subgrains in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$,” *J. Appl. Phys.*, vol. 110, no. 2, pp. 024103–024103–6, 2011, doi: 10.1063/1.3610520.
- [200] M. A. Sulaiman, S. D. Hutagalung, J. J. Mohamed, Z. A. Ahmad, M. Fadzil, and B. Ismail, “High frequency response to the impedance complex properties of Nb-doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ electroceramics,” *J. Alloys Compd.*, vol. 509, no. 18, pp. 5701–5707, 2011, doi: 10.1016/j.jallcom.2011.02.145.
- [201] W. Li and R. W. Schwartz, “Ac conductivity relaxation processes in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics: Grain boundary and domain boundary effects,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, no. 242906, 2006, doi: 10.1063/1.2405382.
- [202] M. A. Ramírez, P. R. Bueno, R. Tararam, A. A. Cavalheiro, E. Longo, and J. A. Varela, “Evaluation of the effect of the stoichiometric ratio of Ca/Cu on the electrical and microstructural properties of the $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ polycrystalline system,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 42, no. 18, p. 185503, 2009, doi: 10.1088/0022-3727/42/18/185503.
- [203] P. Zheng, R. Zhang, H. Chen, and W. Hao, “Thermoelectric properties and conduction mechanism of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics at high temperatures,” *J. Electron. Mater.*, vol. 43, no. 6, pp. 1645–1649, 2013, doi: 10.1007/s11664-013-2821-7.

- [204] S. M. Abdulrahim, Z. Ahmad, J. Bahadra, and N. J. Al-Thani, "Electrochemical impedance spectroscopy analysis of hole transporting material free mesoporous and planar perovskite solar cells," *Nanomaterials*, vol. 10, no. 9, pp. 1–23, 2020, doi: 10.3390/nano10091635.
- [205] M. Sahu, R. N. P. Choudhary, S. K. Das, S. Otta, and B. K. Roul, "Inter-grain mediated intrinsic and extrinsic barrier layer network mechanism involved in $\text{Ca}_1\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ bulk ceramic," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 28, no. 20, pp. 15676–15684, 2017, doi: 10.1007/s10854-017-7457-6.
- [206] I. A. Asimakopoulos, G. C. Psarras, and L. Zoumpoulakis, "Barium titanate/polyester resin nanocomposites : Development, structure-properties relationship and energy storage capability," *Express Polym. Lett.*, vol. 8, no. 9, pp. 692–707, 2014, doi: 10.3144/expresspolymlett.2014.72.
- [207] M. a Ramírez, P. R. Bueno, E. Longo, and J. a Varela, "Conventional and microwave sintering of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}/\text{CaTiO}_3$ ceramic composites: non-ohmic and dielectric properties," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 41, no. 15, p. 152004, Aug. 2008, doi: 10.1088/0022-3727/41/15/152004.