

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

**JUAN OSWALDO MONTOYA URIBE**

**Influência do eutético CuO–TiO<sub>2</sub> nas propriedades estruturais, microestruturais  
e dielétricas de cerâmicas de CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>**

**Itajubá, M.G. – Brasil**

**2016**

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

**JUAN OSWALDO MONTOYA URIBE**

**Influência do eutético CuO–TiO<sub>2</sub> nas propriedades estruturais, microestruturais  
e dielétricas de cerâmicas de CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>**

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

Área de concentração: Não metais

Orientadora: **Dr<sup>a</sup>. Maria Virginia Gelfuso**

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

Itajubá, M.G. – Brasil

2016

*Dedicado a toda minha família e a todos aqueles que sempre acreditaram em mim, especialmente a minha mãe Amanda Uribe e os meus irmãos Vanessa Montoya e Jhonny Montoya.*

*“Sou grato para com aquele que me fortaleceu, que me concedeu forças e me considerou fiel”.*

*1 Timóteo 1:12*

## Agradecimentos

Agradeço a Deus e à minha Família, porque a minha fortaleza nasce neles.

Agradeço à minha orientadora Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Virginia Gelfuso e ao meu co-orientador Prof. Dr. Daniel Thomazini, não somente pela orientação e apoio recebidos para a realização deste trabalho, mas também pela dedicação, acompanhamento, ensinamento e paciência que eles sempre tiveram comigo no meu processo de aprendizagem.

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. Esse trabalho também foi apoiado pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) e pela BG E&P Brasil Ltda., através do investimento em Pesquisa, Desenvolvimento e Cláusula de Inovação, contida em contratos para a Exploração, Desenvolvimento e Produção de Óleo e Gás Natural.

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

Agradeço aos técnicos do laboratório e aos meus colegas de trabalho do GDMaF pelo acompanhamento, amizade e apoio recebido.

## RESUMO

Cerâmicas de  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (CCTO) caracterizam-se por apresentar extraordinários valores de constante dielétrica ( $\kappa > 10^4$ ) que são decorrentes da presença de uma camada isolante de fase eutética  $\text{CuO-TiO}_2$  segregada nos contornos de grãos, de acordo com o modelo IBLC (Internal boundary layer capacitor). Para avaliar a influência desta fase sobre as propriedades estruturais, microestruturais e dielétricas das cerâmicas de CCTO, cerâmicas de  $\text{CaCu}_x\text{Ti}_y\text{O}_{12}$  onde  $2,7 \leq x \leq 3,3$  e  $3,25 \leq y \leq 4,75$  ( $\text{CC}_x\text{T}_y\text{O}$ ) foram preparadas pelo método de coprecipitado a partir dos precursores  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ ,  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Os materiais produzidos a partir de cada composição foram calcinados a  $850^\circ\text{C}$  durante 120min e, posteriormente, foram compactados uniaxialmente com uma pressão de 80MPa, para conformar pastilhas com 12mm de diâmetro e 1,5mm de espessura. As análises térmicas diferencial (ATD), termogravimétrica (TG) e dilatométrica auxiliaram na avaliação dos processos térmicos de decomposição do coprecipitado, da formação das fases cristalinas e na evolução de fases líquidas, respectivamente. A sinterização das pastilhas foi realizada a  $1050^\circ\text{C}$  durante 120min. As densidades das cerâmicas foram determinadas através dos métodos geométricos e de Arquimedes. A avaliação estrutural das cerâmicas foi realizada por difração de raios X (DRX), assim como também para obter a semiquantificação das fases presentes tanto nos pós como nas cerâmicas sinterizadas. As caracterizações microestruturais das cerâmicas foram realizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) associadas à espectroscopia de energia dispersiva (EDS), sendo possível observar a formação e a evolução da fase  $\text{CuO-TiO}_2$  nos contornos de grãos e a sua influência no tamanho e morfologia dessas fases. A avaliação das propriedades dielétricas foi realizada por meio da técnica de espectroscopia de impedância (EI) de 20Hz até 5MHz a temperatura ambiente, mostrando como a variação da composição interferiu nos valores da constante dielétrica ( $\kappa$ ) e do fator de dissipação dielétrica ( $\tan\delta$ ) das cerâmicas. A cerâmica  $\text{CC}_{3,2}\text{T}_{4,50}\text{O}$  apresentou a maior densificação, em torno de 90,2% da densidade teórica. Os compostos associados com teores altos de fases secundárias  $\text{CuO/CuO}_2$  e  $\text{TiO}_2$  apresentaram os maiores valores de  $\tan\delta$  ( $\sim 0,25$ ). As cerâmicas  $\text{CC}_{2,9}\text{T}_{3,75}\text{O}$ , juntamente com as  $\text{CC}_{3,0}\text{T}_{4,00}\text{O}$ , apresentaram os menores valores de  $\tan\delta$  (0,090 e 0,096, respectivamente). Os maiores valores de  $\kappa$  ( $2,1 \times 10^4$  a 1,0kHz) foram obtidos para amostras do composto  $\text{CC}_{2,9}\text{T}_{3,75}\text{O}$ .

Palavras-chave:  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ , constante dielétrica colossal, eutético  $\text{CuO-TiO}_2$ , coprecipitado.

## ABSTRACT

CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> ceramics (CCTO) are characterized to have an extraordinary dielectric constant ( $\kappa > 10^4$ ) which is related to the presence of an insulating layer of eutectic phase CuO–TiO<sub>2</sub> segregated in the grain boundary in accordance with the Internal barrier layer capacitance (IBLC) model. In order to evaluate the influence of this phase on the structural, microstructural and dielectric properties of the CCTO ceramic, CaCu<sub>x</sub>Ti<sub>y</sub>O<sub>12</sub> ceramics (CC<sub>x</sub>T<sub>y</sub>O) where  $2.7 \leq x \leq 3.3$  and  $3.25 \leq y \leq 4.75$  were prepared by coprecipitation method starting from Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>, CaCO<sub>3</sub> and Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O as raw materials. The material obtained from each composition was calcined at 850°C for 120min to produce the ceramic powders. These powders were uniaxially pressed with a pressure of 80MP to produce pellets of 12mm in diameter and 1.5mm in thickness. The evaluation of the thermal decomposition process of the coprecipitate powders, formation of crystalline phases and liquid phases were observed by differential thermal analysis (DTA), thermogravimetric (TG) and dilatometric analysis, respectively. Ceramics pellets were sintered in air at 1050°C for 120min, and after, the densification was evaluated by geometric and Archimedes methods. The structural evaluation of the ceramics was performed by X-ray diffraction (XRD), also to perform the semi-quantification of the crystalline phases present in both powders and sintered ceramics. The microstructural characterization was evaluated by scanning electron microscopy (SEM) associated with energy dispersive spectroscopy (EDS), which allowed observe the formation and evolution of CuO–TiO<sub>2</sub> eutectic phase in the grain boundaries and its influence on the grain size and morphology. The evaluation of the dielectric properties was carried out by impedance spectroscopy technique (EI) from 20Hz to 5MHz at room temperature, exhibiting the effect of the composition of the ceramics on the dielectric constant ( $\kappa$ ) and dielectric dissipation factor ( $\tan\delta$ ) of the ceramics. CC<sub>3,2</sub>T<sub>4,50</sub>O ceramic showed the highest densification value, about 90.2% of theoretical density. Compounds associated to high amount of CuO/CuO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub> secondary phases presented the highest  $\tan\delta$  values ( $\sim 0,25$ ). CC<sub>2,9</sub>T<sub>3,75</sub>O and CC<sub>3,0</sub>T<sub>4,00</sub>O ceramics showed the lowest  $\tan\delta$  values (0,090 e 0,096, respectively). The highest  $\kappa$  values ( $2.1 \times 10^4$  at 1.0kHz) were obtained for CC<sub>2,9</sub>T<sub>3,75</sub>O samples.

Keywords: CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>, colossal dielectric constant, CuO–TiO<sub>2</sub> eutectic, coprecipitate.

## Lista de siglas e abreviações

- ABX<sub>3</sub> – Formulação geral da perovskita
- CC<sub>X</sub>T<sub>Y</sub>O – Composto CaCu<sub>x</sub>Ti<sub>y</sub>O<sub>12</sub>
- CCTO – Fase CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>
- CuO–TiO<sub>2</sub> – Fase eutética
- C<sub>X</sub> – Cobre estequiométrico
- T<sub>Y</sub> – Titânio estequiométrico
- P.C. – Pós cerâmicos (calcinados)
- ATD – Análise térmica diferencial
- TG – Termogravimetria
- DRX – Difração 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
- 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 pesagem
- Δc – Erro de medida
- FCC – Estrutura cúbica de face centrada
- BCC – Estrutura cúbica de corpo centrado

## Lista de Símbolos

- $\epsilon'$  – permissividade dielétrica  
 $\epsilon_0$  – permissividade no vácuo ( $8,854 \times 10^{-12} \text{ C}^2\text{N}^{-1}\text{m}^{-2}$ )  
 $\epsilon_{\text{eff}}$  – constante dielétrica efetiva  
 $\kappa$  – permissividade relativa/constante dielétrica  
 $\kappa'$  – componente real da constante dielétrica  
 $\kappa''$  – componente imaginária da constante dielétrica  
 $\tan\delta$  – fator de dissipação dielétrica  
 $Z(\omega)$  – impedância elétrica em função da frequência  
 $\vec{E}$  – vetor de campo elétrico  
 $Q$  – quantidade de carga  
 $C$  – capacitância  
 $C_0$  – capacitância com vácuo como dielétrico  
 $\sigma$  – densidade de cargas  
 $\vec{P}$  – vetor de polarização  
 $\vec{D}$  – vetor deslocamento elétrico  
 $\chi_e$  – susceptibilidade dielétrica  
 $d$  – distância interplanar  
 $\theta$  – ângulo de difração  
 $\lambda$  – 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  
 $\alpha$  – coeficiente de não linearidade  
 $T$  – temperatura absoluta  
 $K$  – temperatura em graus kelvin  
 $\bar{d}$  – tamanho médio de grãos  
 $m_s$  – massa das pastilhas de  $\text{CC}_x\text{T}_y\text{O}$  em estado seco



$m_i$  – massa das pastilhas de  $CC_XT_YO$  em estado imerso em água

$m_u$  – massa das pastilhas de  $CC_XT_YO$  em estado úmido

$\rho_l$  – densidade de um líquido (água)

$h$  – espessura das pastilhas de  $CC_XT_YO$

$\phi$  – diâmetro das pastilhas de  $CC_XT_YO$

## Lista de Figuras

Figura 1. Estrutura cristalina da perovskita $ABO_3$ . A) Célula unitária. B) Estrutura visualizada a partir dos octaedros $BO_6^{6-}$ .....	18
Figura 2. Distorções cristalinas em perovskitas. ....	18
Figura 3. Representação gráfica da permissividade relativa complexa ( $\epsilon_r^*$ ). ....	21
Figura 4. Modelo de um capacitor de placas paralelas ligado a uma fonte DC. ....	24
Figura 5. Modelo do capacitor de placas paralelas com o material dielétrico inserido.....	26
Figura 6. Estrutura cristalina distorcida da perovskita CCTO, com os íons de cálcio em verde, os íons de cobre em azul e os octaedros de $TiO_6$ em azul claro. ....	27
Figura 7. Diagrama de fase do sistema $CuO-TiO_2$ calculado para $PO_2 = 1\text{ atm}$ .....	34
Figura 8. Modelo de variação estequiométrica dos compostos de $CC_xT_yO$ .....	42
Figura 9. Fluxograma do método seguido na síntese dos P.C. de $CC_xT_yO$ .....	43
Figura 10. Fluxograma da metodologia seguida para a preparação e caracterização das cerâmicas de $CC_xT_yO$ .....	46
Figura 11. Curvas de análise térmica diferencial (ATD) dos coprecipitados de $CC_xT_yO$ .....	55
Figura 12. Curvas termogravimétricas (TG) dos coprecipitados de $CC_xT_yO$ . ....	55
Figura 13. Difratomogramas dos pós cerâmicos de $CC_xT_yO$ calcinados a $850^\circ\text{C}$ por 120min.....	57
Figura 14. Diagrama de SQ das fases presentes nos pós cerâmicos de $CC_xT_yO$ . ....	58
Figura 15. Distribuições de tamanho de partículas para os pós cerâmicos de $CC_xT_yO$ .....	60
Figura 16. Curvas dilatométricas de retração linear ( $dL/L_0$ ) das amostras de $CC_xT_yO$ .....	61
Figura 17. Curvas dilatométricas de taxa de retração ( $dL/dt$ ) dos compostos de $CC_xT_yO$ .....	62
Figura 18. Temperaturas de sinterização para cada composto de $CC_xT_yO$ , segundo análise dilatométrica. ....	63
Figura 19. Difratomogramas das cerâmicas de $CC_xT_yO$ sinterizadas a $1050^\circ\text{C}$ por 120min.....	64
Figura 20. Diagramas de SQ das fases presentes nas cerâmicas sinterizadas de $CC_xT_yO$ .....	67

Figura 21. Relação entre a SQ das fases antes e após a sinterização para cada composto de $CC_xT_yO$ . .....	68
Figura 22. A) Micrografia da cerâmica $CC_{2,7}T_{3,25}O$ . B) Gráfico de DTG. ....	73
Figura 23. A) Micrografia da cerâmica $CC_{2,8}T_{3,50}O$ . B) Gráfico de DTG. ....	74
Figura 24. A) Micrografia do composto $CC_{2,9}T_{3,75}O$ . B) Gráfico de DTG. ....	75
Figura 25. A) Micrografia do composto $CC_{3,0}T_{4,00}O$ . B) Gráfico de DTG. ....	76
Figura 26. Micrografia do composto $CC_{3,1}T_{4,25}O$ . B) Gráfico de DTG. ....	77
Figura 27. Micrografia de MEV do composto $CC_{3,2}T_{4,50}O$ seguida do gráfico de DTG. ....	78
Figura 28. Micrografia de MEV do composto $CC_{3,3}T_{4,75}O$ seguida do gráfico de DTG. ....	79
Figura 29. Tamanho médio de grãos $\bar{d}$ em função da composição de $CC_xT_yO$ .....	80
Figura 30. Composição química da fase CCTO nos compostos de $CC_xT_yO$ segundo análise de EDS. ....	81
Figura 31. Composição química da fase CuO nos compostos de $CC_xT_yO$ segundo análise de EDS. ....	82
Figura 32. Composição química da fase $TiO_2$ nos compostos de $CC_xT_yO$ segundo análise de EDS. ....	82
Figura 33. Composição química da fase $CaTiO_3$ nos compostos de $CC_xT_yO$ segundo análise de EDS. ....	83
Figura 34. Curvas de constante dielétrica ( $\kappa$ ) em função da frequência para as cerâmicas de $CC_xT_yO$ . ....	85
Figura 35. Curvas de fator de dissipação ( $\tan\delta$ ) em função da frequência para os compostos sinterizados de $CC_xT_yO$ . ....	87
Figura 36. Gráfico de correlação entre o comportamento de $\kappa$ e $\tan\delta$ para 1,0kHz de frequência. ....	88
Figura 37. Gráfico de valores de $\kappa$ para 1,0kHz vs SQ da soma das fases CuO e $TiO_2$ para cada composto de $CC_xT_yO$ .....	90
Figura 38. Visão geral das análises de resultados dos compostos de $CC_xT_yO$ sinterizados. ....	91

## Lista de Tabelas

Tabela 1. Densidade teórica aproximada (D.T.) dos compostos de $CC_xT_yO$ , calculados a partir dos resultados de SQ. ....	69
Tabela 2. Densidade geométrica a verde (D.G.) e relativa (D.R) dos compostos de $CC_xT_yO$ .....	70
Tabela 3. Densidade geométrica (D.G.) e relativa (D.R) após sinterização dos compostos de $CC_xT_yO$ .....	71
Tabela 4. Densidade aparente (D.A.) e relativa (D.R.) dos corpos sinterizados de $CC_xT_yO$ .....	72

# SUMÁRIO

RESUMO .....	v
Lista de siglas e abreviações .....	vii
Lista de Símbolos .....	viii
Lista de Figuras .....	x
Lista de Tabelas.....	xii
1. INTRODUÇÃO .....	15
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
2.1. Estrutura perovskita.....	17
2.2. Materiais dielétricos .....	19
2.2.1. Polarização .....	19
2.2.1. Permissividade dielétrica.....	21
2.3. Capacitores.....	22
2.3.1. Capacitor de placas paralelas e capacitância .....	23
2.4. $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ : uma visão global.....	26
2.4.1. Estrutura cristalina do CCTO .....	26
2.4.2. Propriedades Elétricas do CCTO .....	28
2.5. Procedência do comportamento dielétrico do CCTO.....	29
2.5.1. Origem intrínseca .....	30
2.5.2. Origem extrínseca .....	31
2.5.3. Modelo NBLC.....	32
2.6. CCTO não-estequiométrico.....	33
2.6.1. Sistema eutético $\text{CuO-TiO}_2$ .....	34
2.6.2. Efeitos da variação de cátions nas propriedades do CCTO.....	36
2.6.3. Técnicas de síntese para a obtenção de CCTO.....	39
3. MATERIAIS E MÉTODOS .....	42
3.1. Síntese dos pós cerâmicos .....	42
3.2. Conformação e sinterização dos pós cerâmicos .....	45

3.3.	Métodos e técnicas de caracterização.....	47
3.3.1.	Análise térmica diferencial e termogravimétrica (ATD e TG).....	47
3.3.2.	Análise granulométrica .....	47
3.3.3.	Análise dilatométrica.....	48
3.3.4.	Difração de raios X (DRX) .....	48
3.3.5.	Estudo de densidade .....	49
3.3.6.	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	51
3.3.7.	Espectroscopia de impedância (EI) .....	52
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	54
4.1.	Análise térmica e termogravimétrica do coprecipitado.....	54
4.2.	Caracterização estrutural dos pós cerâmicos.....	56
4.3.	Análise de distribuição de tamanho de partícula.....	59
4.4.	Análise dilatométrica.....	61
4.5.	Caraterização estrutural dos corpos sinterizados.....	64
4.6.	Avaliação da densidade dos corpos.....	69
4.6.1.	Avaliação da densidade teórica dos compostos de $CC_xT_yO$ .....	69
4.6.2.	Determinação das densidades geométricas .....	70
4.6.3.	Determinação da densidade aparente .....	71
4.7.	Caracterização microestrutural e morfológica .....	72
4.7.1.	Análise dos compostos por EDS .....	80
4.8.	Caracterização dielétrica .....	84
5.	CONCLUSÕES.....	93
6.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	95
7.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	97

# 1. INTRODUÇÃO

Estudos exaustivos em materiais cerâmicos têm possibilitado a inovação e o desenvolvimento de materiais funcionais, sendo um caso particular as cerâmicas dielétricas, que podem ser utilizadas como capacitores, circuitos de memória, sensores, dentre outros. Essas aplicações requerem propriedades específicas da cerâmica, como alta constante dielétrica ( $\kappa$ ), que é a propriedade que indica o potencial grau de miniaturização do dispositivo [1].

Neste contexto, os pesquisadores têm tido grande interesse por materiais que possuam valores elevados de  $\kappa$ , destacando-se entre eles a família dos compostos de estrutura tipo perovskita, de fórmula geral  $ABO_3$ , tais como o  $KNbO_3$ ,  $LiNbO_3$  e  $BaTiO_3$ , que são amplamente utilizados em aplicações tecnológicas por apresentarem valores de  $\kappa > 10^3$  [2]. O problema destas perovskitas é a forte dependência dos valores de  $\kappa$  com a temperatura, pois frequentemente apresentam transições de fase ferroelétrica, que não são desejáveis durante o funcionamento do dispositivo [3]. Não obstante, isso pode ser melhorado mediante a substituição ou adição de elementos químicos, que têm como finalidade alterar a composição, microestrutura e propriedades do material [4].

Baseados na notação para as perovskitas ( $ABO_3$ ), Subramanian *et al.* [5] reportaram no ano 2000, um novo conjunto de materiais, com valores de constante dielétrica de magnitude colossal. Dentro desse conjunto se encontra a perovskita cúbica de  $CaCu_3Ti_4O_{12}$  (CCTO), que apresenta na sua forma policristalina uma colossal constante dielétrica, ( $\kappa > 10^4$  a temperatura ambiente) e que se mantém quase constante a baixas frequências, em um amplo intervalo de temperatura (100 a 600K). Os primeiros estudos realizados com esta perovskita datam de 1967 [6], porém, as pesquisas e os resultados mais relevantes ocorreram nos últimos 15 anos [1, 7–10]. Atualmente, a literatura reporta que tais valores de  $\kappa$  no CCTO apresentam origem extrínseca [7, 8, 11].

De acordo com o modelo *Internal barrier layer capacitor* (IBLC) [7, 8, 10], os valores colossais de  $\kappa$  da cerâmica de  $CaCu_3Ti_4O_{12}$  (CCTO) são decorrentes da presença de uma fase isolante de  $CuO-TiO_2$  formada nos contornos de grãos. Também, uma ausência de transição de fase ferroelétrica–paraelétrica lhe confere baixa dependência de  $\kappa$  em função da

temperatura. Além disso,  $\kappa$  é quase independente da frequência abaixo de  $10^6$  Hz, o que é desejável para aplicações em microeletrônica [1, 4, 5]. Porém, o fator de dissipação dielétrica ( $\tan\delta$ ) do CCTO é relativamente alto, apresentando valores típicos de aproximadamente 0,1kHz a 1,0kHz a temperatura ambiente [12], dificultando seu uso em aplicações comerciais.

Esse comportamento dielétrico incomum do CCTO, com valores colossais de  $\kappa$ , sem presença de transições ferroelétricas, mas também, com altos valores de dissipação, tem gerado um interesse considerável por parte da comunidade científica na busca de explicações que correlacionem estes parâmetros, e que permitam encontrar soluções para que seja viável sua aplicabilidade na miniaturização de componentes capacitivos para uso em dispositivos eletrônicos [1, 3–6, 8, 10–14].

No presente estudo, com base nos argumentos teóricos apresentados, foram produzidos compostos cerâmicos de  $\text{CaCu}_x\text{Ti}_y\text{O}_{12}$  ( $\text{CC}_x\text{T}_y\text{O}$ ) com variação estequiométrica  $2,7 \leq x \leq 3,3$  e  $3,25 \leq y \leq 4,75$  utilizando o método de coprecipitação. As cerâmicas obtidas por prensagem uniaxial e por sinterização convencional foram caracterizadas por diferentes técnicas para determinar as suas propriedades térmicas, estruturais, microestruturais e dielétricas. A temperatura de calcinação dos compostos foi determinada por análise térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (TG). A caracterização estrutural dos PC e das cerâmicas sinterizadas foi realizada por difração de raios X (DRX), que possibilitou avaliar as fases cristalinas presentes nas amostras. As condições de sinterização em função da presença das fases cristalinas foram definidas mediante análise dilatométrica. Através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi possível observar e avaliar a morfologia das partículas, dos grãos, e a distribuição da fase eutética  $\text{CuO-TiO}_2$  nos contornos de grãos. Por último, os valores de  $\kappa$  e de  $\tan\delta$  foram obtidos mediante espectroscopia de impedância (EI) em função da frequência em uma faixa de 20,0Hz – 5,0MHz a temperatura ambiente. Assim, o principal objetivo deste estudo foi avaliar a formação e evolução das fases cerâmicas presentes nos compostos cerâmicos de  $\text{CC}_x\text{T}_y\text{O}$ , para avaliar sua influência sobre as propriedades estruturais, microestruturais e dielétricas destas cerâmicas.



## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

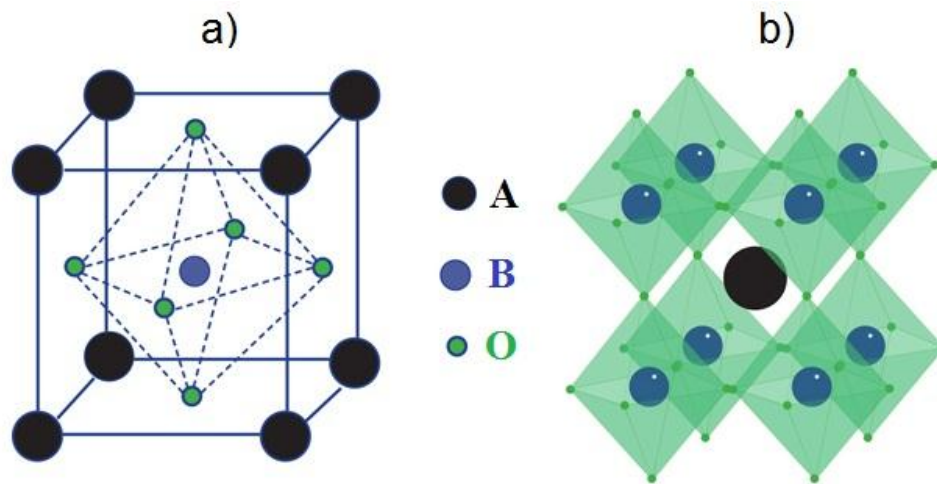
### 2.1. Estrutura perovskita

Perovskitas é um tipo de estrutura cristalina de fórmula geral  $ABX_3$ , onde os sítios A e B são cátions e o sítio X é um ânion não metálico, geralmente oxigênio [15]. Esta classe aniônica das perovskitas incluem cloretos, brometos, hidretos e oxinitretos, ainda assim, a grande maioria das perovskitas são óxidos e fluoretos [16]. 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) [17].

Os óxidos com estrutura perovskita são amplamente estudados devido à variada gama de propriedades elétricas, ópticas, magnéticas e mecânicas que eles apresentam, pois estas características estão intimamente ligadas com a sua estrutura cristalina [16, 18]. 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 [15].

Os óxidos ideais com estrutura de perovskita possuem a formulação geral  $ABO_3$ , conforme Figura 1A. O arranjo estrutural pode ser considerado como uma rede FCC entre os cátions A e os oxigênios, onde os cátions A (geralmente o de maior raio atômico) 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 FCC, sendo o oxigênio o vizinho mais próximo deste cátion [19]. 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 [20]. 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.

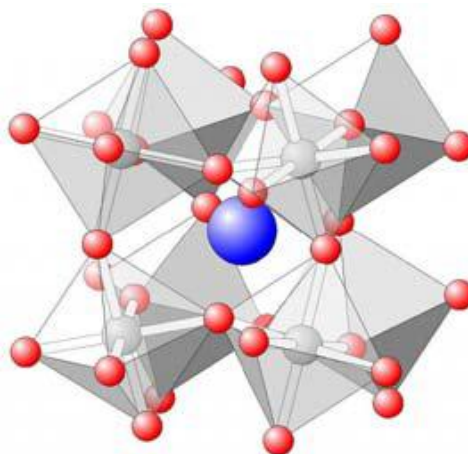
Figura 1. Estrutura cristalina da perovskita  $ABO_3$ . A) Célula unitária. B) Estrutura visualizada a partir dos octaedros  $BO_6^{6-}$ .



Fonte: [18].

Estruturalmente, perovskitas podem apresentar distorção por inclinação, deslocamento do íon central do poliedro, tal como é ilustrado na Figura 2 [20], onde os octaedros  $BO_6^{6-}$  sofrem um deslocamento ou inclinação das suas posições de equilíbrio. As forças ou mecanismos físicos que atuam na estrutura perovskita que são responsáveis pela estabilidade estrutural, não estão claramente estabelecidos na literatura [21], porém, esta distorção estrutural tradicionalmente tem sido atribuída a efeitos eletrônicos ou estéricos (efeitos de tamanho) [22]. Este mecanismo é dependente de alguns parâmetros, como a temperatura e composição. As propriedades ópticas, magnéticas e dielétricas do material cerâmico são fortemente alteradas por esta distorção estrutural [19].

Figura 2. Distorções cristalinas em perovskitas.



Fonte: [20].

## 2.2. Materiais dielétricos

Os dielétricos são materiais que possuem uma elevada resistência ao deslocamento 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 [20]. Por este motivo, eles são capazes de armazenar energia elétrica pela separação de cargas, podendo ser utilizados como isolantes, ou principalmente na fabricação de capacitores [23].

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 encontradas em materiais com estrutura de perovskita [5], como os titanatos de metais do segundo grupo da tabela periódica [2, 6, 24]. Por esta razão, a permissividade 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 enquanto maior for o valor da permissividade, menor poderá ser o tamanho do dispositivo [1].

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.

### 2.2.1. 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 [25], diz-se 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  $\vec{E}$  [26]. A facilidade de polarização de um material dielétrico em um dado campo elétrico é conhecida como susceptibilidade dielétrica  $\chi_e$ , e é apresentada em uma relação de proporcionalidade, conforme Equação (1).

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi_e \vec{E} \quad (1)$$

Onde  $\vec{P}$  (vetor de polarização) é o momento de dipolo por unidade de volume,  $\varepsilon_0$  é a permissividade no vácuo ( $8,85 \times 10^{-12}$  F/m),  $\chi_e$  é a susceptibilidade dielétrica e  $\vec{E}$  é o vetor de campo elétrico total (incluindo o campo elétrico formado pelo material em resposta ao campo elétrico externo). Materiais que obedecem esta equação são chamados dielétricos lineares. A unidade de polarização no sistema internacional de unidades (SI) é dada por C/m<sup>2</sup>.

Ao relacionar o campo elétrico resultante com o campo elétrico inicial através de teoria de eletromagnetismo, pode-se introduzir uma relação equivalente em termos do vetor deslocamento elétrico  $\vec{D}$ , que é definido como sendo  $\vec{D} = \varepsilon \vec{E}$ ,

Adicionalmente:

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \varepsilon_0 (1 + \chi_e) \\ \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} &= (1 + \chi_e) = \varepsilon_r \end{aligned} \quad (2)$$

Onde  $\varepsilon$  é a permissividade do meio e  $\varepsilon_r$  é a permissividade relativa tem-se então que:

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

Logo:

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (3)$$

O termo  $\epsilon_0 \vec{E}$  descreve a contribuição ao deslocamento  $\vec{D}$  causado pela aplicação de um campo externo  $\vec{E}$ , e  $\vec{P}$  representa a polarização elétrica do material no sistema.

### 2.2.1. Permissividade dielétrica

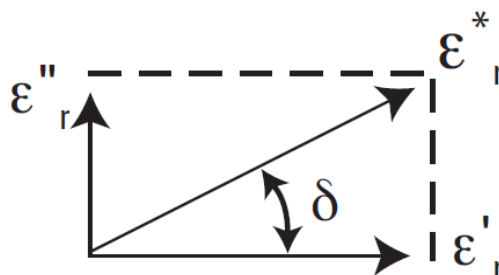
Quando se avalia as propriedades dielétricas de um material, a permissividade dielétrica,  $\epsilon_r$ , é a propriedade que comumente é utilizada para quantificar a resposta do material ao campo elétrico aplicado, e representa o aumento na capacidade de armazenar carga por inserção do meio dielétrico entre as placas de um capacitor. Para o ar  $\epsilon_r \cong 1,0$  e para a maioria dos sólidos  $\epsilon_r \cong 5,0 - 10,0$ . Por razões práticas, a permissividade dielétrica complexa de um material é representada como sendo um número complexo, conforme Equação (4).

$$\epsilon_r^* = \epsilon_r' + \epsilon_r'' \quad (4)$$

Onde  $\epsilon_r'$  é a parte real e é uma medida do grau de alinhamento dos dipolos ao campo aplicado,  $\epsilon_r''$  é a parte imaginária e representa a perda de energia necessária para alinhar estes dipolos ou mover esses íons [27].

Quando a permissividade relativa complexa ( $\epsilon_r^*$ ) é desenhada mediante um simples diagrama de fasores, conforme Figura 3, a parte real e imaginária podem ser vistas como dois componentes desfasados 90°. O termo "permissividade", utilizado na literatura técnica, muitas vezes é chamado de constante dielétrica ( $\kappa$ ) [25, 27]. Na sequência deste trabalho será denotado o parâmetro  $\kappa$  para fazer referência a  $\epsilon_r^*$ .

Figura 3. Representação gráfica da permissividade relativa complexa ( $\epsilon_r^*$ ).



Fonte: [27].

A soma vetorial forma um ângulo  $\delta$  com o eixo real ( $\epsilon_r'$ ), a tangente deste ângulo ( $\tan\delta$ ) é chamada de “fator de dissipação” ou “tangente do ângulo de perda”, conforme Equação (5).

$$\tan \delta = \frac{\epsilon_r''}{\epsilon_r'} \quad (5)$$

Ela representa a relação entre a energia dissipada e a energia acumulada no dielétrico. Para caracterizar as perdas dielétricas de um material é utilizada a  $\tan\delta$ , uma vez que  $\epsilon_r'$  e  $\epsilon_r''$  são independentes da geometria da amostra.

### 2.3. 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 sistemas e dispositivos de proteção contra sobretensão, tais como para-raios e circuitos eletrônicos [28].

As primeiras cerâmicas capacitoras apareceram no início do século 20, sendo desenvolvidos capacitores cerâmicos de carbeto de silício (SiC) [29] com o objetivo de substituir outros materiais que eram usados para tal fim, como micas (um mineral de silicato) entre outros [30]. As micas exibem valores de  $\kappa \sim 10$ , embora, elas apresentavam algumas limitações na prática, como sua alta fragilidade. Por tal motivo, no início dos anos 1930, compostos baseados em titanato ( $\text{TiO}_x$ ) começaram a ser utilizados, já que exibiam valores de  $\kappa \sim 100$ , porém, eles apresentavam elevado coeficiente de temperatura negativo [31]. Logo, foram desenvolvidos compostos de titanatos e zirconatos com permissividades relativas menores, próximas a 30, mas com coeficientes baixos de temperatura.

Um dos mais notáveis sucessos para os materiais dielétricos ocorreu com a descoberta das propriedades anômalas do titanato de bário ( $\text{BaTiO}_3$ ) durante a II Guerra Mundial. Estudos iniciais realizados no ano de 1941 por Thurnauer e Deaderick [32] nos E.U.A, reportaram uma mistura entre óxidos de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{BaO}$ , que apresentava uma  $\kappa \sim 1100$ . Seguidamente,

estudos mais precisos de Wainer e Salomon em 1943 nos E.U.A [33], além de Ogawa and Waku no Japão [34] e Wul e Goldman na Rússia [24] confirmaram o BaTiO<sub>3</sub> como um material cerâmico de alta  $\kappa$ . Assim, o BaTiO<sub>3</sub> se tornou um dos materiais dielétricos mais estudados e aplicados em capacitores, transistores, dispositivos eletro-ópticos, sensores, etc. [35, 36]. Logo, com o subseqüente 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. Já na década de 1960, no Japão, começaram a se realizar pesquisas com o objetivo de produzir cerâmicas avançadas, assim, novos tipos de cerâmica capacitoras a base de ZnO foram desenvolvidas no ano de 1971 por Matsuoka *et al.* [37], que mostraram a influência do processo de densificação na melhora do coeficiente de não linearidade ( $\alpha$ ) destas cerâmicas. Posteriormente, no ano de 1982, Yan *et al.* [38] desenvolveram o semiconductor a base de TiO<sub>2</sub>, o qual apresentava campos elétricos de ruptura baixos e valores de  $\alpha$  em torno de 12. Logo, no ano de 1997, Pianaro *et al.* [39] reportaram outras composições com comportamento capacitor baseadas em SnO<sub>2</sub> dopado com óxidos de Bi e Nb, onde os dopantes influenciaram notavelmente no sistema, favorecendo a densificação, a tensão de ruptura  $V$  e o coeficiente de não linearidade  $\alpha$ . Outras composições cerâmicas foram relatadas a partir do ano 2000, em especial no ano 2004, quando se relatou um estudo de Chung *et al.* [9] sobre a propriedade não-ôhmica do CCTO, a qual apresentou um alto valor de  $\alpha$  ( $\sim 900$ ). Este trabalho reforçou a ideia de se optar pelo CCTO como um candidato para aplicações em componentes capacitores.

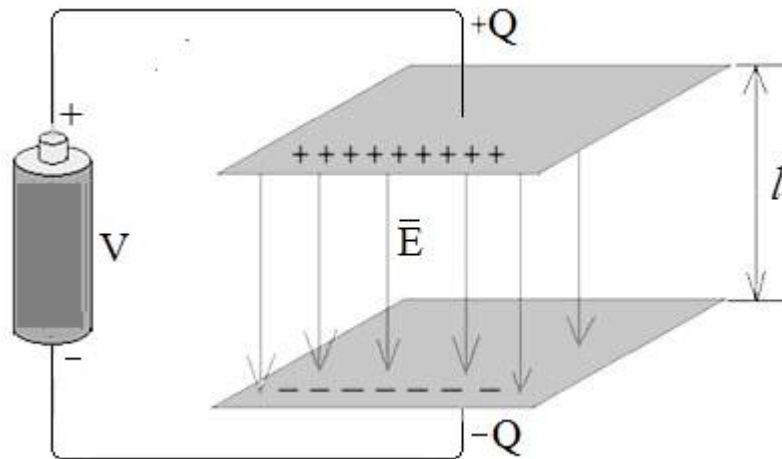
### 2.3.1. Capacitor de placas paralelas e capacitância

Os capacitores são dispositivos cuja principal característica é a capacidade de armazenar energia elétrica. 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) [40].

Assumindo que duas placas estão conectadas a uma bateria que age como uma fonte de diferença de potencial, que as placas estão próxima uma da outra e que o interior delas é um

vácuo, ao se aplicar uma tensão elétrica  $V$  nas duas 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 4.

Figura 4. 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 (6) [41].

$$C = \frac{Q}{V} \quad (6)$$

Em um determinado instante há uma saturação no carregamento, até a ruptura dielétrica. Nesse momento a intensidade do campo elétrico entre as placas carregadas é dada pela Equação (7).

$$E = \frac{1}{\epsilon_0} \sigma = \frac{1}{\epsilon_0} \frac{Q}{A} \quad (7)$$

Onde  $\sigma$  é a densidade superficial de cargas. 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 (8).



$$\Delta V = El = \frac{1}{\epsilon_0} \frac{Q}{A} l \quad (8)$$

Obtendo-se então uma expressão para capacitância, conforme Equação (9).

$$C = \frac{Q}{\Delta V} = \epsilon_0 \frac{A}{l} \quad (9)$$

De maneira geral, a capacitância é dependente da estrutura e dimensões 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 5, assim, a capacitância será alterada devido à polarização do dielétrico, resultando em uma relação conforme Equação (10) [41].

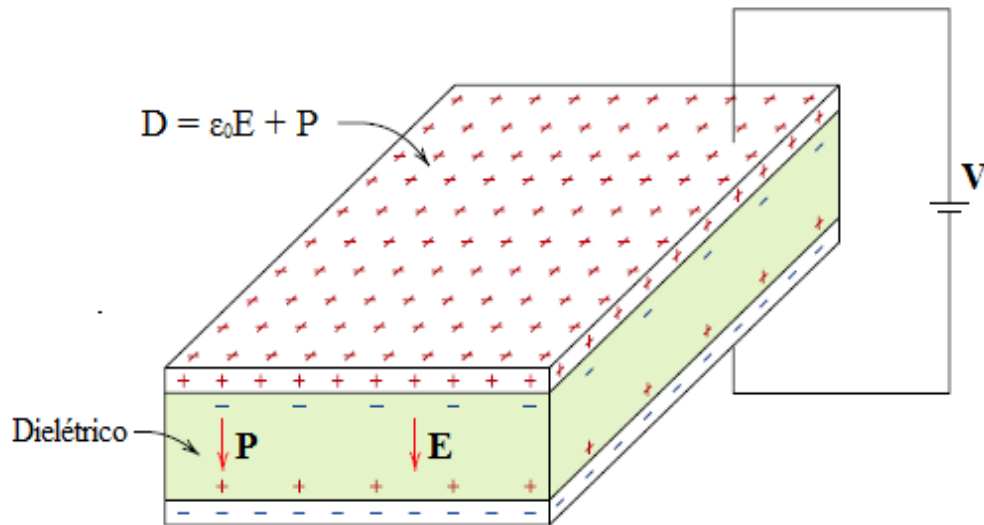
$$C = \epsilon \frac{A}{l} \quad (10)$$

Onde  $\epsilon$  apresenta maior magnitude do que  $\epsilon_0$ , agora, trazendo a relação de permissividade apresentada na Equação (2) em termos de  $\kappa$ , temos que  $\epsilon = \kappa \epsilon_0$ , e substituindo-a na Equação (10) obtém-se a relação final de capacitância para um material dielétrico, conforme Equação (11).

$$C = \kappa \epsilon_0 \frac{A}{l} \quad (11)$$

$\kappa$  representa o incremento na capacidade de armazenamento de carga de um material, e é uma importante propriedade no desenho de capacitores.

Figura 5. Modelo do capacitor de placas paralelas com o material dielétrico inserido.



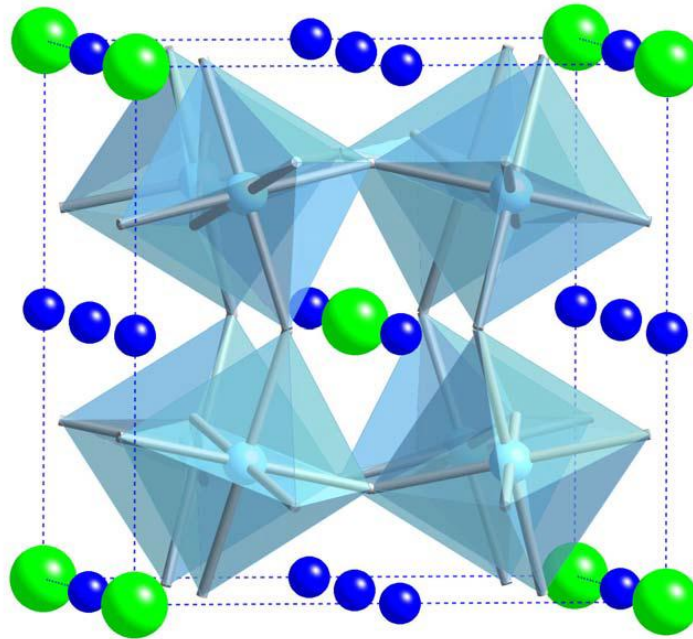
Fonte: [41] (Adaptado).

## 2.4. $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ : uma visão global

### 2.4.1. Estrutura cristalina do CCTO

De acordo com os primeiros estudos estruturais, o CCTO cristaliza em uma estrutura perovskita distorcida com fórmula geral  $(A'A'')\text{BO}_3$ , pertencente ao grupo espacial de simetria cúbica  $\text{Im}\bar{3}$  e com parâmetro de rede cúbica igual a  $7,391\text{\AA}$  [5, 42]. Tal e como é ilustrado na Figura 6, na rede cristalina a posição  $A'$  é ocupada pelos átomos de  $\text{Ca}^{2+}$  de cor verde, a posição  $A''$  é ocupada pelos átomos de  $\text{Cu}^{2+}$  de cor azul e a posição B é ocupada pelo  $\text{Ti}^{4+}$  formando octaedros  $\text{TiO}_6$  de cor azul claro. Nesta estrutura, os octaedros  $\text{TiO}_6^{6-}$  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 desajuste na simetria da rede que provoca a variação do ângulo lineal dos octaedros, causando a distorção da estrutura [43].

Figura 6. Estrutura cristalina distorcida da perovskita CCTO, com os íons de cálcio em verde, os íons de cobre em azul e os octaedros de  $\text{TiO}_6$  em azul claro.



Fonte: [25].

Defeitos em estruturas de perovskita são muito comuns e complexos [43]. Todos eles geralmente resultam como consequência das diferentes alterações nos sítios da rede cristalina. Defeitos pontuais do tipo substitucional e vacâncias de cátions e ânions são normalmente os defeitos dominantes em estruturas tipo perovskita, sendo eles, notavelmente, influentes nas propriedades do material [44]. Outros possíveis defeitos presentes no CCTO são o de tipo planar (ou superficial) como falhas de empilhamento (*stacking fault*) ou discordâncias [45].

Estudos das características estruturais deste material têm sugerido que o aumento na polarização e na  $\kappa$  do CCTO, é causado pela existência de tensões nas ligações O-Ti-O causadas pelos cátions  $\text{Ca}^{2+}$  e, além disso, a transição para o estado ferroelétrico é frustrada pela estrutura inclinada dos octaedros  $\text{TiO}_6$  que acomodam os cátions  $\text{Ca}^{2+}$  na coordenação planar adequada [5]. Embora os altos valores de  $\kappa$  do CCTO possam se explicados a partir deste ponto de vista estrutural, tem havido outras pesquisas que discordam com este fato [46], sugerindo que o fenômeno dielétrico está relacionado com mecanismos extrínsecos [7, 8].

### 2.4.2. Propriedades Elétricas do CCTO

O sistema CCTO constitui uma cerâmica eletrônica que tem sido objeto de numerosas pesquisas nos últimos 15 anos, sendo investigado para miniaturização de componentes capacitivos e armazenamento de energia em grande escala, bem como para microeletrônica avançada, devido as suas extraordinárias propriedades elétricas [1, 4, 5, 7–9, 47]. O CCTO apresenta uma colossal  $\kappa$ , na ordem de  $10^4$ – $10^5$ , que permanece quase constante em um amplo intervalo de temperatura entre 100K e 600K, embora a sua  $\tan\delta$  ainda seja elevada. A  $\kappa$  pode ser tão alta como  $10^4$  para cerâmicos e  $10^5$  para monocristais a 1,0kHz a temperatura ambiente [1, 7].

As propriedades elétricas do CCTO são altamente sensíveis à microestrutura e às condições de processamento [48–50]. Por tal motivo, o controle de parâmetros e variáveis, tais como tamanho de grãos [7, 51, 52], densidade das cerâmicas [53], dopagens (substituições catiônicas nos sítios A, B e ambos) [44, 54, 55], variação na estequiometria dos cátions [45, 47, 56, 57], bem como efeitos da atmosfera [58], do tempo e temperatura de sinterização [28, 59], fornecem grandes melhoras nas propriedades mais relevantes do CCTO, especialmente no aumento de  $\kappa$  e na diminuição da  $\tan\delta$ .

Os primeiros estudos sobre a família de compostos do tipo  $ACu_3Ti_4O_{12}$  foram reportados por Deschanvres *et al.* em 1967 [6], mas foi no ano de 1979 quando Bochu *et al.* [42] publicaram análises mais detalhadas e precisas sobre a estrutura cristalina destes compostos. No entanto, o material despertou a atenção da comunidade científica após serem reportados seus extraordinários valores de  $\kappa \sim 10^4$  para o CCTO por Subramanian *et al.*, no ano 2000 [5]. Seguidamente, estudos e pesquisas consecutivas apresentadas após o ano 2000, destacaram o CCTO como um material amplamente multifuncional, dada suas importantes propriedades ópticas, térmicas e dielétricas.

Mediante espectroscopia de impedância, Sinclair *et al.* [8] propuseram que este material poderia ser associado com um circuito equivalente composto por dois elementos RC paralelos ligados em série. Eles descobriram que a resistência entre os grãos e contornos de grão estaria em torno de  $10^1$  e  $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ , respectivamente, o que significa que o CCTO é eletricamente heterogêneo, composto por grãos semicondutores circundados por contornos de grão isolante.

O primeiro relato sobre a propriedade não-ôhmica do CCTO, foi reportado por Chung *et al.* [9] no 2004, a partir da observação de um comportamento não-linear bastante acentuado da corrente em resposta a uma aplicação de tensão elétrica entre dois microeletrodos dispostos em grãos diferentes, quando a diferença de potencial foi aplicada em um mesmo grão a resposta apresentada foi ôhmica. Nestas observações se relataram valores de  $\alpha \sim 900$ , medidos em um intervalo de corrente de 5 a 100mA.

Fang e Liu [10], no ano de 2005, realizaram um estudo detalhado de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (MET-AR) e associaram os domínios internos e de contorno e de grão, uma possível causa da enorme resposta dielétrica em amostras policristalinas de CCTO. Este modelo proposto de serviu como suporte para outros estudos que relacionavam o aumento de  $\kappa$  com o aumento do tamanho de grão [8], assim, o aumento do grão estaria relacionado ao aumento da quantidade de domínios no grão.

No ano de 2006, Kim *et al.* [60] relataram a resposta do CCTO como sensor de gases, e no mesmo ano, Ramírez *et al.* [61] reportaram a síntese de compostos CCTO/CaTiO<sub>3</sub> para o estudo das suas propriedades não-ôhmicas. A propriedade não-ôhmica alta obtida foi explicada pela existência de barreiras do tipo Schottky. No ano de 2008, foram reportadas pela primeira vez, propriedades fotoluminescente em filmes finos de CCTO por Parra *et al.* [62]. Neste mesmo ano, Shen *et al.* [63] estudaram a funcionalidade do CCTO como memória resistiva. Um dos últimos grandes aportes investigativos foi o modelo *Nanosized Barrier Layer Capacitor* (NBLC), proposto por Bueno *et al.* [64], o qual permite ser conciliador entre os mecanismos intrínsecos e extrínsecos, este modelo será explicado mais adiante.

## 2.5. Procedência do comportamento dielétrico do CCTO

Após ser revelada a colossal  $\kappa$  [5] e as propriedades não-ôhmicas [9] do CCTO, despertou-se um grande interesse científico para explicar a origem das incomuns propriedades deste material, assim, um grande debate de opiniões foi gerado na literatura devido às teorias e modelos propostos pelos pesquisadores. Em geral, se têm proposto alguns modelos e mecanismos teóricos que estão baseados em três categorias em função da origem das suas propriedades, sendo elas: fenômenos intrínsecos (modelos de domínios), fenômenos

extrínsecos (modelo IBLC) e a combinação de ambos. Estes modelos são discordantes, e a explicação do fenômeno é ainda investigada.

### 2.5.1. Origem intrínseca

Os fenômenos intrínsecos são mecanismos que acontecem dentro de um cristal de CCTO perfeitamente estequiométrico, livre de defeitos e de único domínio [8, 46], sendo estes, mecanismos de polarização e mobilidade da carga associados com a estrutura cristalina, que por sua vez estão correlacionados com as propriedades elétricas do material. Como mecanismos intrínsecos se consideram as camadas-barreiras capacitivas atribuídas com “*twin boundaries*” [5], contornos de grãos [8, 65], domínios internos [1, 10] e nano-domínios polares do tipo relaxor [66], distorções da rede cristalina [67], variações estequiométricas [47, 68], vacâncias de oxigênio [59, 69], defeitos planares, não-homogeneidade e efeitos dipolares relacionados com desordens dos cátions  $\text{Ca}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$  [70, 71], entre outros.

Para explicar o comportamento dielétrico em cristais individuais de CCTO, Subramanian *et al.* [5] e He *et al.* [46], sugeriram que a possível origem da alta  $\kappa$  estava relacionada com a estrutura cristalina intrínseca, e que a alta  $\kappa$  do CCTO surgia a partir de momentos dipolares locais que estavam associados com o deslocamento descentrado dos íons  $\text{Ti}^{4+}$ , tal como acontece na estrutura do  $\text{BaTiO}_3$ . Porém, uma transição para um estado ferroelétrico como no  $\text{BaTiO}_3$  não é observada devido à inclinação dos octaedros  $\text{TiO}_6^{6-}$ .

Ramirez *et al.* [4] reportaram, mediante medições dielétricas a baixas temperaturas, que a  $\kappa$  do CCTO era praticamente constante em um amplo intervalo de temperatura até  $-150^\circ\text{C}$ . Eles sugeriram um ordenamento coletivo de momentos dipolares locais como uma causa desta alta resposta dielétrica incomum. Embora, sob baixas temperaturas perceberam um decréscimo drástico nos valores da constante dielétrica. Os autores sugeriram que possíveis mecanismos de relaxação altamente polarizáveis estariam sendo responsáveis por tal comportamento. Homes *et al.* [1] realizaram ensaios em monocristais de CCTO para diferentes temperaturas e sugeriram que a alta  $\kappa$  é originada por mecanismos de polarização na estrutura cristalina. Foi reportada também, uma grande diminuição na resposta dielétrica do material a temperaturas abaixo de  $-173^\circ\text{C}$ , 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.* [72] 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.

Por outro lado, Li *et al.* [73], Whangbo e Subramanian [69] perceberam, mediante estudos por meio de DRX, a existência de um alto grau de defeitos estruturais do tipo *twinning* (contornos gêmeos) com pequenos domínios no cristal, que fortaleceu a hipótese sobre defeitos cristalinos. Eles sugeriram que esses *twin boundaries* poderiam agir como camadas-barreiras capacitadoras, gerando os altos valores de  $\kappa$ . No entanto, evidências sobre a existência de *twin boundaries* não foram encontradas em estudos realizados por microscopia eletrônica de transmissão [74]. Outros tipos de defeitos como discordâncias e regiões de desordem catiônica entre  $Ca^{2+}$  e  $Cu^{2+}$ , têm sido reportados por outros autores [70].

### 2.5.2. Origem extrínseca

Trabalhos baseados em cálculos e estudos estruturais [46, 75] relataram que não há nenhuma evidência direta de contribuições de origem intrínseca que justifiquem os altos valores de  $\kappa$ , e desta forma, os resultados notáveis de  $\kappa$  para este material também foram relacionados com modelos extrínsecos. Estes modelos são baseados em capacitores de camada-barreira que estão associados com camadas e contornos de grão, contato com eletrodos e imperfeições cristalinas. Todos estes parâmetros têm como finalidade, explicar a fenomenologia extraordinária dielétrica do CCTO.

#### 2.5.2.1. Modelo IBLC

Entre os modelos de caráter extrínseco, um dos mais comumente aceitos é o modelo denominado de IBLC (*Internal Barrier Layer Capacitor*), sugerido por Adams *et al.* [7] e Sinclair *et al.* [8]. Este modelo foi fundamentado mediante medições e resultados de espectroscopia de impedância a diferentes temperaturas. Os pesquisadores observaram que a resistência dos grãos era menor do que aquela dos contornos de grão. 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. Desta forma, os primeiros modelos de IBLC foram propostos baseados em estudos de impedância, convertendo-se no modelo mais aceito para explicar o comportamento incomum e o colossal valor de  $\kappa$  do CCTO, tanto para amostras cerâmicas como para filmes. O modelo sugere então, que o comportamento dielétrico de corpos de CCTO está associado à microestrutura do material, e não à estrutura cristalina.

Chung *et al.* [9], 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 [76, 77]. 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* [11] sugeriram como uma possível procedência do valor colossal de  $\kappa$ , a contribuição de depleções do tipo Maxwell–Wagner na interface de contato amostra-eletrodo.

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 [73]. Para este caso, Cohen *et al.* [78] explicaram que a alta  $\kappa$  de um monocristal deriva da falta de homogeneidade da resposta dielétrica local, devido à existência de diversos contornos de domínio como *twin boundaries*, ordenamento de íons  $\text{Ca}^{2+}$  e contornos antifase. Ainda assim, alguns aspectos do modelo IBLC são ainda motivo de controvérsia, pois a natureza das barreiras propostas e os mecanismos responsáveis pelo caráter semicondutor dos grãos não têm sido totalmente determinados.

### 2.5.3. Modelo NBLC

O modelo *Nanosized Barrier Layer Capacitor* (NBLC) [64] é um modelo recente 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) [64]. O modelo sugere então, que os mecanismos envolvidos para justificar os altos valores de  $\kappa$  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  $\kappa$  em monocristais também pode ser explicado mediante este modelo, além, podem ser avaliados os fenômenos responsáveis pelos altos valores de  $\tan\delta$  do CCTO e auxiliar na descrição das suas propriedades não-ôhmicas [79]. Neste modelo, as barreiras eletrostáticas (barreiras dielétricas) podem associadas às regiões de carga espacial, de origem extrínseca (*grain boundary potential barriers*). Apesar de que a natureza dos modelos NBLC e IBLC ser diferente, podem ser trabalhados simultaneamente, se completando entre si [64].

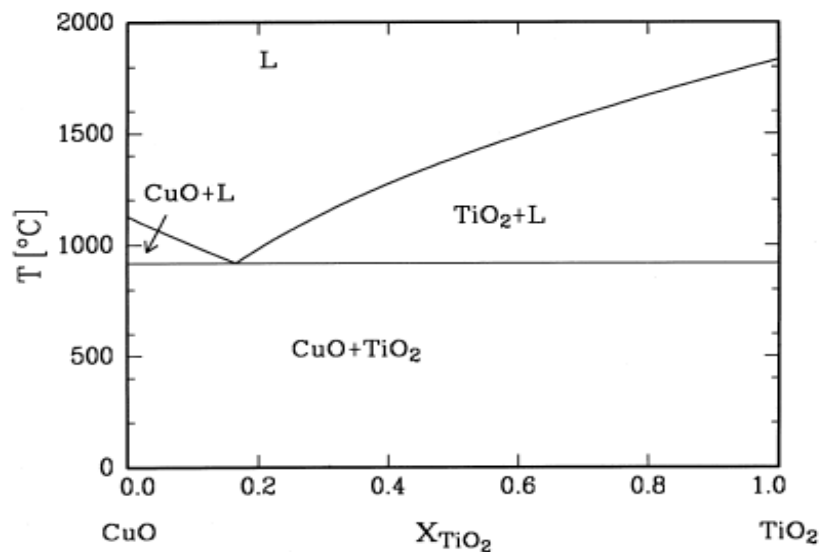
## 2.6. CCTO não-estequiométrico

Estudos relativos à variação estequiometria do CCTO têm sido reportados mediante a alteração de pequenas proporções estequiométricas dos cátions na síntese química. Segundo isto, o excesso, substituição e deficiência de cátions Ca, Cu e/ou Ti podem causar defeitos estruturais ou modificações microestruturais mediante a formação das fases secundárias CuO, TiO<sub>2</sub> e/ou CaTiO<sub>3</sub>, que por sua vez afetam as propriedades dielétricas do material [68]. 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 [80]), acompanhado por mecanismos de sinterização assistida por fase líquida [52]. Além disso, como se relatou anteriormente, a adição de Cu em sistemas com estrutura perovskita promove o aumento de  $\kappa$  por meio de mecanismos de formação de camadas-barreiras capacitivas baseado na fenomenologia do modelo GBBL (*Grain Boundary Barrier Layer*) [81].

### 2.6.1. Sistema eutético CuO–TiO<sub>2</sub>

Baseados em estudos prévios, o sistema CuO–TiO<sub>2</sub> apresenta uma reação eutética com ponto de fusão menor que a temperatura de sinterização [82] do CCTO. Porém, estudos sobre reações entre CuO e TiO<sub>2</sub> a altas temperaturas, sob pressões parciais de oxigênio são relativamente escassos. Lu *et al.* no ano 2001 [82] investigaram a reação eutética do sistema CuO–TiO<sub>2</sub> em ar, variando o peso, aparência e microestrutura de amostras de CuO/TiO<sub>2</sub> ao serem submetidas a tratamentos térmicos na faixa de temperatura de 300°C a 1070°C. O diagrama de fase CuO–TiO<sub>2</sub>, incluindo o ponto eutético, foi calculado supondo que o sistema binário quase exibiu miscibilidade completa no estado líquido e miscibilidade virtualmente completa no estado sólido. O diagrama de fase desta reação em relação com os aparentes resultados das amostras é ilustrado na Figura 7.

Figura 7. Diagrama de fase do sistema CuO–TiO<sub>2</sub> calculado para PO<sub>2</sub> = 1atm.



Fonte: [82].

O ponto eutético do CuO e TiO<sub>2</sub> foi calculado com sucesso para uma T = 919°C, com composição de 83,3CuO–16,7TiO<sub>2</sub> mol% e PO<sub>2</sub> = 1atm., que é consideravelmente baixo em comparação com outros óxidos e sistemas eutéticos de alto ponto de fusão. A fase eutética CuO–TiO<sub>2</sub> se constitui, como uma reação que envolve e promove temperaturas menores de sinterização, devido ao seu estado de fase líquida.

Recentemente, no ano 2012, De La Rubia *et al.* [83] determinaram experimentalmente, a temperatura e composição eutética, ao ar, para este sistema pseudobinário CuO–TiO<sub>2</sub>. A

temperatura eutética encontrada a 1000°C resultou ser mais elevada do que a calculada por Lu *et al.* em ar e com  $PO_2 = 1\text{atm}$  a ~900°C e 919°C, respectivamente, sendo a composição molar alterada para uma composição mais rica em Ti (75CuO–25TiO<sub>2</sub> mol%) em comparação com a proposta na literatura (83,3CuO–16,7TiO<sub>2</sub> mol%). A redução de CuO para Cu<sub>2</sub>O ocorre a uma temperatura superior do que a temperatura eutética. As amostras preparadas a diferentes temperaturas, acima da temperatura eutética, seguido de resfriamento rápido, mostraram a presença de fases Cu<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> e Cu<sub>3</sub>TiO<sub>4</sub>, com coexistência de íons Cu<sup>1+</sup> e Cu<sup>2+</sup> para o caso das amostras tratadas a temperaturas superiores a temperatura de redução do Cu<sup>2+</sup> (1030°C). O tempo de permanência a altas temperaturas não permite considerar estes compostos como fases de equilíbrio. O estudo concluiu que, este sistema eutético binário, dependendo da reatividade dos óxidos envolvidos, permite controlar a presença e variação de fase líquida e, portanto, o desenvolvimento microestrutural. Materiais em que CuO e TiO<sub>2</sub> estão envolvidos é, por exemplo, a cerâmica CCTO, onde a sua colossal  $\kappa$  é consequência, de diversos fatores apontados anteriormente, mas, também é muito dependente da microestrutura final da cerâmica.

O fato de que o CuO–TiO<sub>2</sub> atua como uma fase líquida durante a sinterização do CCTO, sugeriu que o seu mecanismo de reação fosse utilizado para auxiliar processos envolvidos com densificação e sinterização. Por exemplo, Bin *et al.* [84] e Yuchang *et al.* [85] investigaram o efeito da adição de pequenas quantidades de CuO e TiO<sub>2</sub> na microestrutura de compostos cerâmicos de alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Eles encontraram que a formação de fase líquida CuO–TiO<sub>2</sub> formada pela reação de combinação entre CuO e TiO<sub>2</sub> melhorou consideravelmente a densificação por sinterizado destes compostos. A velocidade de sinterização da Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi incrementada com o aumento de fase CuO–TiO<sub>2</sub>. Também se observou que o crescimento de grãos da alumina foi promovido pelo aditivo, e a forma dos grãos se tornou do tipo equiaxial. Assim, cerâmicas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> podem ser sinterizadas com baixos teores de CuO e TiO<sub>2</sub>, diminuindo a temperatura de sinterização de 1600°C para 1360°C [86]. Por outro lado, Weil *et al.* [87] estudaram a adição de TiO<sub>2</sub> ao sistema de soldagem Ag–CuO, conseguindo diminuir o ângulo de contato desta ligação sobre um substrato de composto óxido, devido à formação de fase líquida CuO–TiO<sub>2</sub>. Outro estudo reportou que, a adição de 2,0% em massa de CuO no TiO<sub>2</sub> (anatase) diminui a temperatura de sinterização de 1350°C para 900°C [88].

### 2.6.2. Efeitos da variação de cátions nas propriedades do CCTO

O modelo do cátion não-estequiométrico foi sugerido por Li *et al.* [89]. Eles reportaram, baseados nos estudos sobre  $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ , que o déficit de carga resultante de uma ligeira redução de  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Cu}^{1+}$  é compensada por uma ligeira substituição de  $\text{Ti}^{4+}$  no local de Cu, todo isto sobre aquecimento a altas temperaturas. Após resfriamento até à temperatura ambiente, estes íons  $\text{Cu}^{1+}$  reduzidos se reoxidam em íons  $\text{Cu}^{2+}$  isto juntamente com a redução de  $\text{Ti}^{4+}$  para  $\text{Ti}^{3+}$  onde os elétrons se movem na banda de condução 3d, o qual por sua vez, contribui ao aumento da condutividade. Dado que a instabilidade do cátion tem uma influência sobre os defeitos de equilíbrio, é gerado um efeito significativo sobre as propriedades dielétricas do CCTO [48], sendo isto fundamental para o entendimento da influência do cátion não-estequiométrico na resposta dielétrica.

Fang *et al.* [47] propuseram que a variação estequiométrica do Cu poderia afetar as propriedades elétricas das cerâmicas de CCTO. Utilizando dois tipos de sistemas, um com deficiência ( $\text{CaCu}_{2,9}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ) e outro com excesso ( $\text{CaCu}_{3,1}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ) de Cu, tentaram explicar a formação da barreiras capacitivas e de domínios de grãos, sendo ambos os mecanismos responsáveis pela elevada  $\kappa$ . 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  $\text{Cu}^{2+}$  para  $\text{Cu}^{3+}$ . A origem da indução de semicondutividade no CCTO foi atribuída à presença destes íons  $\text{Cu}^{3+}$ . 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.* [68] investigaram os efeitos da variação estequiométrica de Cu sobre as propriedades elétrica 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. Encontrou-se mediante o estudo microestrutural, 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  $\kappa$  a baixas frequências.

Marchin *et al.* [52] 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  $\kappa$  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  $\kappa$  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 ( $\epsilon_{eff} \approx \epsilon_{GB} \times A/t$ ), onde  $A$  é o tamanho médio de grão dos grãos semicondutores e  $t$  a espessura média dos contornos de grão, e onde  $\epsilon_{GB}$  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  $\kappa$  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.* [90] investigaram os efeitos da variação estequiométrica de cátions sobre as propriedades dielétricas do sistema  $CaCu_{3+x}Ti_{4+y}O_{12}$  ( $X = +0,06; 0; -0,06$  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, a  $\kappa$  mostrou menores valores comparados com o CCTO estequiométrico. Enquanto que as composições com deficiência de Cu e Ti não formaram fases secundárias, registrando valores de  $\kappa$  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.* no ano de 2011 [91] estudaram a influência do excesso e a deficiência dos cátions  $Ca^{2+}$  e  $Cu^{2+}$ , respectivamente, sobre as propriedades não-ôhmicas do sistema  $Ca_{1+x}Cu_{3-x}Ti_4O_{12}$  ( $X = 0; 0,25; 0,5$  e  $1$ ). A técnica de DRX relevou 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  $\alpha$  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  $108\text{V/m}$ ,  $174\text{V/m}$ ,  $300\text{V/m}$  e  $720\text{V/m}$ . Isto foi atribuído à diminuição do tamanho de grão com o incremento de teor de  $\text{Ca}^{2+}$ , que por sua vez, poderia ter incrementado a quantidade de barreiras de potencial presente nas amostras.

Recentemente, no ano 2013, Oliveira *et al.* [92] 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  $\text{CaTiO}_3$  respectivamente (a segunda devido à insuficiência de  $\text{Cu}^{2+}$ ) enquanto que a amostra com  $x = 1,0$  apresentou ambas as fases (CCTO/ $\text{CaTiO}_3$ ). 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  $440\text{nm}$ , de maior intensidade para a mostra com fases (CCTO/ $\text{CaTiO}_3$ ). 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  $\kappa$  em compostos de CCTO é associado também com incrementos na  $\tan\delta$ . No ano 2015, Abu *et al.* [93] 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  $\kappa$  destes compostos. Porém, conjuntamente com o enorme aumento de  $\kappa$ , a  $\tan\delta$  também foi aumentada significativamente.

Sistemas cerâmicos de CCTO com  $\text{TiO}_2$  como fase representativa em excesso também têm sido reportados na literatura. Lin *et al.* [94] apresentaram um sistema policristalino de CCTO rico em  $\text{TiO}_2$ . Análises da microestrutura e composição indicaram a formação de contornos de grão, demonstrando uma elevada  $\kappa$ , quase constante na faixa de frequência  $100\text{Hz}$  a  $1,0\text{MHz}$ , 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  $\text{TiO}_2$  em excesso nos contornos de grão do CCTO exibiu comportamento evidentemente capacitivo. Romero *et al.* [95] analisaram também o efeito das fases  $\text{CuO}/\text{TiO}_2$

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  $\kappa$  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  $\kappa$  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. 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. Portanto, o nosso próximo estudo, baseado no modelo não estequiométrico do CCTO, tentará apresentar também possíveis soluções e/ou sugestões que possam ser consideradas no campo investigativo.

### **2.6.3. Técnicas de síntese para a obtenção de CCTO**

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  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CuO}$  e  $\text{TiO}_2$  a altas temperaturas mediante mistura e moagem mecânica, seguida de calcinação em forno convencional [4, 5, 48, 96]. Além de ser um processo relativamente simplificado, ele pode produzir pós cerâmicos de baixa qualidade e altas impurezas, pela presença de partículas grosseiras, ampla distribuição de tamanho de partículas, morfologia irregular das partículas e um alto grau de não-homogeneidade, fazendo deste um processo inadequado para obtenção de materiais nanoestruturados [97, 98].

Outros métodos de síntese para a obtenção de pós cerâmicos de CCTO se baseiam em rotas químicas. Algumas técnicas de síntese como sol-gel [99, 100], método de complexos poliméricos (Pechini) [101, 102], aquecimento por micro-ondas [103], pirólises [104, 105], método de coprecipitado [106–108], síntese mecanoquímica [109] e método dos sais fundidos

[110, 111], fornecem um alto controle na preparação, morfologia e composição química dos pós cerâmicos. Desta forma, a elaboração de cerâmicas avançadas e nanoestruturadas de CCTO precisam de um rígido controle das variáveis durante o processo de síntese. Uma boa escolha do método de processamento permitirá exercer um alto controle de variações na estequiometria dos precursores [45, 57, 90, 112] e na realização de substituições e dopagens [44, 54]. Estes parâmetros geraram alterações significativas nos valores de  $\kappa$  e  $\tan\delta$  do material.

### 2.6.3.1. Método Coprecipitado

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 [107, 108, 113]. Em comparação com o método convencional de reação em estado sólido, o método de coprecipitado é atraente porque oferece vantagens tais como temperatura de processamento relativamente mais baixa, tempos de calcinação mais curtos e redução de custos [106–108]. 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 [108, 114].

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 [114]. 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.* [108] prepararam cerâmicas de CCTO com êxito pelo método de coprecipitação, eles utilizaram reagentes solúveis para serem coprecipitados em uma solução básica. Os padrões



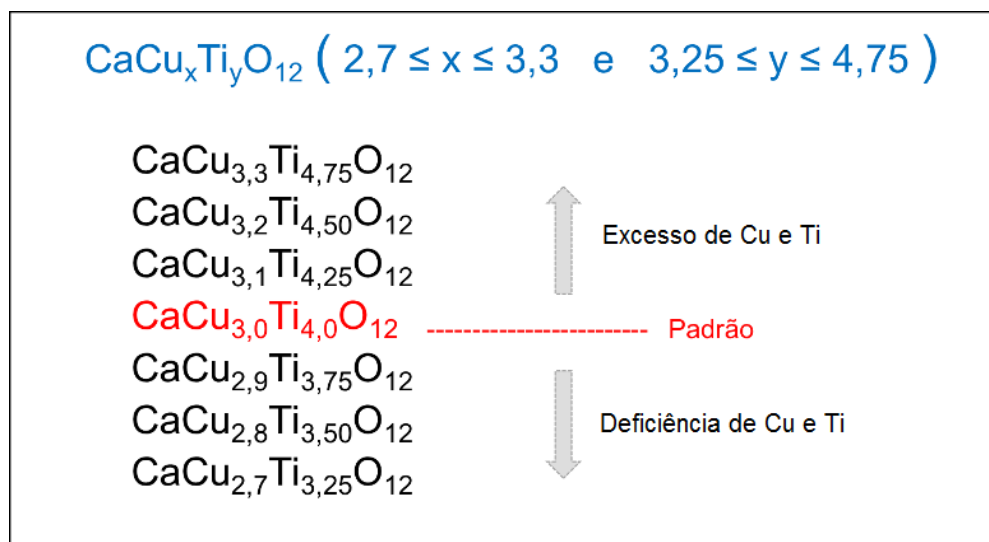
de DRX confirmaram a formação da fase CCTO nos pós preparados, os quais apresentaram características finas e uniformes. Além disso, houve uma alta correlação entre a proporção inicial dos materiais de partida e a composição final dos pós. A temperatura de calcinação a 850°C por 2h e de sinterização a 1050°C para diferentes tempos entre 1h e 6h, foram suficientes para consolidar a fase CCTO a partir dos pós iniciais. Os produtos finais apresentaram  $\kappa$  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 de 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 [108, 113, 115].

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Modificações da composição padrão do  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (CCTO) foram feitas com o objetivo de obter uma série de diferentes composições estequiométricas definidas como  $\text{CC}_x\text{T}_y\text{O}$  onde ( $2,7 \leq x \leq 3,3$  e  $3,25 \leq y \leq 4,75$ ), deste modo o  $\text{CaCu}_x\text{Ti}_y\text{O}_{12}$  assumiu as seguintes sete formulações:  $\text{CaCu}_{2,7}\text{Ti}_{3,25}\text{O}_{12}$ ,  $\text{CaCu}_{2,8}\text{Ti}_{3,50}\text{O}_{12}$ ,  $\text{CaCu}_{2,9}\text{Ti}_{3,75}\text{O}_{12}$ ,  $\text{CaCu}_{3,0}\text{Ti}_{4,0}\text{O}_{12}$ ,  $\text{CaCu}_{3,1}\text{Ti}_{4,25}\text{O}_{12}$ ,  $\text{CaCu}_{3,2}\text{Ti}_{4,50}\text{O}_{12}$  e  $\text{CaCu}_{3,3}\text{Ti}_{4,75}\text{O}_{12}$ . Os três primeiros compostos possuem menor conteúdo de cobre e titânio, com a finalidade de produzir hipoteticamente uma deficiência de fase eutética  $\text{CuO-TiO}_2$ , por outro lado, os três últimos compostos contêm maior quantidade destes dois compostos para poder garantir um excesso desta fase. A Figura 8 ilustra o esquema proposto, apresentando as composições que foram estudadas.

Figura 8. Modelo de variação estequiométrica dos compostos de  $\text{CC}_x\text{T}_y\text{O}$ .



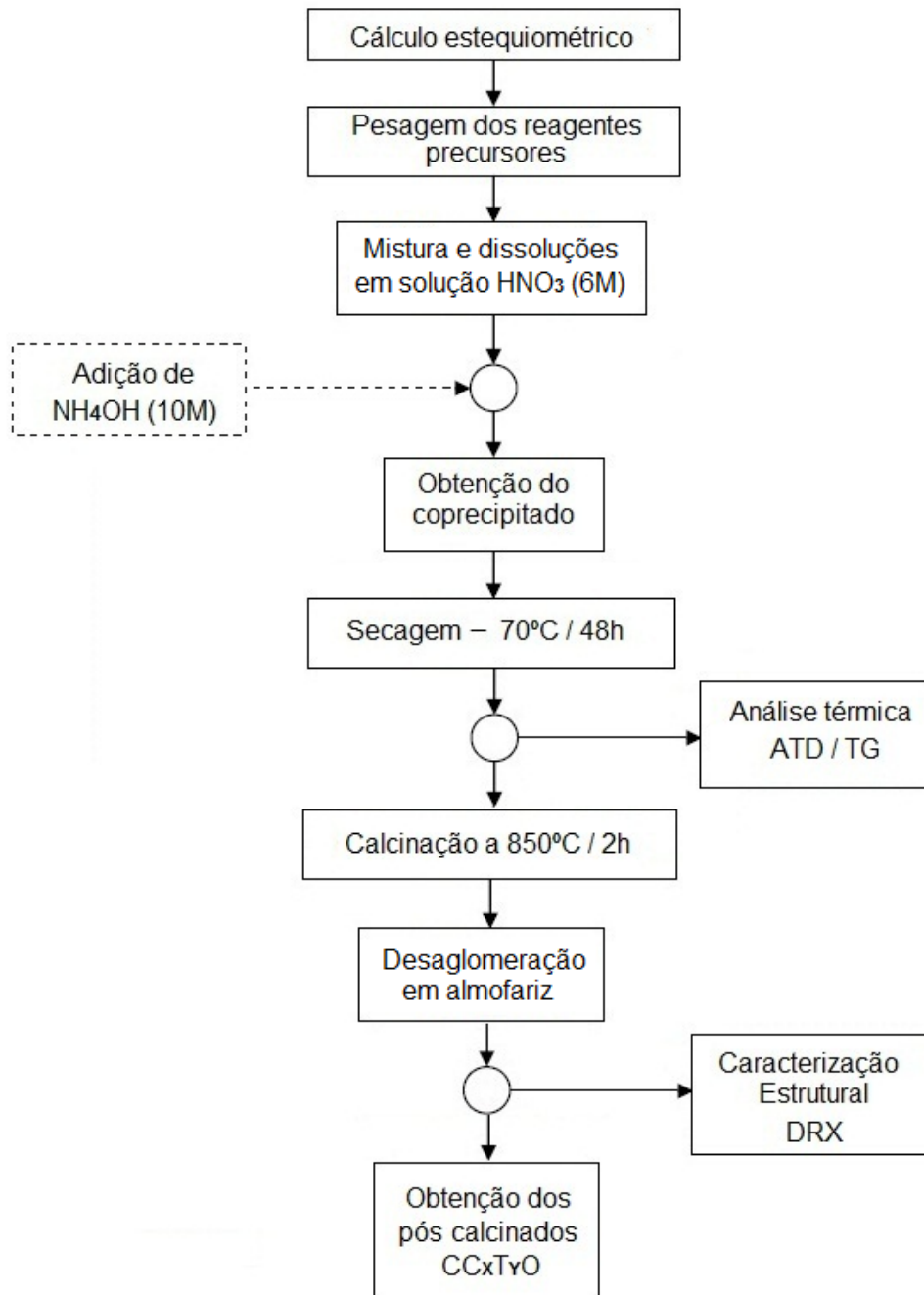
Fonte: [Autor].

#### 3.1. Síntese dos pós cerâmicos

Os pós cerâmicos de  $\text{CC}_x\text{T}_y\text{O}$  foram preparados e sintetizados pelo método de coprecipitação química a partir dos precursores nitrato de cobre II trihidratado  $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$  (99% de pureza), carbonato de cálcio  $[\text{CaCO}_3]$  (99% de pureza), e butóxido de titânio  $[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4]$  (97% de pureza), fornecidos todos pela *Aldrich Chemical Company*. Devido às características higroscópicas do nitrato de cobre II, este composto foi seco em estufa a  $70^\circ\text{C}$  por 10h. A

metodologia experimental da síntese dos pós cerâmicos está apresentada no esquema da Figura 9 e foi aplicada para cada um dos sete compostos de  $CC_xT_yO$ .

Figura 9. Fluxograma do método seguido na síntese dos P.C. de  $CC_xT_yO$ .



Fonte: [Autor].

Os precursores foram pesados com base em um cálculo molar para preparar 10g de composto cerâmico. A pesagem foi realizada em uma balança analítica com precisão de 0,0001g. Posteriormente, eles foram diluídos sequentemente e misturados em 20ml de solução aquosa

de ácido nítrico  $\text{HNO}_3$  (6M). Para facilitar a mistura e diluição dos componentes, foi utilizado um agitador magnético a  $70^\circ\text{C}$ , o processo foi realizado com água destilada.

O  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$  foi o primeiro reagente a ser vertido na solução aquosa ácida. A Equação (12) mostra a possível reação de hidrólise e diluição que ocorre em sucessão por nitratação em um mesmo intervalo de tempo, produzindo a partir do butóxido, o sal solúvel de oxinitrato de titânio, também chamado de nitrato de titanila  $[\text{TiO}(\text{NO}_3)_2]$  [116, 117]. Alguns autores têm reportado precipitações espontâneas do  $\text{TiO}_2$  a partir do  $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$  a temperaturas menores de  $100^\circ\text{C}$  dentro do mesmo processo de diluição e controle do pH, devido à alta instabilidade deste sal [118, 119].

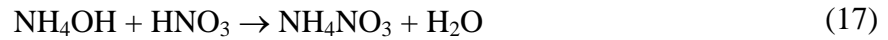
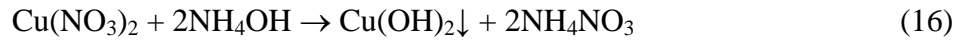
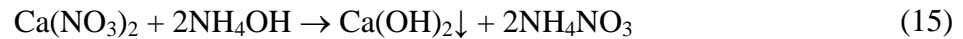
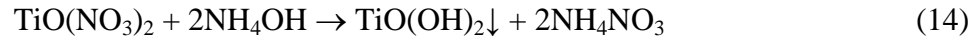


O  $\text{CaCO}_3$  foi adicionado na solução representada na Equação (12), reagindo com o ácido nítrico em excesso e produzindo o sal solúvel de nitrato de cálcio  $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2]$  e gás de dióxido de carbono, a possível reação é conforme apresentado na Equação (13).



O último reagente adicionado à solução foi o  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , mas ele não precisou reagir, só se dissolver. Esta sequência de diluição e homogeneização dos reagentes garante que os processos de reação química envolvidos ocorram satisfatoriamente, e no final, a solução torna-se de cor azul, própria do último precursor a base de cobre.

Após todos os reagentes estarem dissolvidos, compostos salinos de nitratos metálicos ( $\text{Ti}^+$ ,  $\text{Ca}^+$  e  $\text{Cu}^+$ ) foram formados, segundo as reações químicas anteriores. A seguir, o hidróxido de amônio  $\text{NH}_4\text{OH}(\text{aq})$  (10M) foi adicionado à solução com a finalidade de alterar o pH ácido da solução para alcalino, sendo ajustado de  $\text{pH} \sim 2$  para  $\text{pH} > 10$ , e desta forma promover as reações de precipitação (formação de hidróxidos metálicos) dos compostos de interesse [120–122]. As possíveis reações são apresentadas pelas Equações (14), (15) e (16). O sal solúvel de nitrato de amônio  $[\text{NH}_4\text{NO}_3]$  é formado como subproduto destas reações e também por reação direta, segundo a Equação (17).



Os processos de coprecipitação precisam muitas vezes, serem finalizados com lavagem do produto final obtido, com a finalidade de eliminar os sais indesejáveis formados nos processos de reação. Vários autores têm optado por realizar esta lavagem com água deionizada com o propósito de eliminar sais como o  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  [107, 108, 110, 123]. Neste trabalho, este processo de lavagem não foi realizado para evitar possíveis perdas de material e ainda, para ter um registro nas análises térmicas de todos estes produtos obtidos. Contudo, este sal é um composto que será decomposto no processo de calcinação [124, 125].

A solução alcalina com o pó precipitado foi seca em uma estufa a temperatura de  $70^\circ\text{C}$  por 48h, obtendo-se entre 11g e 13g de material coprecipitado. Em seguida este foi moído em almofariz e uma cota (aproximadamente 1,0g) foi separada para caracterização por análise térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (TG). Os dados das análises das curvas ATD e TG auxiliaram na determinação dos parâmetros de temperatura e taxa de aquecimento para a calcinação dos pós cerâmicos.

Finalmente, o coprecipitado foi calcinado em forno elétrico convencional a temperatura de  $850^\circ\text{C}$  por 120min, com taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . O material calcinado foi desaglomerado em almofariz até conseguir um pó desaglomerado para seguidamente serem compactados. Uma cota deste pó foi separada para análise de difração de raios X (DRX) para avaliar as fases presentes nos pós cerâmicos de  $\text{CC}_x\text{T}_y\text{O}$ .

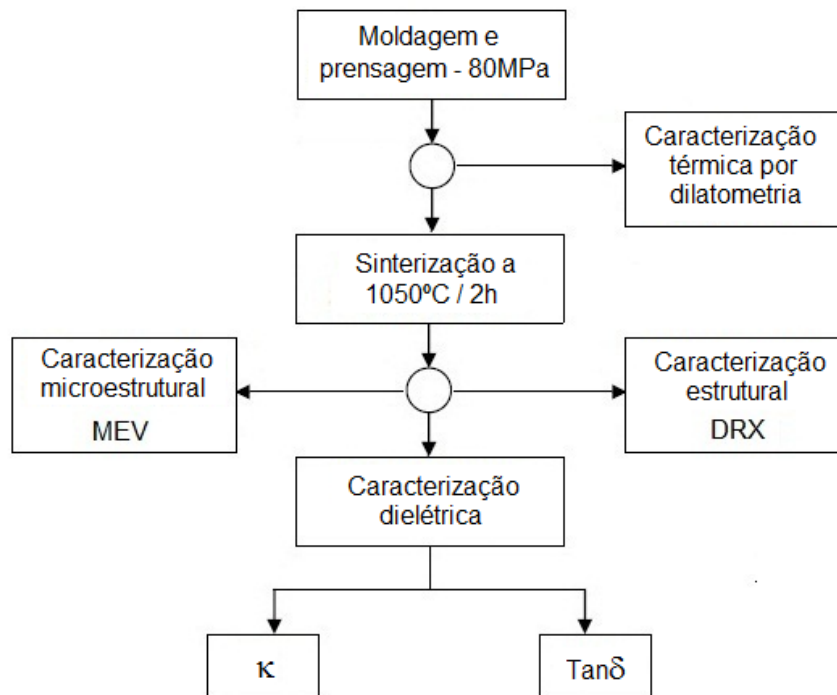
### 3.2. Conformação e sinterização dos pós cerâmicos

Os pós cerâmicos calcinados dos compostos de  $\text{CC}_x\text{T}_y\text{O}$  foram prensados para preparar três corpos de prova (pastilhas) para cada composto. Neste processo, foi utilizado um molde

cilíndrico de aço para compactá-los mediante prensagem uniaxial, aplicando uma carga de 80MPa durante 2min. Assim, foram produzidas pastilhas de aproximadamente 0,5g de massa, 12,0mm de diâmetro e 1,5mm de espessura. Após a compactação e a determinação da densidade geométrica a verde, uma pastilha de cada composto foi submetida à análise por dilatométrica (detalhada no item 3.3.3).

Para a etapa da sinterização separou-se as outras pastilhas de cada composto. A sinterização foi realizada em um forno elétrico convencional a 1050°C durante 120min, ao ar, com rampa de aquecimento de 10°C/min e esfriamento dentro do forno. Estes parâmetros de sinterização serão discutidos no item 4.4. As densidades aparentes destas pastilhas sinterizadas foram determinadas por método geométrico e Arquimedes. Posteriormente, as amostras foram submetidas à caracterização estrutural e microestrutural por Difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), respectivamente. Por último, a caracterização dielétrica foi realizada por Espectroscopia de impedância (EI) para determinar a constante dielétrica ( $\kappa$ ) e o fator de perda dielétrica ( $\tan\delta$ ) em uma faixa de frequência de 20,0Hz a 5,0MHz, a temperatura ambiente. O processo de conformação e sinterização dos compostos está ilustrado no esquema da Figura 10.

Figura 10. Fluxograma da metodologia seguida para a preparação e caracterização das cerâmicas de  $CC_xT_yO$ .



Fonte: [Autor].

### **3.3. Métodos e técnicas de caracterização**

#### **3.3.1. Análise térmica diferencial e termogravimétrica (ATD e TG)**

A análise térmica diferencial (ATD) envolve o estudo do comportamento térmico de sistemas particulados que são sujeitos a um aquecimento progressivo e controlado, desde a temperatura ambiente até elevadas temperaturas. As curvas típicas obtidas no ensaio ATD indicam reações endotérmica e/ou exotérmicas, que são indicativas de mudanças de fases, reações de desidratação e reações de oxidação. A análise termogravimétrica (TG) registra a variação de massa de uma amostra em função da temperatura ou tempo, revelando eventos como evaporação, condensação e decomposição.

Nos ensaios de ATD foram utilizados 15 mg referentes aos pós coprecipitados de cada composto de  $CC_xT_yO$ . Foi utilizado um equipamento marca Netzsch, modelo STA-409, a taxa de aquecimento foi de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , desde temperatura ambiente até  $1000^\circ\text{C}$ , em fluxo de ar sintético (80/20) e em cadinho de  $Al_2O_3$ .

#### **3.3.2. Análise granulométrica**

A análise granulométrica é uma importante técnica que basicamente utiliza uma dispersão dinâmica de luz laser para determinar a distribuição de tamanhos de partículas em uma amostra. Para calcular o tamanho das partículas através do método de difração a laser, se faz incidir um feixe de luz sobre partículas dispersas em uma solução formando padrões de difração que são processados mediante um modelo matemático para determinar o tamanho das partículas, isto considerando o diâmetro como equivalente a uma partícula esférica [126].

Este ensaio teve como propósito determinar a distribuição de tamanho de grão dos pós cerâmicos calcinados dos compostos de  $CC_xT_yO$ . Para isto, foram preparadas suspensões com os pós cerâmicos de todas as amostras de  $CC_xT_yO$ , sendo misturados em água destilada em uma proporção de 20% pó e 80% água. Estas misturas foram estabilizadas com dispersante a base de poliacrilato de amônio com um posterior banho de ultrassom. Os tamanhos médios das partículas foram determinados através da análise destas suspensões em

um analisador de tamanho e distribuição de partículas, marca Microtrac modelo S3500, com limites de detecção entre  $0,01\mu\text{m}$  e  $10.000\mu\text{m}$ .

### 3.3.3. Análise dilatométrica

A dilatometria é uma técnica que permite auxiliar na avaliação da densificação e da cinética de sinterização de corpos de prova, determinados a partir da variação dimensional linear ( $Y=\Delta L/L_0$ ) do corpo em função do tempo e/ou temperatura. Além de avaliar a retração linear, é possível determinar a derivada da variação dimensional em função do tempo ( $dY/dt$ ) ou da temperatura ( $dY/dT$ ), onde o ponto de inflexão da curva de retração linear corresponderá à taxa máxima de retração da amostra, e que indica a temperatura ideal de sinterização. A técnica permite acompanhar o processo de sinterização e os estágios que nela acontecem, podendo ser realizadas medidas isotérmicas com o objetivo de avaliar o comportamento da retração linear em função do tempo de sinterização [127].

Para as análises de dilatometria foi utilizada uma pastilha a verde de cada composto de  $\text{CC}_x\text{T}_y\text{O}$ . Os parâmetros de densificação foram: aquecimento a uma taxa de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , faixa de temperatura variando de  $30^\circ\text{C}$  a  $1150^\circ\text{C}$  e atmosfera de ar (80/20). 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.

### 3.3.4. 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 difratométrico por ela gerado [128]. O espaçamento  $d$  pode ser calculado pela lei de Bragg, segundo a Equação (18).



$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (18)$$

Onde  $n$  é a ordem de reflexão,  $\lambda$  é o comprimento de onda do feixe monocromático,  $\theta$  é o ângulo de difração e  $d$  é o espaçamento entre os planos na estrutura atômica.

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 e posteriormente as pastilhas sinterizadas correspondente a cada um deles, e os parâmetros de medição foram os mesmos para os dois casos. Para esta análise utilizou-se um difratômetro (Panalytical, modelo X'Pert PRO) operado em 40kV/25mA utilizando a radiação  $K\alpha$  de cobre ( $\lambda = 1,54\text{\AA}$ ). As análises foram feitas em um intervalo de varredura  $2\theta$  entre  $10^\circ$  e  $90^\circ$  com passo de  $0,02^\circ$  em modo de varredura contínua e tempo de integração 0,5s por passo. Os difratogramas foram analisados utilizando o aplicativo Panalytical X'pert Pro. A identificação das fases foi conseguida mediante as cartas padrões PDF-2 Release 2003 (Powder Diffraction File). As análises de semiquantificação das fases cristalinas (SQ) foram realizadas baseadas no método de Rietveld. Este método considera as intensidades de todo o difratograma, as intensidades de todas as fases cristalinas presentes no intervalo angular ( $2\theta$ ). Ajustando o difratograma observado a um perfil, obtendo-se a informação quantitativa de fases através dos fatores de escala para cada fase.

### 3.3.5. Estudo de densidade

O conhecimento da densidade teórica (D.T.) e aparente (D.A.) das cerâmicas de  $CC_xT_yO$  permite avaliar sua porosidade intergranular e intragranular. Segundo a literatura [54], 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 [129]. Desta forma, para realizar um cálculo mais aproximado da D.T. do  $CC_xT_yO$ , é preciso observar que a deficiência e o excesso de cobre ( $C_x$ ) e titânio ( $C_y$ ) na estequiometria das cerâmicas pode favorecer ou impedir a formação de fases secundárias como  $\text{CuO}$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{CaTiO}_3$  [130], alterando a D.T. das cerâmicas. Com base neste possível fato, a equação (19) 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.

$$\begin{aligned}
 \text{D.T. CaCu}_x\text{Ti}_y\text{O}_{12} = & \\
 [(\% \text{SQ fase CCTO})(\text{D.T. CCTO}) + (\% \text{SQ fase CuO})(\text{D.T. CuO}) + & \quad (19) \\
 (\% \text{SQ fase TiO}_2)(\text{D.T. TiO}_2) + (\% \text{SQ fase CaTiO}_3)(\text{D.T. CaTiO}_3)] &
 \end{aligned}$$

Após obter as pastilhas mediante prensagem uniaxial dos pós cerâmicos, foi calculada a densidade geométrica a verde para cada amostra, que basicamente consiste em calcular a densidade a partir da massa e das dimensões de amostras cilíndricas, conforme Equação (20).

$$\text{D.G.} = \frac{m_s}{\pi \left(\frac{\phi}{2}\right)^2 h} \quad (20)$$

Onde D.G. é a densidade geométrica da pastilha,  $m_s$  é a sua massa medida em uma balança analítica ( $\Delta m \pm 0,0001\text{g}$ ),  $\phi$  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 foram comparados com suas respectivas D.T. mediante o cálculo da densidade relativa (D.R.), que é obtida através da Equação (21). 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.

$$\text{D.R.} = \frac{\text{D.G.}}{\text{D.T.}} \times 100\% \quad (21)$$

Após a etapa de sinterização foram determinadas novamente as densidades dos corpos através do método geométrico e de Arquimedes. 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 [131]. Além disso, considerando que se trata de materiais porosos, se estabelece uma expressão para a densidade aparente das pastilhas, segundo a Equação (22).

$$\text{D.A.} = \frac{m_s}{m_u - m_i} \times \rho_l \quad (22)$$

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  $\rho_l$  a densidade do líquido (água) a temperatura em que se efetua a medição [131].

Para a determinação da densidade, se realizaram medidas da massa seca das pastilhas, e em seguida as amostras 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 ( $\Delta m \pm 0,0001g$ ). 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.

### 3.3.6. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma importante e versátil técnica de análise microestrutural de materiais. Esta técnica basicamente utiliza um feixe de elétrons que é colimado através de lentes que geram campos magnéticos direcionando-o para uma amostra, fazendo uma varredura através da superfície dela. O MEV permite obter imagens da superfície com alta resolução e elevada profundidade de foco, o que significa obter diferentes relevos da superfície da amostra simultaneamente, garantindo uma alta ampliação dos detalhes sem perda de nitidez [132].

Mediante esta técnica foi estudada a morfologia e distribuição microestrutural dos grãos, além de ser avaliada a formação e evolução das fases presentes, especialmente da fase CuO–TiO<sub>2</sub> nos contornos de grãos dos compostos de CC<sub>x</sub>T<sub>y</sub>O. As pastilhas cerâmicas sinterizadas (item 3.2) foram preparadas mediante lixamento e polimento das duas faces superficiais até obter acabamento metalográfico. A seguir, as amostras foram submetidas a um tratamento térmico a 900°C por 10min com o propósito de revelar os contornos de grãos da microestrutura da superfície. As micrografias superficiais foram obtidas com um microscópio eletrônico de varredura modelo Phenom ProX, utilizando o detetor *backscattering* (BSD), com aumentos de 1.000x, 3.000x e 5.000x.

Com base nas micrografias obtidas de cada composto, e mediante 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, mediante um histograma 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  $CC_xT_yO$ , o crescimento e dos grãos, assim como a influência da fase  $CuO-TiO_2$  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. A partir das análises do EDS foi possível elaborar diagramas comparativos de porcentagem atômica entre todas as composições cerâmicas, e desta forma, avaliar a variação percentual das espécies atômicas Ca, Cu, Ti e O nos compostos de  $CC_xT_yO$ .

### 3.3.7. Espectroscopia de impedância (EI)

No estudo de materiais dielétricos, a técnica de espectroscopia de impedância (EI) permite a caracterização das suas propriedades elétricas. A técnica considera o material como se este fosse um circuito, facilitando a análise do seu comportamento elétrico. O modelo a seguir estabelece que quando duas placas metálicas paralelas se encontram separadas com um material dielétrico no meio e ligadas a um circuito elétrico (tal como foi visto no item 2.3.1), podem ser medidos alguns parâmetros e grandezas dielétricas, como é o caso da  $\kappa$  do material, de acordo com a Equação (23) [27, 133].

$$\kappa = \frac{C \times l}{\varepsilon_0 \times A} \quad (23)$$

Onde  $C$  é a capacitância,  $\varepsilon_0$  é a permissividade no 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 elétrica em função da frequência  $Z(\omega)$ , e é uma quantidade complexa cujas partes, real e imaginária correspondem diretamente às componentes real ( $\kappa'$ ) e imaginária ( $\kappa''$ ) da  $\kappa$ .

O outro parâmetro relacionado às propriedades dielétricas que deve ser determinado é  $\tan\delta$ . Ele representa (como foi visto no item 2.2.1) a razão entre a energia dissipada e a energia acumulada no dielétrico, que é igual a razão entre as partes imaginária e real da representação complexa da permissividade. Esta relação pode ser expressa em termos de  $\varepsilon$  de acordo com a Equação (24).

$$\tan\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (24)$$

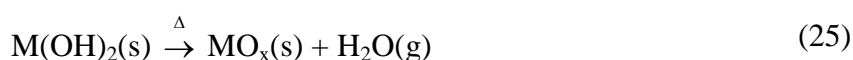
Com esta técnica foram realizadas medidas de  $C$  e  $\tan\delta$  para os compostos de  $CC_xT_yO$ . Utilizaram-se as pastilhas sinterizadas que foram empregadas nas análises microestruturais, uma vez que suas geometrias de disco permitem que elas sejam consideradas como capacitores de placas paralelas. Não obstante, foi preciso realizar um adequado polimento planar das faces que garantisse controle da espessura e paralelismo entre elas. Seguidamente, eletrodos de prata foram pintados nas faces das pastilhas e curados a  $600^\circ\text{C}$  durante 5min. Esta caracterização foi realizada com um analisador de impedância Keysight modelo E4990A, que opera em uma faixa de frequência de 20,0Hz a 120,0MHz. As medidas nas amostras de  $CC_xT_yO$  foram feitas em uma faixa de 20,0Hz a 5,0MHz, a temperatura ambiente, ao ar.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1. Análise térmica e termogravimétrica do coprecipitado

As curvas de análise térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (TG) determinadas a partir dos compostos coprecipitados de  $CC_xT_yO$  foram analisadas, e são ilustradas nas Figura 11 e Figura 12, respectivamente.

Nos gráficos de ATD, Figura 11, é possível identificar vários picos representando processos endotérmicos e exotérmicos. Assim, é possível observar entre dois e três pequenos picos endotérmicos em 87°C, 140°C e 170°C para quase todos os compostos, que são associados à perda de umidade e à decomposição por desidroxilação de alguns dos hidróxidos metálicos  $[M(OH)_2]$  formados na coprecipitação [118, 119, 134–137], o processo é mostrado na Equação (25). As curvas de T.G dos compostos, Figura 12, sustentam este fato com uma perda de massa de 7% a 10%. O composto  $CC_{2,7}T_{3,25}O$  registra um comportamento diferente nesta primeira etapa, apresentando uma banda ampla endotérmica entre 85°C e 170°C, poderia se sugerir, que este composto perdeu grande parte da sua água residual antes desta análise, possivelmente na secagem, que fez com que tivesse este comportamento.



Um primeiro e segundo evento de caráter exotérmico é observado em 260°C e 290°C, o primeiro pode ser atribuído possivelmente à quebra de ligações poliméricas  $CH_x$  presentes como produtos secundários nas reações de sínteses, tais como o butanol  $HO(C_4H_9)$  proveniente da hidrólise do butóxido de titânio, no entanto, Yeoh *et al.* [57], sintetizando CCTO mediante a técnica de coprecipitado, reportaram em temperaturas próximas desta, a 240°C, a desidroxilação do complexo hidratado  $Cu(OH)_2$  para gerar o composto  $CuO$  ou  $Cu_2O$ . O terceiro evento exotérmico em 290°C apresenta o pico de intensidade mais alto do processo térmico, e é atribuído à decomposição dos compostos orgânicos ou subprodutos formados nas reações iniciais [138, 139], possivelmente à decomposição dos sais de nitrato  $NH_4NO_3$  formados no ajuste do pH; aqui foi possível perceber o cheiro do amônio perto do forno quando a temperatura esteve em torno de 300°C. Estes dois anteriores processos

exotérmicos estão representados na curva TG, com uma considerável perda de massa de aproximadamente 80% de todos os compostos na faixa de temperatura entre 250°C e 330°C.

Figura 11. Curvas de análise térmica diferencial (ATD) dos coprecipitados de  $CC_xT_yO$ .

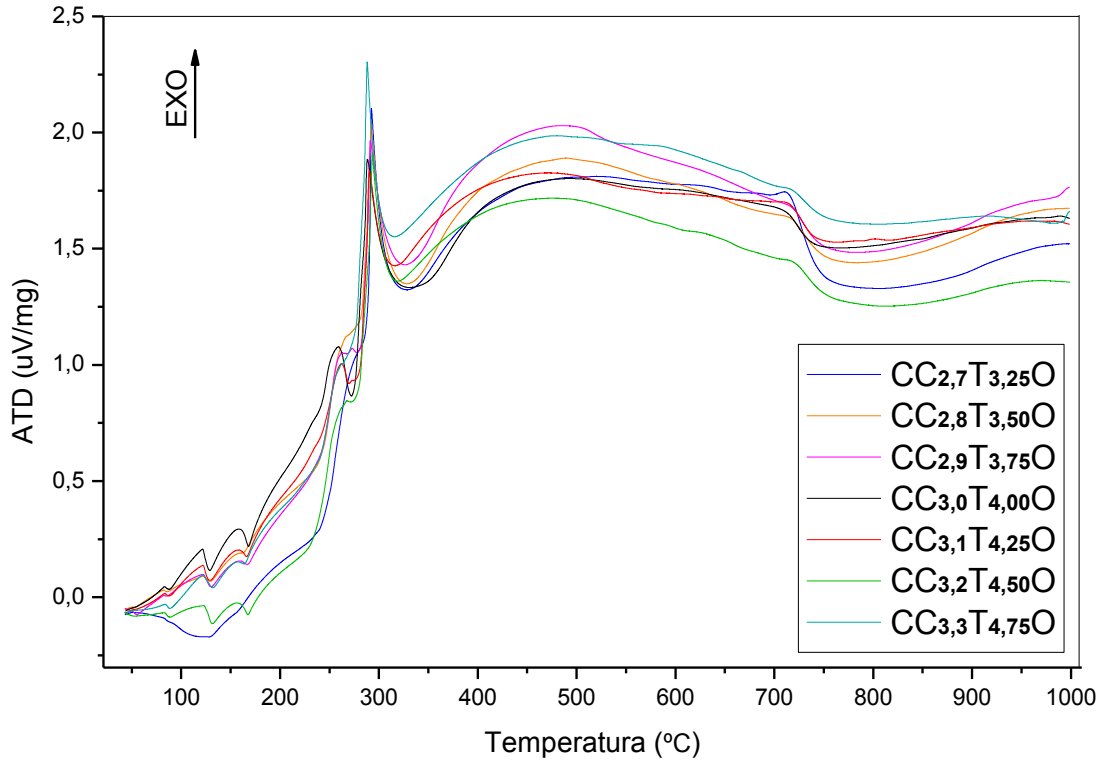
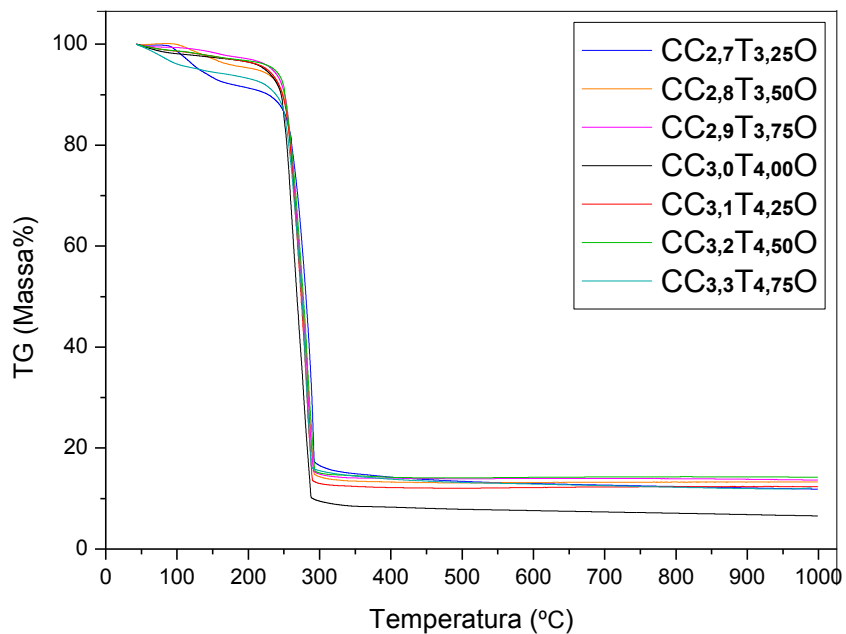


Figura 12. Curvas termogravimétricas (TG) dos coprecipitados de  $CC_xT_yO$ .



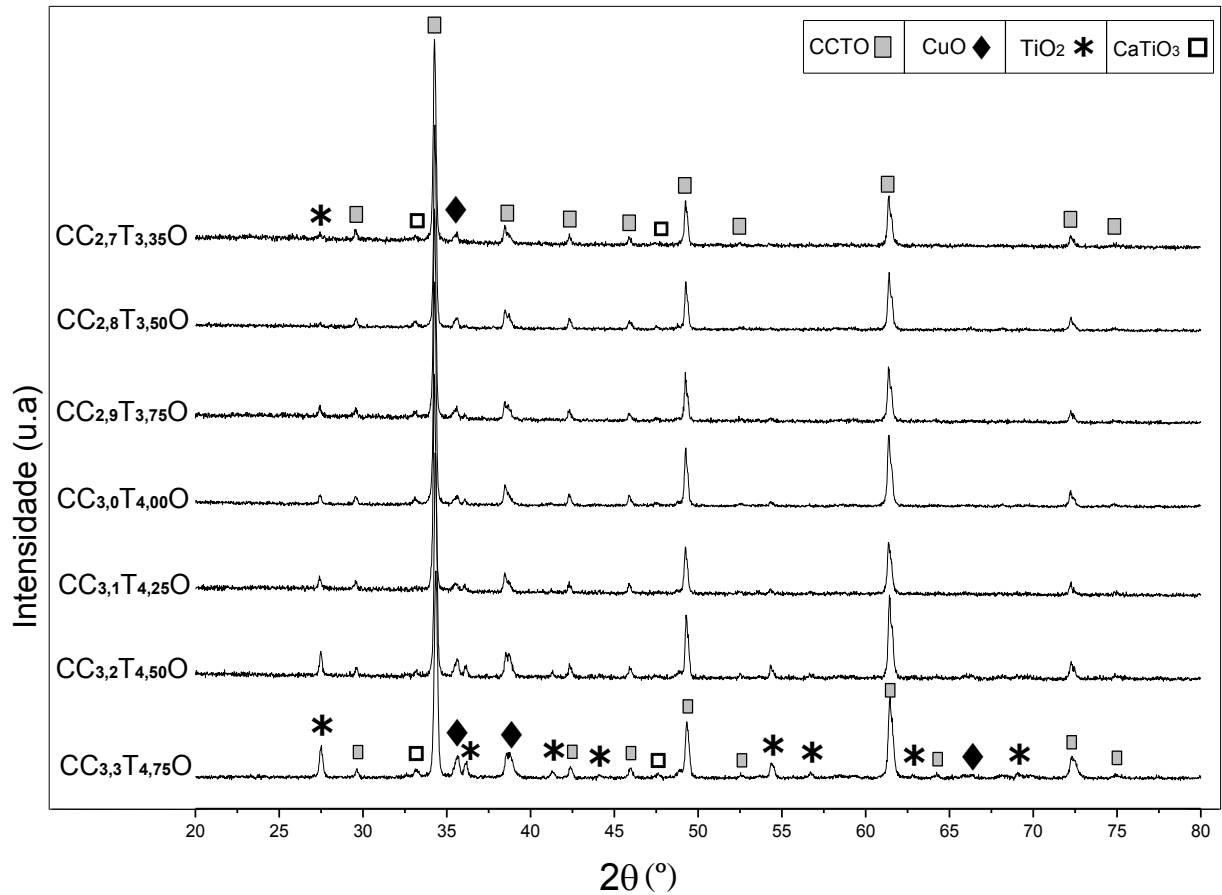
Nas correspondentes bandas exotérmicas desde 380°C até 650°C aproximadamente, se descartam possíveis processos de decomposição, pois as curvas TG não apresentam variações de massa. Este comportamento pode estar associado com reações de combustão de carbono residual [139, 140], consolidação de óxidos metálicos mediante oxi/redução [120–122] e à transição de fase do  $\text{TiO}_2$  de anatase para rutilo [141–143]. O  $\text{CuO}$  é conhecido por ser o aditivo eficaz para promover a transformação de fase anatase-rutilo [88]. A valência mais baixa do  $\text{Cu}^{2+}$  em comparação ao  $\text{Ti}^{4+}$  é compensada por um aumento na concentração de vacâncias de oxigênio que facilita a transformação de fase [83]. Os pequenos e suaves picos exotérmicos obtidos em 680°C a 750°C podem estar associados à formação e cristalização da fase CCTO [12, 106], fato confirmado através da análise de DRX realizada para os pós cerâmicos calcinados a 850°C. Outros estudos observaram a formação da fase única CCTO acima de 800°C [53, 140, 144] e após altos tempos de calcinação [53], indicando que a partir deste método de coprecipitado, foi possível obter fase CCTO à temperatura e tempo de calcinação menor [106]. A temperatura de calcinação foi fixada em 850°C para evitar possíveis flutuações nas medições do forno.

## **4.2. Caracterização estrutural dos pós cerâmicos**

As características estruturais do  $\text{CC}_x\text{T}_y\text{O}$  foram estudadas e avaliadas por difração de raios X (DRX). A Figura 13 ilustra o espectro de DRX para os pós cerâmicos de cada composto calcinados à 850°C durante 120min. Através das curvas, nota-se a presença da estrutura cristalina correspondente à fase CCTO (PDF: 01-075-2188), que foi verificada e identificada como fase primária de acordo com a intensidade dos seus picos. Também foram observadas as fases tenorita ( $\text{CuO}$ , PDF: 01-0800-0076), rutilo ( $\text{TiO}_2$ , PDF: 01-073-1765) e titanato de cálcio ( $\text{CaTiO}_3$ , PDF: 01-076-2400), todas elas em menor proporção como fases secundárias.



Figura 13. Difratogramas dos pós cerâmicos de  $CC_xT_yO$  calcinados a  $850^\circ\text{C}$  por 120min.

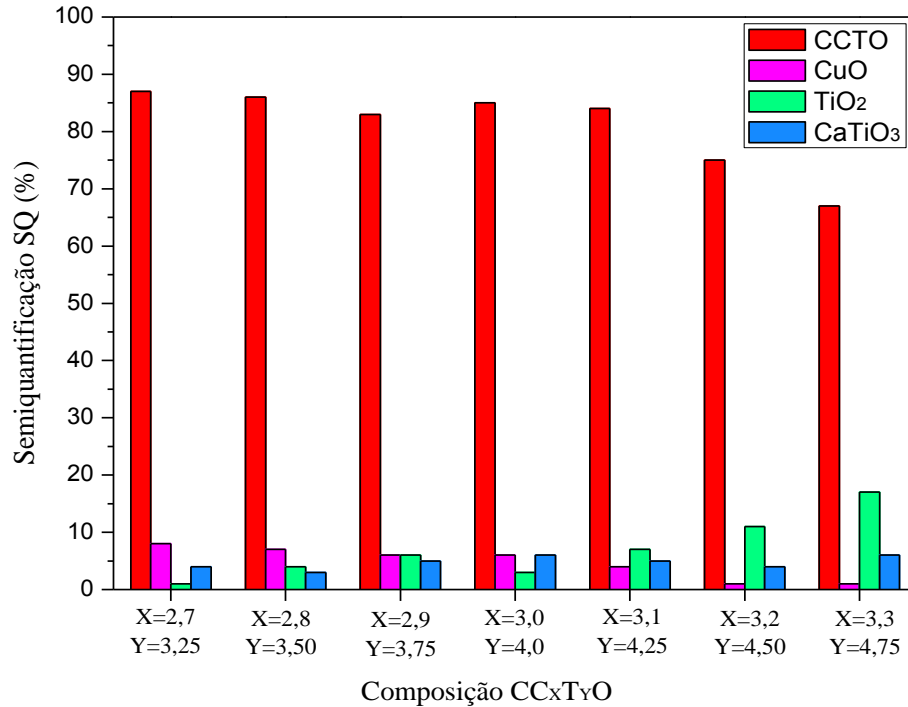


Fonte: [Autor].

Nos difratogramas, observam-se mudanças notáveis na intensidade dos picos de todas as fases, desde os compostos com deficiência de cobre ( $C_x$ ) e titânio ( $T_y$ ) até os compostos com excesso deles. Para os compostos com menor quantidade de  $C_x$  e  $T_y$  em sua composição (para  $X < 3,0$  e  $Y < 4,0$ ), as intensidades dos picos das fases secundárias  $CaTiO_3$ ,  $CuO$ ,  $TiO_2$  também são menores, em especial para o composto  $CC_{2,7}T_{3,25}O$ . Por outro lado, na medida em que as proporções de  $C_x$  e  $T_y$  aumentam (para  $X > 3,0$  e  $Y > 4,0$ ), evidencia-se também um aumento na intensidade dos picos das fases secundárias, principalmente para o  $CuO$  e  $TiO_2$ . Além disso, observa-se o surgimento de novos picos destas duas fases. Desta maneira, o difratograma do composto  $CC_{3,3}T_{4,25}O$  apresenta os picos de maior intensidade das fases secundárias, no caso do  $CuO$ , o pico de maior intensidade correspondente ao ângulo  $2\theta \approx 35,6^\circ$  aumenta consideravelmente. A fase CCTO não registra o aparecimento de novos picos nos compostos com excesso, apenas apresenta um pequeno aumento na intensidade de alguns deles. 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 para ilustrar estas variações em termos das suas proporções semiquantitativas (SQ), conforme a Figura 14.

Figura 14. Diagrama de SQ das fases presentes nos pós cerâmicos de  $CC_xT_yO$ .



Fonte: [Autor].

Segundo os diagramas, a fase CCTO apresenta uma SQ percentual de 87% para o composto  $CC_{2,7}T_{3,25}O$ , esta SQ varia suavemente com o aumento da estequiometria até um valor de 84% para o composto  $CC_{3,1}T_{4,25}O$ , depois, é registrada uma diminuição acentuada desta fase CCTO até  $CC_{3,3}T_{4,75}O$  com um valor de 67%. Para a fase secundária  $TiO_2$  é registrado um valor de SQ de 1% no composto  $CC_{2,7}T_{3,25}O$ , o incremento desta fase é notório, atingindo um valor de 17% para  $CC_{3,3}T_{4,75}O$ . A fase secundária CuO tem um comportamento diferente das duas anteriores, ela apresenta um valor de 8% para  $CC_{2,7}T_{3,25}O$  que vai diminuindo ligeiramente até  $CC_{3,1}T_{4,25}O$  apresentando um valor de 4%. Em seguida, o percentual desta fase volta aumentar registrando um valor de 10% para  $CC_{3,1}T_{4,25}O$ . Por último, para o caso da presença da fase  $CaTiO_3$ , observa-se um comportamento aleatório sem variação significativa, verificando-se valores entre 4% e 6% na sua SQ. Sabe-se que esta fase estável é formada como um produto da reação entre o  $TiO_2$  e CaO [145].

Efetivamente, com a alteração das quantidades estequiométricas de  $C_x$  e  $T_y$  promoveu-se também a formação e variação da quantidade das fases CuO e  $TiO_2$ , de acordo com a ideia

proposta na síntese inicial, deste modo, se sugere também que a proporção de fase líquida nos compostos pode ser variável, podendo influir notavelmente sobre as propriedades térmicas, microestruturais e dielétricas das cerâmicas. A razão pela qual a fase CCTO diminui com o aumento de  $C_X$  e  $T_Y$  pode se explicar tendo em conta que o cátion  $Ca^{2+}$  se encontra em menor proporção com respeito à presença destes outros dois elementos, este fato favorece principalmente a formação de fases CuO e  $TiO_2$  por cima da fase CCTO. Por outro lado, poderia ter-se esperado uma possível tendência de que a fase  $CaTiO_3$  estivesse em maior proporção nos compostos com deficiência de  $Cu^{2+}$ , como tem sido relatado em vários estudos [91, 92], mas o fato de existir também uma deficiência de Ti conjuntamente com o Cu, desfavoreceria a formação da parte aniônica do titanato de cálcio.

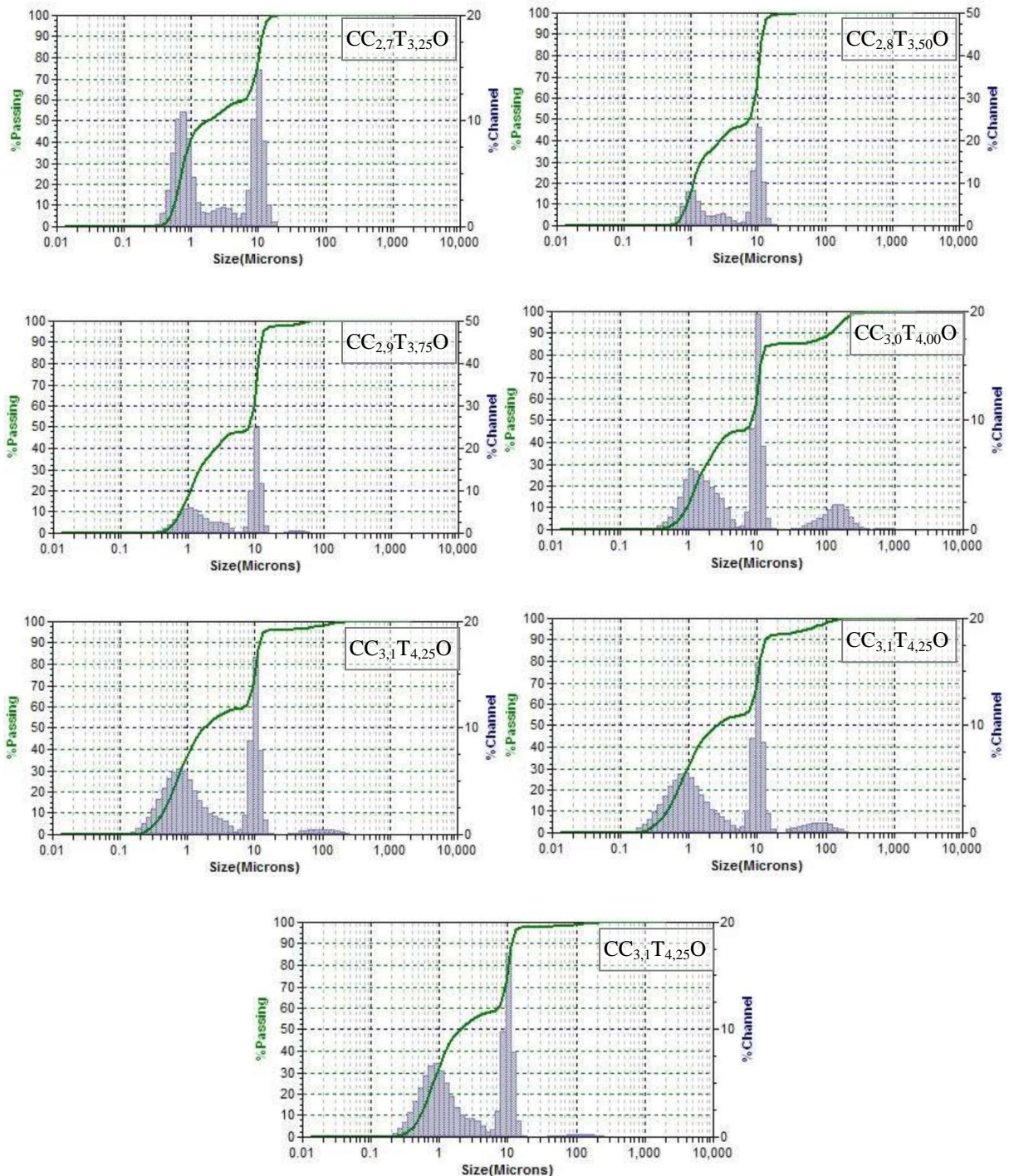
### 4.3. Análise de distribuição de tamanho de partícula

As análises granulométricas de distribuição de tamanho de partícula das amostras de  $CC_XT_YO$  foram realizadas utilizando o método de difração a laser, os resultados são apresentados na Figura 15. Os gráficos ilustram para cada amostra os tamanhos de partícula como sendo uma distribuição de frequência ou histograma (*%channel*) e uma distribuição acumulativa (*%passing*).

As análises revelaram que as distribuições de tamanho das partículas de pó de  $CC_XT_YO$  possuem comportamento marcadamente bimodal e trimodal, se registrando entre dois e três grupos de distribuição de tamanhos em cada amostra. Este comportamento é razoavelmente similar em todos os compostos, onde, os primeiros grupos de partículas menores apresentam um diâmetro médio que varia em torno de  $1,0\mu m$ , enquanto que os segundos grupos estão constituídos por tamanhos de partículas na faixa de  $7,0\mu m$  a  $15,0\mu m$ , com um valor médio de  $10,0\mu m$ . Este fato sugere uma grande tendência dos pós cerâmicos à aglomeração, que é associado com a altas energias superficiais envolvidas nas partículas de tamanhos manométricos obtidos a traves da sínteses por coprecipitação. Um terceiro grupo de pequenas quantidades de partículas relativamente grandes pode ser percebido nos compostos de  $CC_XT_YO$  onde  $X \geq 3,0$  e  $Y \geq 4,0$  com tamanhos de partícula em torno de  $100,0\mu m$ . Segundo essas curvas, a menor distribuição de tamanho de partícula é para os compostos  $CC_{2,8}T_{3,50}O$  e  $CC_{2,9}T_{3,75}O$ . Desta forma, também pode se perceber que o grau de aglomeração é mais proeminente para o composto  $CC_{3,0}T_{4,00}O$ .

De acordo com Jilavenkatesa *et al.* [146], o conhecimento do tamanho e a distribuição das partículas é um pré-requisito para muitas operações de processamento e de fabricação envolvendo sistemas particulados. Portanto, o tamanho de partícula terá um efeito significativo na etapa de sinterização dos compostos, com uma possível influência sobre as propriedades finais dielétricas das cerâmicas.

Figura 15. Distribuições de tamanho de partículas para os pós cerâmicos de  $CC_xT_yO$

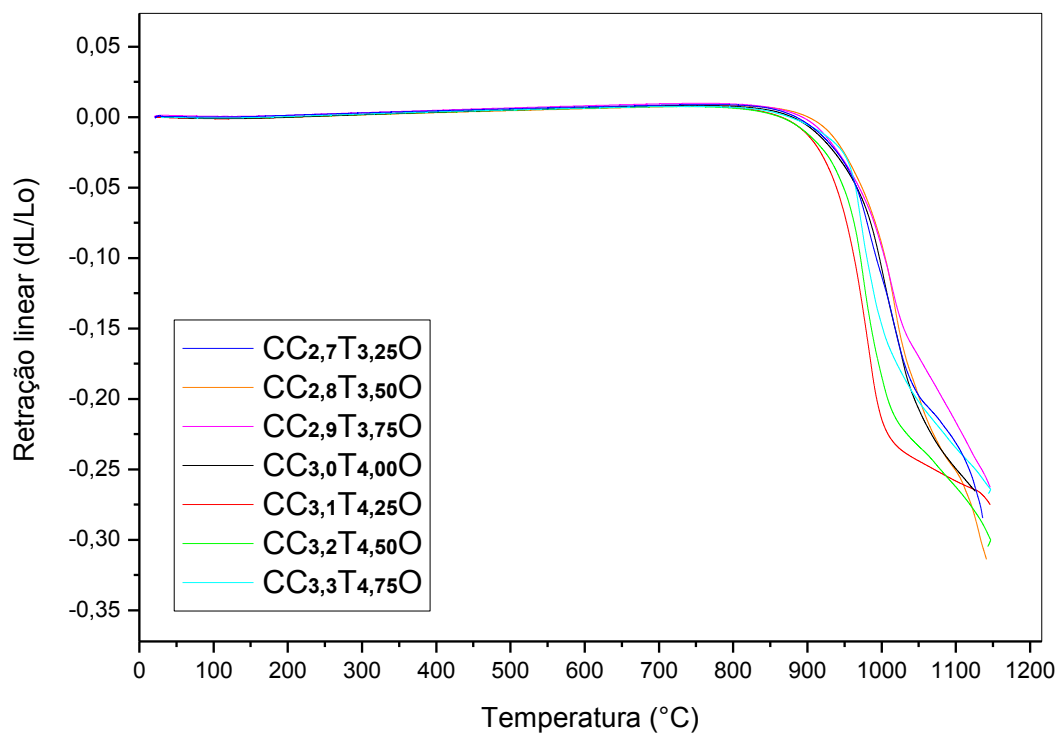


Fonte: [Autor].

#### 4.4. Análise dilatométrica

Pastilhas a verde dos compostos de  $CC_xT_yO$  foram submetidas à análise de densificação por dilatometria. A Figura 16 ilustra a retração linear ( $dL/L_0$ ) em função da temperatura para cada um dos compostos. A partir dos  $100^\circ\text{C}$  até aproximadamente  $800^\circ\text{C}$  as curvas dilatométricas mostram um aumento gradual referente ao processo de dilatação volumétrica dos corpos (expansão máxima de  $0,02\%$ ), devido a pequenas vibrações das estruturas atômicas com a temperatura que produzem a expansão volumétrica das partículas na matriz amostra. Após este ponto começa o processo de retração volumétrica, observando-se uma queda acentuada das curvas, com um ponto de inclinação máxima para cada uma delas em diferentes temperaturas desde  $950^\circ\text{C}$  até  $1050^\circ\text{C}$  aproximadamente. Este comportamento dentro desta faixa de temperatura estaria associado com o processo de sinterização e densificação destes compostos [107, 140, 147, 148].

Figura 16. Curvas dilatométricas de retração linear ( $dL/L_0$ ) das amostras de  $CC_xT_yO$ .

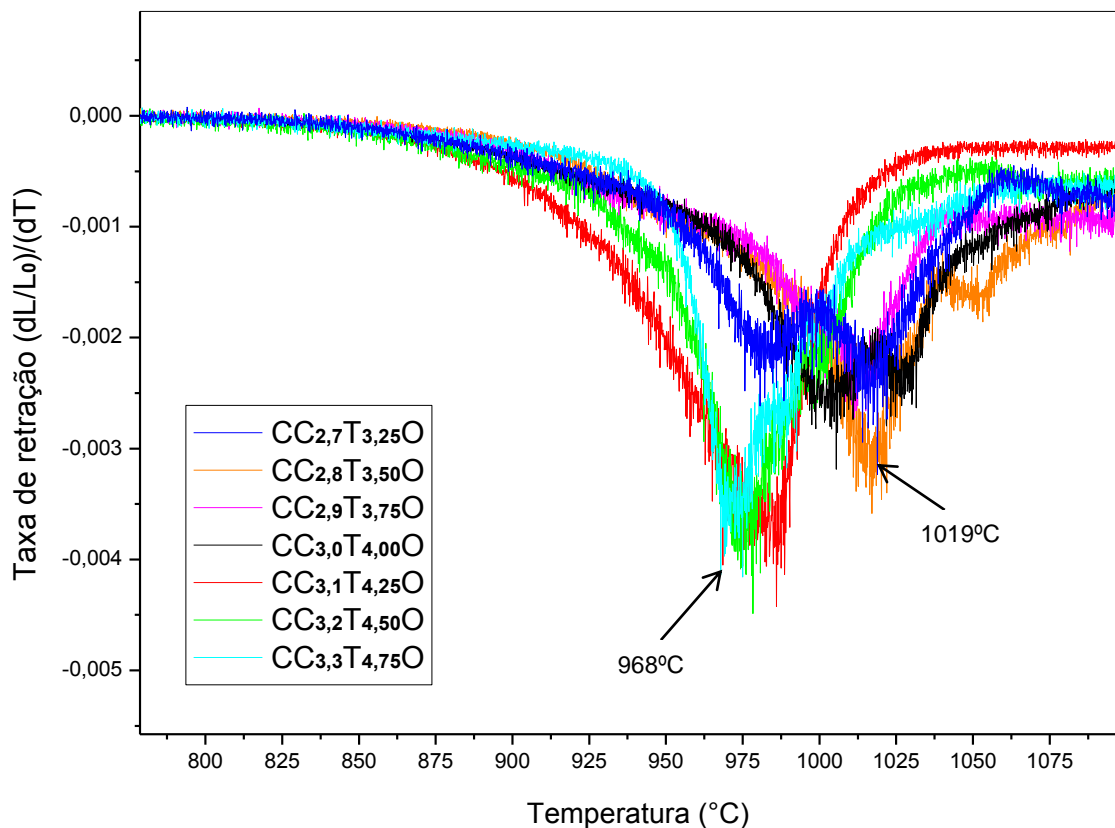


Fonte: [Autor].

A Figura 17 ilustra a taxa de retração  $dL/dt$  dos compostos em função da temperatura. As temperaturas dos picos indicam que as temperaturas de sinterização são diferentes para cada composto, variando desde  $968^\circ\text{C}$  até  $1019^\circ\text{C}$ . Pode-se perceber que esta faixa de variação na

temperatura está relacionada com a quantidade estequiométrica de  $C_X$  e  $T_Y$  em cada um dos compostos, pois para aqueles compostos com maior proporção estequiométrica deles, há uma tendência de deslocamento dos picos para valores menores de temperatura, sendo o  $CC_{3,3}T_{4,75}O$ , o composto com a menor temperatura em  $968^\circ C$ . Da mesma maneira, mas de forma inversa, os compostos com menor quantidade de  $C_X$  e  $T_Y$ , apresentam os maiores valores de temperaturas, sendo o  $CC_{2,7}T_{3,25}O$ , o composto com o pico de inflexão de temperatura mais alta em  $1019^\circ C$ . Com base nisto, estes picos de inflexão estarão vinculados com a formação da fase líquida eutética  $CuO-TiO_2$  na microestrutura, causada pelo excesso e deficiência destes dois componentes [52, 149–151]. Assim, para as composições de  $CC_XT_YO$  (com  $X > 3,0$  e  $Y > 4,0$ ), haverá uma tendência a formar mais quantidade de fase líquida  $CuO-TiO_2$  a temperaturas menores, e menor quantidade desta fase para  $CC_XT_YO$  (com  $X < 3,0$  e  $Y < 4,0$ ), a temperaturas maiores.

Figura 17. Curvas dilatométricas de taxa de retração ( $dL/dt$ ) dos compostos de  $CC_XT_YO$ .



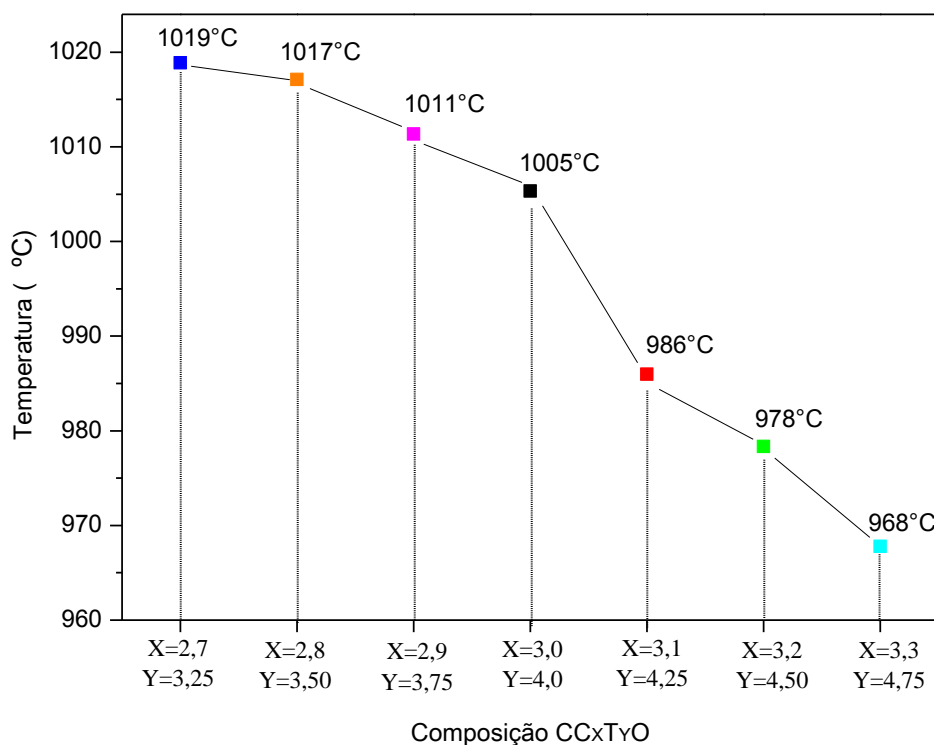
Fonte: [Autor].

A formação de fase eutética  $CuO-TiO_2$  durante o processo de sinterização tem sido relatada por alguns autores. Lu *et al.* [82] reportaram a formação deste sistema a temperaturas tão

baixo quanto 919°C ao ar e com  $pO_2 = 1\text{atm}$ . Recentemente, De La Rubia *et al.* [83] também determinaram experimentalmente a temperatura e composição eutética para este sistema, a temperatura eutética encontrada a 1000°C resultou ser mais elevada do que a calculada por Lu *et al.* nas mesmas condições de pressão e atmosfera. Neste contexto, durante os processos de sinterização de compostos de CCTO, comumente é reportada a formação desta fase líquida de  $\text{CuO-TiO}_2$ . Diferentes autores têm confirmado que a densificação das cerâmicas é melhorada com a adição desta fase, assim mesmo, é relatado que a quantidade de fase líquida é aumentada com o acrescentamento de maiores teores de  $\text{CuO}$  no processo da síntese do CCTO [110, 129, 147, 151].

A Figura 18 relaciona cada composição de  $\text{CC}_x\text{T}_y\text{O}$  com as suas respectivas temperatura de máxima taxa de retração. Com base nisto, se decidiu optar por uma única temperatura de sinterização para todas as amostras. Foi escolhido um valor que estivesse acima do valor de temperatura mais alto registrado para assim garantir um adequado processo de sinterização. Desta forma, a temperatura foi fixada em 1050°C com um tempo de patamar de 120min. Esses parâmetros são apoiados por estudos anteriores [106].

Figura 18. Temperaturas de sinterização para cada composto de  $\text{CC}_x\text{T}_y\text{O}$ , segundo análise dilatométrica.

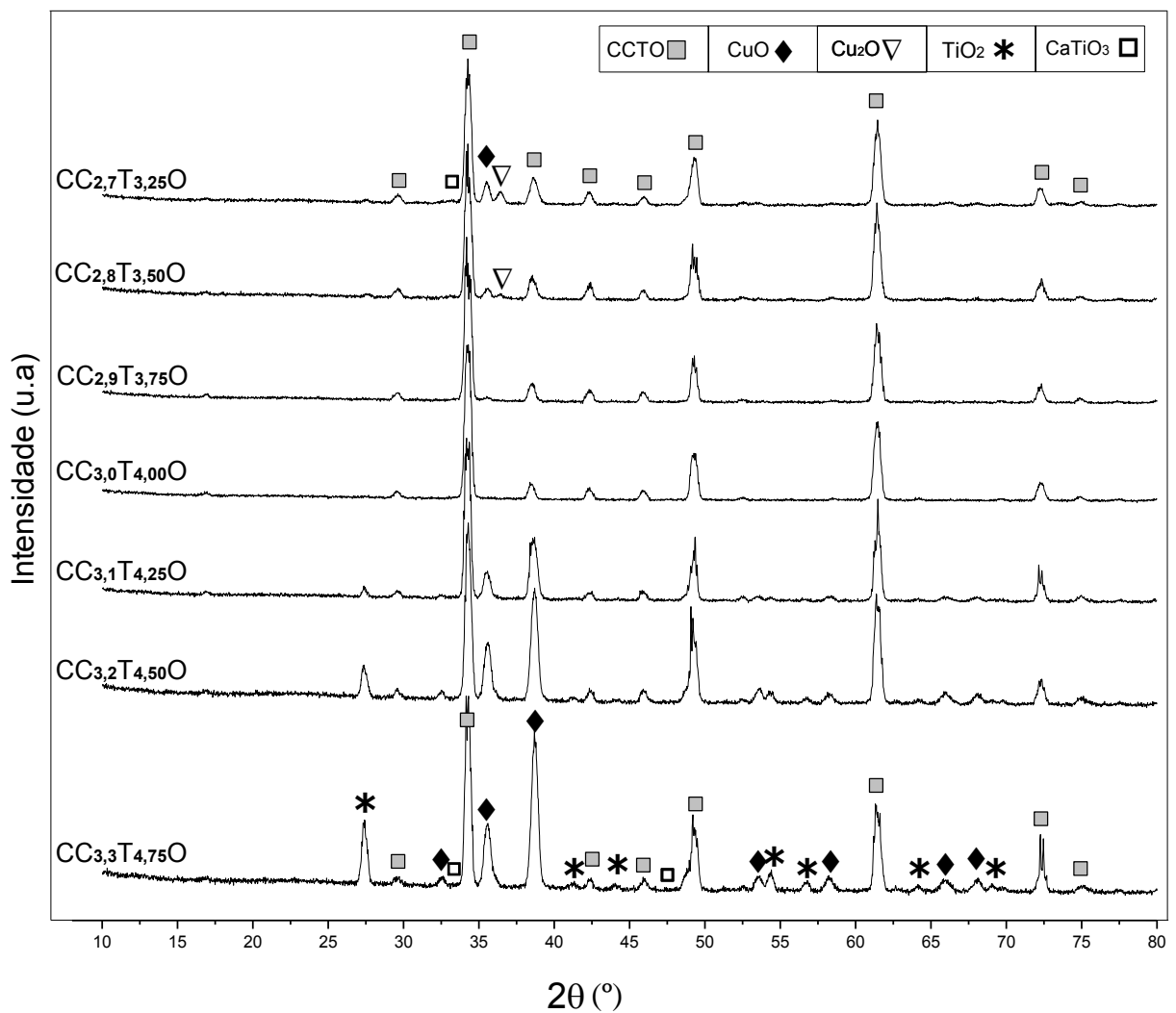


Fonte: [Autor].

#### 4.5. Caracterização estrutural dos corpos sinterizados

As pastilhas dos compostos de  $CC_xT_yO$ , sinterizadas a  $1050^\circ\text{C}$  durante 120min. foram analisadas por difração de raios X (DRX) para determinar suas características estruturais finais. Os espectros de DRX são ilustrados na Figura 19, na qual se observa a presença da fase cristalina do CCTO, além das fases cristalinas tenorita ( $\text{CuO}$ ), rutilo ( $\text{TiO}_2$ ) Cuprita ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) e titanato de cálcio ( $\text{CaTiO}_3$ ) em proporções menores. As cartas padrão com que foram identificadas estas fases estão de acordo com as mesmas apresentadas na análise dos pós cerâmicos.

Figura 19. Difratomogramas das cerâmicas de  $CC_xT_yO$  sinterizadas a  $1050^\circ\text{C}$  por 120min.



Fonte: [Autor].



Observa-se nos difratogramas que para os compostos com menor estequiometria de  $C_X$  e  $T_Y$  (para  $X < 3,0$  e  $Y < 4,0$ ), a intensidade dos picos das fases secundárias CuO e TiO<sub>2</sub> são razoavelmente reduzidas em comparação com os picos da fase CCTO, sendo o composto CC<sub>2,9</sub>T<sub>3,75</sub>O quem registra a menor intensidade nos picos destas duas fases secundárias. Na medida em que as proporções estequiométricas de  $C_X$  e  $T_Y$  aumentam, evidencia-se um aumento na intensidade dos picos das fases secundárias CuO e TiO<sub>2</sub>, sendo registrado o aparecimento de novos picos. A fase secundária CaTiO<sub>3</sub> não registra um aumento significativo na intensidade dos seus picos, tanto assim, que estes não são percebidos nos difratograma das cerâmicas. O difratograma de CC<sub>3,3</sub>T<sub>4,75</sub>O exibe os picos de maior intensidade para as fases secundárias CuO e TiO<sub>2</sub>.

Foi possível perceber nestes resultados de DRX, nos compostos com menor estequiometria de  $C_X$  e  $T_Y$  (CC<sub>2,7</sub>T<sub>3,25</sub>O e CC<sub>2,8</sub>T<sub>3,50</sub>O), o aparecimento de um pico de intensidade no ângulo  $2\theta \approx 36,45^\circ$ , o qual não foi possível relacionar com nenhuma das cartas padrão de referência utilizadas na identificação das outras fases. No entanto, alguns estudos na literatura também têm reportado o aparecimento deste pico no ângulo  $2\theta \approx 36,5^\circ$  para cerâmicas sinterizadas a temperaturas em torno de 1100°C [51, 90, 152]. Os autores têm associado este fenômeno com a formação de uma fase Cu<sub>2</sub>O como resultado de uma transição da fase CuO a altas temperaturas de sinterização [90, 152]. No entanto, outros autores têm relatado que a fase CCTO, em condições de temperaturas altas de sinterização, tende a se decompor para fases secundárias incluindo o Cu<sub>2</sub>O [83, 150]. Porém, este fenômeno, geralmente esteve associado com compostos onde havia excesso estequiométrico de Cu.

Kwon *et al.* [90] realizaram medidas de difração em compostos de CCTO não-estequiométrico, e revelaram que composições com excesso de Cu e Ti mostraram evidência de uma fase Cu<sub>2</sub>O nas regiões do interior desta cerâmica. Estes resultados foram confirmados por outros autores a temperaturas de sinterização abaixo de 1100°C [47, 93, 153]. Sugeriu-se que, mediante estudo de equilíbrios termodinâmicos, que em ar, o CuO reduz para Cu<sub>2</sub>O a temperaturas um pouco acima de 1000°C. Assim, durante a sinterização, uma conversão de Cu<sup>2+</sup> para Cu<sup>1+</sup> ocorre, e dadas as limitações estritas de tamanhos iônicos da estrutura cristalina do CCTO, a maior parte do Cu<sup>1+</sup> passa a residir em uma fase secundária Cu<sub>2</sub>O. Seguidamente, no resfriamento, ocorre uma reação de oxidação que transforma o Cu<sub>2</sub>O para CuO. Os pesquisadores concluíram que, devido à presença de Cu<sub>2</sub>O, o CCTO com Cu e Ti, em excesso, produz baixos valores de  $\kappa$ . Wang *et al.* [152], recentemente, reportaram a

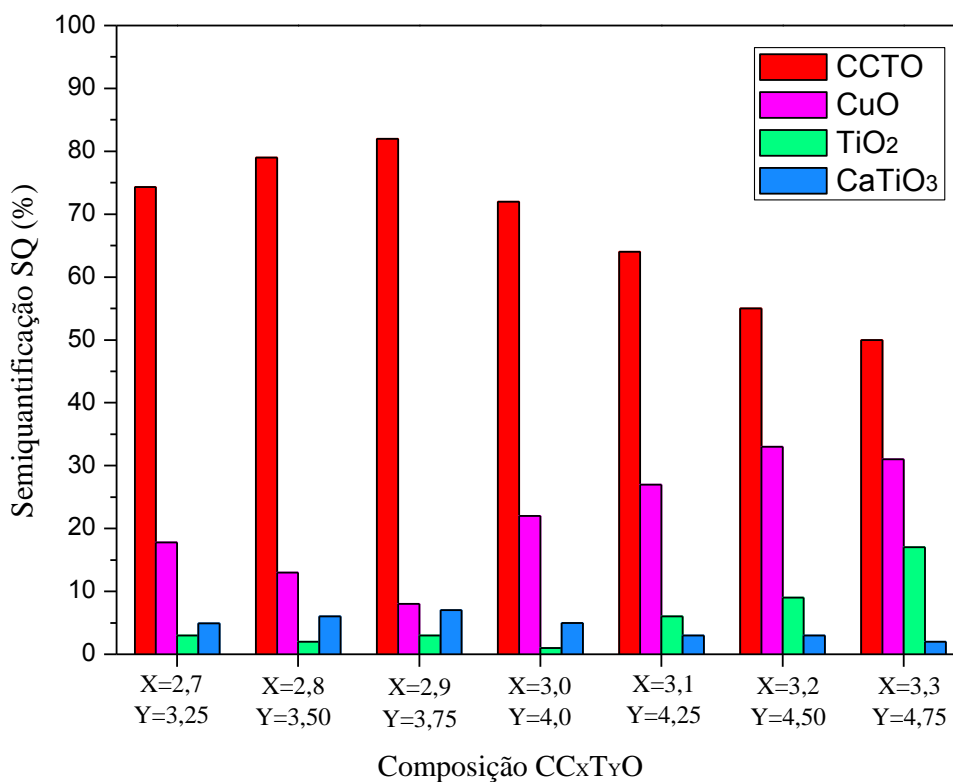
presença de fase  $\text{Cu}_2\text{O}$  como uma reação de oxidação do  $\text{CuO}$  em amostras de CCTO sinterizadas sob diferentes condições de atmosfera a  $1100^\circ\text{C}$  por 12h. Recentemente Jacob *et al.* [83] determinaram a capacidade calorífica do CCTO e o diagrama de fases do sistema pseudoternário  $\text{CaO-TiO}_2\text{-CuO/Cu}_2\text{O}$  em  $1000^\circ\text{C}$  como uma função da pressão parcial de oxigênio, sem apontar para uma presença da fase líquida, exceto quando o CCTO decompôs a  $\sim 1167^\circ\text{C}$  em  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CaTiO}_3$  e uma fase líquida rica em  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Outros estudos reportaram a presença de fases secundárias, tais como  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$  e  $\text{CaTiO}_3$  em cerâmicas de CCTO sinterizadas a  $1100^\circ\text{C}$  ou a temperaturas superiores sob tempos de tratamentos longos, sugerindo que a decomposição do CCTO é termicamente dinâmica [150]. Adams *et al.* [58] relataram que um pico de  $\text{Cu}_2\text{O}$  ( $\sim 36.5^\circ$ ) foi encontrada na superfície de uma amostra de CCTO não dopado após ser sinterizada a uma temperatura ligeiramente superior a  $1115^\circ\text{C}$ . Eles sugeriram que qualquer transição de fase entre  $\text{CuO}$  e  $\text{Cu}_2\text{O}$  é favorável dependendo das temperaturas, da taxa de esfriamento e dos tempos de sinterização.

Tendo em conta os anteriores argumentos, e somado ao fato de que os compostos  $\text{CC}_{2,7}\text{T}_{3,25}\text{O}$  e  $\text{CC}_{2,8}\text{T}_{3,50}\text{O}$  apresentam uma deficiência de Cu, é pouco provável o surgimento de uma fase  $\text{Cu}_2\text{O}$  derivada da transição de  $\text{CuO}$  escasso. Poder-se-ia sugerir aqui, que o aparecimento desta fase  $\text{Cu}_2\text{O}$  é gerado por uma possível decomposição do CCTO, favorecida por algumas condições termodinâmicas [90, 150] e/ou atmosféricas [83, 152] durante a etapa de sinterização ou resfriamento que só afetou aos compostos  $\text{CC}_{2,7}\text{T}_{3,25}\text{O}$  e  $\text{CC}_{2,8}\text{T}_{3,50}\text{O}$ .

A SQ das fases, presentes nos compostos sinterizados de  $\text{CC}_X\text{T}_Y\text{O}$ , são apresentadas mediante diagramas de barras, segundo a Figura 20. Pode-se perceber, primeiramente, a variação da quantidade de fase CCTO com o aumento da estequiometria nos compostos, apresentando um valor percentual de 75% para  $\text{CC}_{2,7}\text{T}_{3,25}\text{O}$  que se incrementa até um valor de 82% para  $\text{CC}_{2,9}\text{T}_{3,75}\text{O}$ . A partir daí, a SQ diminui de forma progressiva e acentuada, registrando um valor de 50% para o composto  $\text{CC}_{3,3}\text{T}_{4,75}\text{O}$ . A fase  $\text{CuO}$  aparece em quantidades marcadamente variáveis de um composto para outro, comportamento que não foi observado para os pós cerâmicos. Destaca-se nesta análise do  $\text{CuO}$ , seus altos valores percentuais de SQ para os compostos que estão acima da composição padrão (para  $X \geq 3,0$  e  $Y \geq 4,0$ ) atingindo valores significativamente altos de 33% e 31% em  $\text{CC}_{3,2}\text{T}_{4,50}\text{O}$  e  $\text{CC}_{3,3}\text{T}_{4,75}\text{O}$ , respectivamente. Mas também, pode ser percebida com maior clareza, e como foi discutido, anteriormente, a partir dos difratogramas, a formação da fase  $\text{CuO/Cu}_2\text{O}$  nos compostos  $\text{CC}_{2,7}\text{T}_{3,25}\text{O}$  e  $\text{CC}_{2,8}\text{T}_{3,50}\text{O}$ . A fase  $\text{TiO}_2$  também apresenta um comportamento significativo de

SQ com uma grande variação percentual, desde 1% para  $CC_{3,0}T_{4,0}O$  até 17% para  $CC_{3,3}T_{4,75}O$ . A fase  $CaTiO_3$ , depois da fase  $CuO$ , é a fase secundária com maior presença nos compostos de  $CC_xT_yO$  com menor estequiometria de  $C_x$  e  $T_y$  (para  $X \leq 3,0$  e  $Y \leq 4,0$ ), além disso, ela segue o mesmo padrão de comportamento da fase CCTO aqui descrito. Rajabtabar-Darvishi *et al.* [154] reportaram mediante análise de DRX que pequenas quantidades de fase secundária  $CaTiO_3$  podem existir nas cerâmicas de CCTO, devido à decomposição da fase CCTO a altas temperaturas.

Figura 20. Diagramas de SQ das fases presentes nas cerâmicas sinterizadas de  $CC_xT_yO$ .

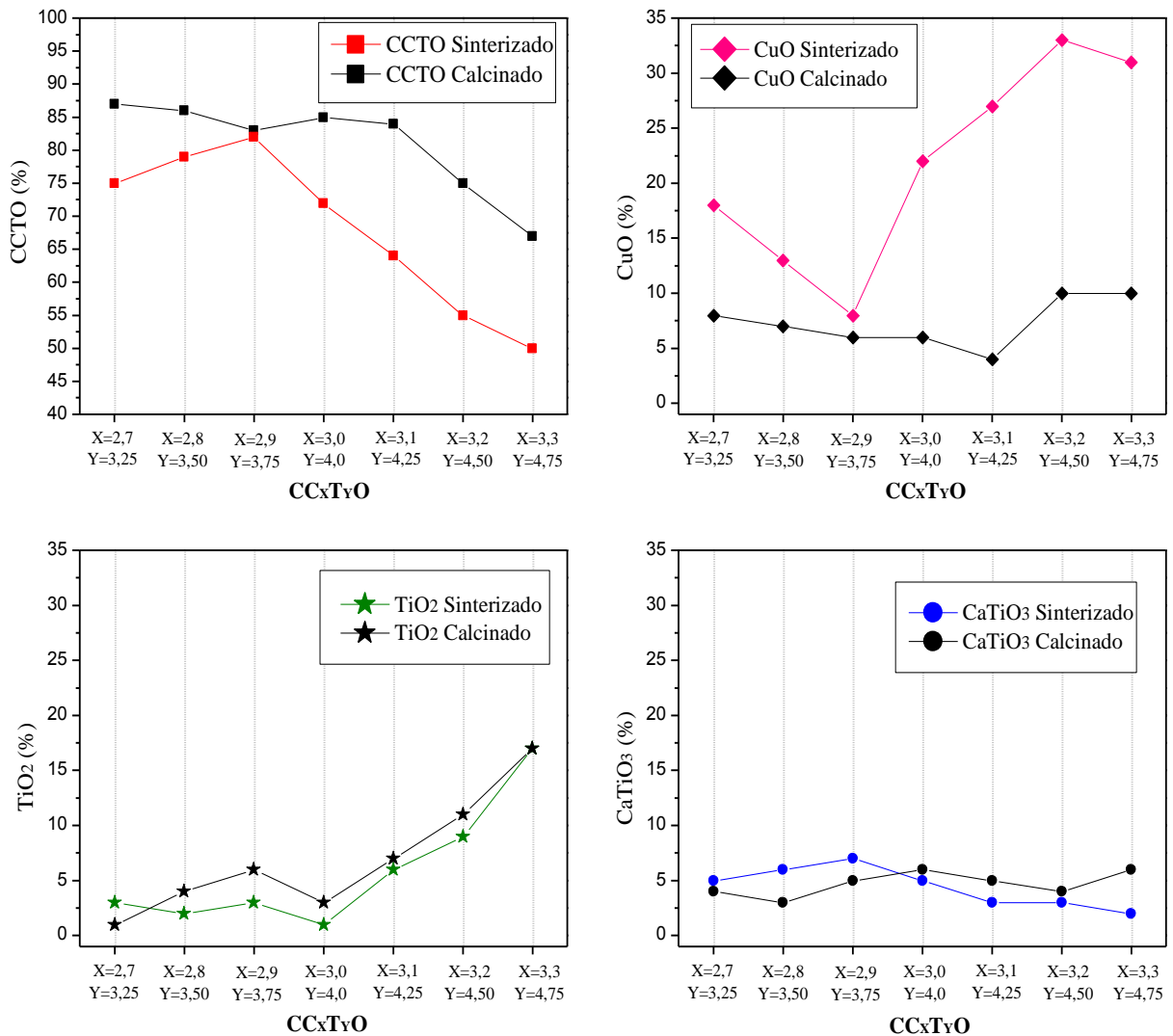


Fonte: [Autor].

A Figura 21 ilustra uma relação direta entre as fases com respeito às temperaturas envolvidas nas etapas de síntese e sinterização do  $CC_xT_yO$ , mostrando a variação e evolução das suas quantidades percentuais SQ em cada amostra. Todas as fases presentes nos compostos exibem notáveis mudanças na sua SQ, especialmente as fases  $CuO$  e CCTO, porém, as fases correspondentes ao composto  $CC_{2,9}T_{3,75}O$  apresentam uma grande estabilidade química composicional, registrando assim, uma variação percentual de SQ muito pequena (no máximo de 3%). O fato importante é que estas fases  $CuO$  e CCTO são inversamente proporcionais no seu comportamento SQ, ou seja, uma diminuição na quantidade de fase CCTO está associada

com um incremento na fase CuO e vice-versa. Desta forma, no composto  $CC_{2,9}T_{3,75}O$ , o CuO registra um valor de 8%, sendo este o seu valor percentual mais baixo para todos os compostos, enquanto que o CCTO, como foi visto, anteriormente, nesta mesma composição, registra seu valor mais alto (82%). Este composto age como um ponto de referência na análise do comportamento SQ das fases CuO e CCTO nos outros compostos de  $CC_XT_YO$ . Desta forma, os compostos apresentando estequiometria com  $C_X$  e  $T_Y$  maiores que a do composto  $CC_{2,9}T_{3,75}O$  registram um incremento de fase CuO acompanhado de uma diminuição de fase CCTO, sendo a causa principal deste fato o excesso de  $C_X$  e  $T_Y$  na síntese dos pós cerâmicos. Por outro lado, para os compostos com estequiometria de  $C_X$  e  $T_Y$  menor do que  $CC_{2,9}T_{3,75}O$ , a fase CCTO também diminui, enquanto que a fase CuO/Cu<sub>2</sub>O aumenta, sendo como principal causa a decomposição da fase CCTO.

Figura 21. Relação entre a SQ das fases antes e após a sinterização para cada composto de  $CC_XT_YO$ .



Fonte: [Autor].

Alguns autores têm reportado este tipo de análise composicional comparativo de fases para avaliar a variação do teor de dopantes em sistemas cerâmicos de CCTO [52, 93, 151]. Como já foi relatado neste trabalho, alguns autores têm sugerido que estequiometrias com Cu e/ou Ti em excesso estão associadas com aumentos nos valores de  $\kappa$  [47, 93]. Assim, segundo esses estudos, se poderia presumir que o composto  $CC_{3,2}T_{4,50}O$  exibiria os valores mais altos de  $\kappa$ . Porém, outros estudos sugerem fatos diferentes, tal como o estudo de Shao *et al.* [68] e Kwon *et al.* [90], os quais relataram que compostos de CCTO altamente estequiométrico com pouca incidência de fases secundárias apresentam melhor resposta dielétrica para baixas frequências. Desta forma, qualquer composto não-estequiométrico apresentaria uma diminuição de  $\kappa$  a baixas frequências. Assim, com base neste argumento, além dos resultados obtidos da análise SQ, se poderia optar pelo  $CC_{2,9}T_{3,75}O$  como o composto com maior probabilidade de apresentar a melhor resposta dielétrica.

## 4.6. Avaliação da densidade dos corpos

### 4.6.1. Avaliação da densidade teórica dos compostos de $CC_xT_yO$

O modelo proposto no item 3.3.5 para determinar a D.T das cerâmicas de  $CC_xT_yO$ , foi seguido com base nos resultados de SQ obtidos dos difratogramas de DRX dos compostos sinterizados, conforme Figura 20 e Equação (19). Por último, 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  $D.T_{CaTiO_3} = 3,98\text{g/cm}^3$  [63, 109]. Os dados e resultados são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Densidade teórica aproximada (D.T.) dos compostos de  $CC_xT_yO$ , calculados a partir dos resultados de SQ.

$CC_xT_yO$	Porcentagem de densidade teórica das fases				~ D.T. [g/cm <sup>3</sup> ]
	CCTO	CuO	TiO <sub>2</sub>	CaTiO <sub>3</sub>	
$CC_{2,7}T_{3,25}O$	(74%)*(5,05)	(18%)*(6,31)	(3%)*(4,23)	(5%)*(3,98)	5,20
$CC_{2,8}T_{3,50}O$	(79%)*(5,05)	(13%)*(6,31)	(2%)*(4,23)	(6%)*(3,98)	5,13
$CC_{2,9}T_{3,75}O$	(82%)*(5,05)	(8%)*(6,31)	(3%)*(4,23)	(7%)*(3,98)	5,05
$CC_{3,0}T_{4,00}O$	(72%)*(5,05)	(22%)*(6,31)	(1%)*(4,23)	(5%)*(3,98)	5,26
$CC_{3,1}T_{4,25}O$	(64%)*(5,05)	(27%)*(6,31)	(6%)*(4,23)	(3%)*(3,98)	5,31
$CC_{3,2}T_{4,50}O$	(55%)*(5,05)	(33%)*(6,31)	(9%)*(4,23)	(3%)*(3,98)	5,35
$CC_{3,3}T_{4,75}O$	(50%)*(5,05)	(31%)*(6,31)	(17%)*(4,23)	(2%)*(3,98)	5,28

Estes resultados de D.T. estão próximos do valor teórico reportado na literatura, sendo este  $5,05 \text{ g/cm}^3$  [54]. Pode se destacar, segundo a tabela, que a D.T. do composto  $\text{CC}_{2,9}\text{T}_{3,75}\text{O}$  está mais próxima ao valor teórico do CCTO puro, isto devido às quantidades reduzidas das fases secundárias presentes neste composto segundo as análises de SQ por DRX. Pode-se perceber que a variação nos resultados de D.T. final dos compostos, está fortemente relacionada com a quantidade de fase CuO em de cada um deles, se poderia sugerir que devido à fase CuO apresentar a D.T. mais alta entre todas as fases, ela consegue afetar mais significativamente os parâmetros envolvidos na sinterização e densificação dos compostos.

#### 4.6.2. Determinação das densidades geométricas

##### 4.6.2.1. Densidade geométrica a verde

O cálculo da densidade pelo método geométrico (D.G.) foi realizado, inicialmente, para as pastilhas a verde. A Tabela 2 apresenta os dados e resultados da D.G. a verde realizada para duas amostras de cada composto de  $\text{CC}_x\text{T}_y\text{O}$ , sendo também calculada a densidade relativa D.R. (D.G/D.T.). Pode-se perceber, conforme aos resultados, que a D.G. a verde das pastilhas apresenta uma D.R. que varia entre 47 e 53%. Com base nisto, se conclui, segundo a descrição do método, que estes valores estão dentro do previsto, devido à alta porosidade aberta presente nestas amostras.

Tabela 2. Densidade geométrica a verde (D.G.) e relativa (D.R) dos compostos de  $\text{CC}_x\text{T}_y\text{O}$ .

$\text{CC}_x\text{T}_y\text{O}$	$m_s$ [g]	$\phi$ [cm]	$h$ [cm]	D.G. [ $\text{g/cm}^3$ ]	D.R. (%)
$\text{CC}_{2,7}\text{T}_{3,25}\text{O}$	0,4525	1,205	0,145	$2,73 \pm 0,05$	52,6
	0,4529	1,204	0,148	$2,68 \pm 0,05$	51,6
$\text{CC}_{2,8}\text{T}_{3,50}\text{O}$	0,4535	1,205	0,156	$2,55 \pm 0,04$	49,7
	0,4538	1,205	0,158	$2,51 \pm 0,04$	49,1
$\text{CC}_{2,9}\text{T}_{3,75}\text{O}$	0,4495	1,205	0,154	$2,55 \pm 0,04$	50,7
	0,4532	1,206	0,154	$2,58 \pm 0,04$	51,1
$\text{CC}_{3,0}\text{T}_{4,00}\text{O}$	0,4517	1,205	0,155	$2,55 \pm 0,04$	48,6
	0,4537	1,205	0,157	$2,53 \pm 0,04$	48,2
$\text{CC}_{3,1}\text{T}_{4,25}\text{O}$	0,4529	1,205	0,155	$2,56 \pm 0,04$	48,2
	0,4534	1,205	0,155	$2,54 \pm 0,04$	48,0
$\text{CC}_{3,2}\text{T}_{4,50}\text{O}$	0,4539	1,205	0,157	$2,53 \pm 0,04$	47,4
	0,4498	1,206	0,153	$2,57 \pm 0,04$	48,1
$\text{CC}_{3,3}\text{T}_{4,75}\text{O}$	0,4534	1,204	0,153	$2,60 \pm 0,05$	49,3
	0,4533	1,205	0,152	$2,61 \pm 0,05$	49,5

#### 4.6.2.2. Densidade geométrica após sinterização

Após a etapa de sinterização das pastilhas a 1050°C por 120min foi realizado um polimento de suas faces, com o objetivo de garantir o paralelismo, e assim poder calcular a sua D.G. Com os resultados obtidos se fez uma analogia entre as D.R. dos corpos antes e após a sinterização.

As densidades (D.G. e D.R.) das amostras sinterizadas dos compostos de  $CC_xT_yO$  são apresentadas na Tabela 3. Segundo os resultados obtidos pelo método geométrico, o processo de sinterização permitiu obter cerâmicas com D.R. igual ou um pouco menor a 90%. Não foi possível atingir valores superiores a este possivelmente devido à presença de poros nas amostras que não conseguiram ser removidos na sinterização. Esta porosidade está presente em maior quantidade no composto  $CC_{3,0}T_{4,00}O$ , uma vez que este apresentou o valor mais baixo de D.R.

Tabela 3. Densidade geométrica (D.G.) e relativa (D.R) após sinterização dos compostos de  $CC_xT_yO$ .

$CC_xT_yO$	$m_s$ [g]	$\phi$ [cm]	h [cm]	D.G. [ $g/cm^3$ ]	D.R. (%)
$CC_{2,7}T_{3,25}O$	0,3789	1,000	0,104	$4,63 \pm 0,11$	89,2
$CC_{2,8}T_{3,50}O$	0,3737	0,975	0,110	$4,55 \pm 0,10$	88,7
$CC_{2,9}T_{3,75}O$	0,389	0,997	0,110	$4,53 \pm 0,10$	89,7
$CC_{3,0}T_{4,00}O$	0,3911	1,023	0,114	$4,19 \pm 0,09$	79,8
$CC_{3,1}T_{4,25}O$	0,4022	0,981	0,114	$4,76 \pm 0,10$	89,7
$CC_{3,2}T_{4,50}O$	0,4279	0,972	0,120	$4,82 \pm 0,10$	90,2
$CC_{3,3}T_{4,75}O$	0,4151	0,99	0,115	$4,68 \pm 0,10$	88,8

#### 4.6.3. Determinação da densidade aparente

Os resultados de densidade aparente (D.A.) dos corpos de  $CC_xT_yO$  após a sinterização, utilizando o método de Arquimedes foram confirmados, sendo obtidos a partir destes, os resultados respectivos de D.R. Os dados das medições são apresentados na Tabela 4, e os cálculos foram realizados segundo a argumentação teórica do método, conforme foi visto na Equação (22). A D.R. final dos compostos foi encontrada em torno de 90%.

Tabela 4. Densidade aparente (D.A.) e relativa (D.R.) dos corpos sinterizados de  $CC_xT_yO$ .

$CC_xT_yO$	$m_s$ [g]	$m_u$ [g]	$m_i$ [g]	$\rho_l$ [g/cm <sup>3</sup> ]	D.A [g/cm <sup>3</sup> ]	D.R [%]
$CC_{2,7}T_{3,25}O$	0,4446	0,4447	0,3497	0,998525	4,67 ±0,02	89,9
$CC_{2,8}T_{3,50}O$	0,4479	0,4480	0,3528	0,998544	4,69 ±0,02	91,6
$CC_{2,9}T_{3,75}O$	0,4456	0,4493	0,3508	0,998487	4,51 ±0,02	89,4
$CC_{3,0}T_{4,00}O$	0,4483	0,4626	0,3560	0,998506	4,20 ±0,01	79,8
$CC_{3,1}T_{4,25}O$	0,4495	0,4494	0,3557	0,998487	4,79 ±0,02	90,2
$CC_{3,2}T_{4,50}O$	0,4504	0,4503	0,3569	0,998487	4,81 ±0,02	90,0
$CC_{3,3}T_{4,75}O$	0,4503	0,4500	0,3544	0,998468	4,70 ±0,01	89,1

Os resultados reportados para D.A. diferem um pouco com respeito aos resultados obtidos no método geométrico. Sabe-se que este último método utilizado não é influenciado pela porosidade fechada e aberta dos corpos, por tanto, se entende que os resultados reportados aqui são mais coerentes. Poderia se concluir desta analogia, que a diferença percentual entre as D.R. dos dois métodos, seria o valor correspondente à porosidade fechada do corpo. Ainda assim, estes resultados reportados de D.R. estão também em torno de 90%, exceto para o composto padrão  $CC_{3,0}T_{4,00}O$ , que registra um menor valor, equivalente a 79,8%. Apesar de ser excluída a porosidade aberta na medição, se entende que a quantidade de porosidade nos compostos de  $CC_xT_yO$  é significativa, mas este fato só poderá ser confirmado mediante as análises microestruturais, que serão discutidas a seguir.

#### 4.7. Caracterização microestrutural e morfológica

As análises microestruturais e de microanálise química, realizadas com o auxílio de MEV e EDS, respectivamente, foram realizadas sobre as faces polidas das amostras de  $CC_xT_yO$  sinterizadas a 1050°C por 120min. 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.

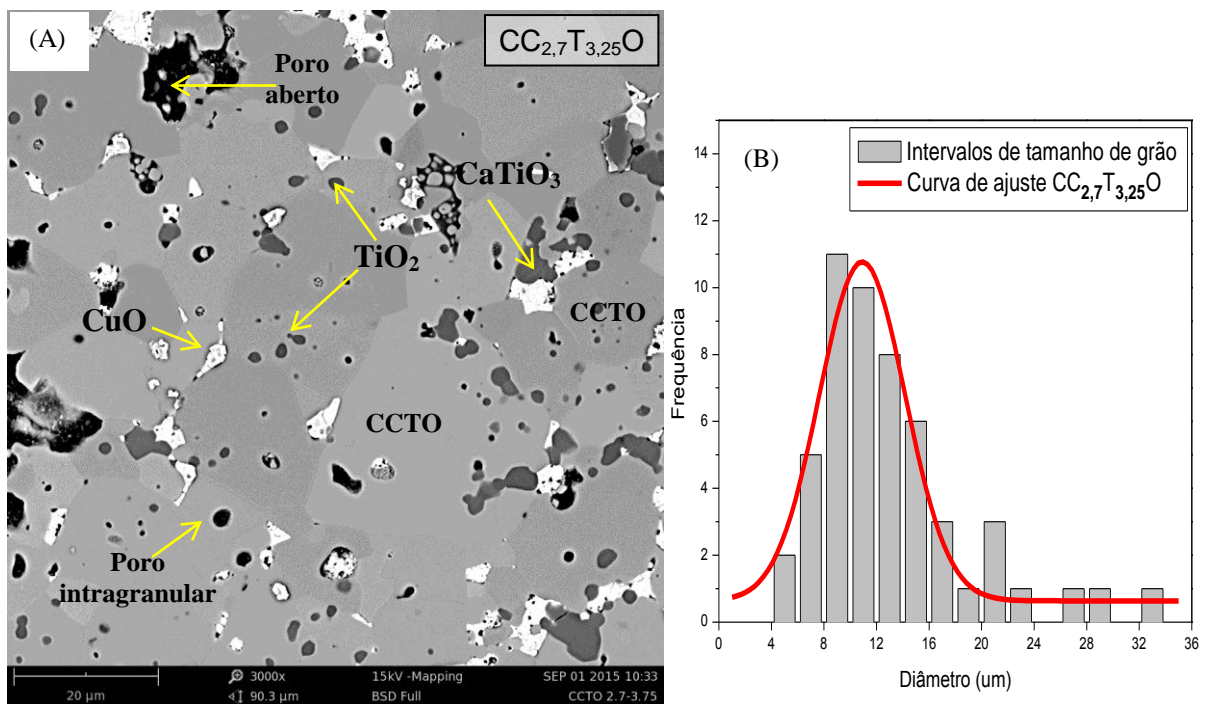
Todas as micrografias (Figura 22 a Figura 28) dos compostos apresentam uma microestrutura multifásica, constituída majoritariamente de grãos de CCTO. É possível notar a grande diferença microestrutural entre as diferentes cerâmicas, onde as amostras referentes aos compostos com deficiência de  $C_x$  e  $T_y$  (para  $X \leq 3,0$  e  $Y \leq 4,0$ ) apresentam DTG estreitas de CCTO. Enquanto que, os compostos com excesso de  $C_x$  e  $T_y$  (para  $X > 3,0$  e  $Y > 4,0$ ),



apresentam marcada distribuição bimodal, com grãos pequenos envolvidos entre grãos maiores, com geometrias de tipo regular, e mostrando DTG mais larga. O grau de porosidade para todas as amostras é variável.

A Figura 22A ilustra a micrografia do composto  $CC_{2,7}T_{3,25}O$ . Nela pode se apreciar as fases presentes constituída pelos grãos de CCTO com as fases secundárias CuO,  $TiO_2$  e  $CaTiO_3$  difundidas por toda a matriz, mas sem estarem segregadas nos contornos dos grãos de CCTO. A forma geométrica dos grãos é variável, podendo ser de tipo poliédrico ou colunar (alongada), com maior tendência para esta última. A porosidade observada é tanto de tipo aberta como intragranular, mas em uma porcentagem relativamente baixa. Segundo o histograma de DTG do CCTO (Figura 22B), a contagem dos grãos realizada na micrografia apresenta uma distribuição mais larga, onde a maior frequência está localizada na faixa compreendido entre  $4,0\mu m$  e  $18,0\mu m$ , reportando-se um  $\bar{d}$  de  $10,9\pm 0,3\mu m$ .

Figura 22. A) Micrografia da cerâmica  $CC_{2,7}T_{3,25}O$ . B) Gráfico de DTG.

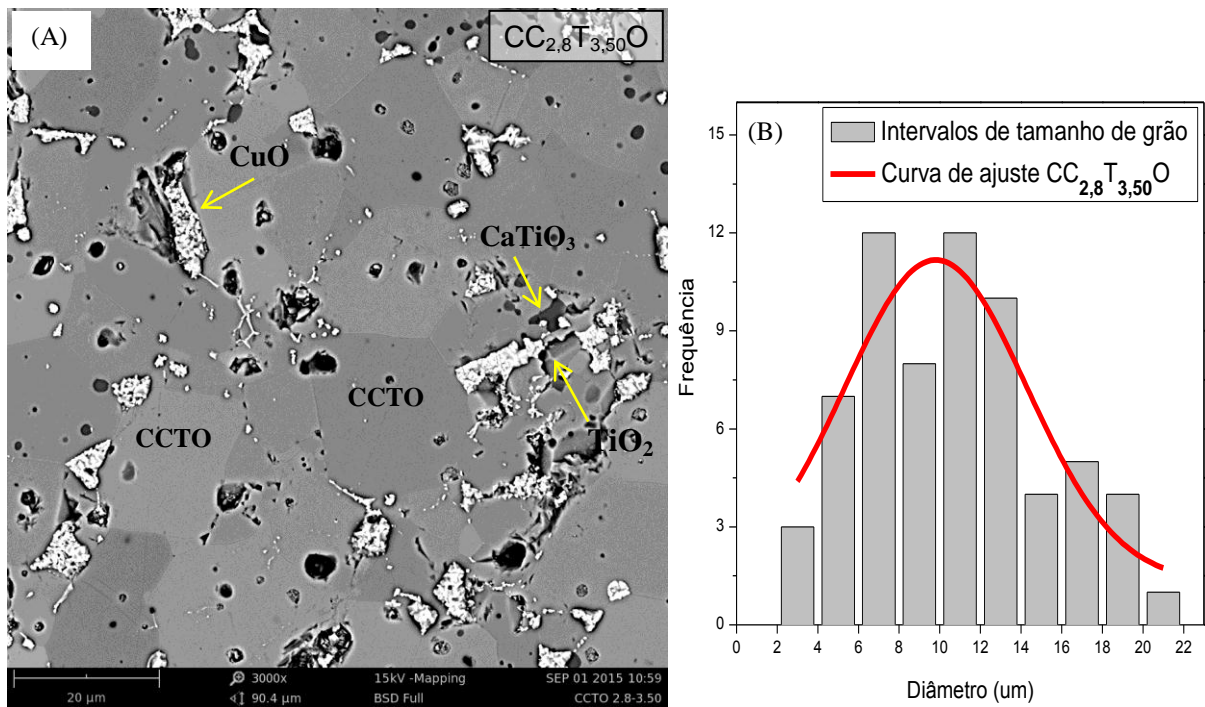


Fonte: [Autor].

A micrografia e o histograma de DTG de CCTO para o composto  $CC_{2,8}T_{3,50}O$  são ilustrados na Figura 23. Segundo a micrografia (Figura 23A), a microestrutura é relativamente similar com a apresentada na micrografia do composto  $CC_{2,7}T_{3,25}O$ , no que se refere à morfologia dos

grãos de CCTO e à dispersão das fases secundárias CuO e TiO<sub>2</sub> e CaTiO<sub>3</sub> pela matriz. Com respeito à porosidade, ela é significativamente reduzida, daí que este composto apresentasse o maior valor de D.R. de todas as amostras. Também se observa uma reduzida DTG segundo o histograma (Figura 23B), apresentando seu maior intervalo de frequência entre 4,0μm e 22,0μm e com  $\bar{d}$  de 9,8±0,7μm.

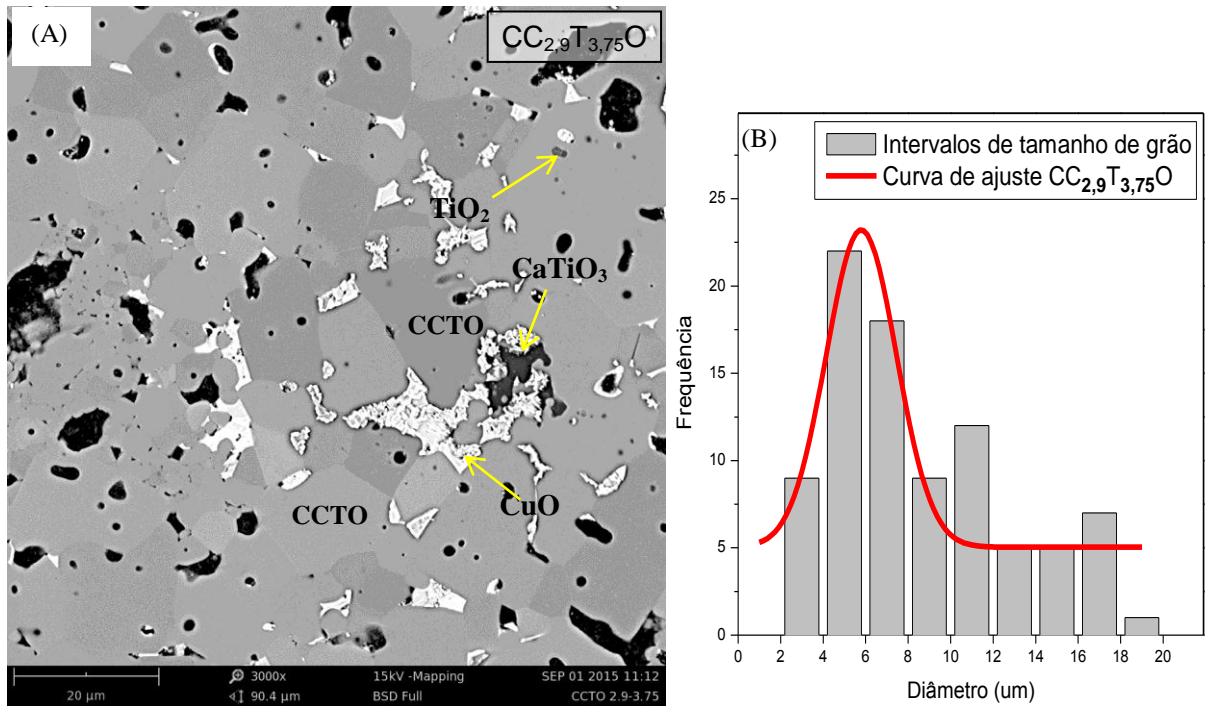
Figura 23. A) Micrografia da cerâmica CC<sub>2,8</sub>T<sub>3,50</sub>O. B) Gráfico de DTG.



Fonte: [Autor].

Segundo a micrografia apresentada na Figura 24A referente ao composto CC<sub>2,9</sub>T<sub>3,75</sub>O, se observa que a morfologia dos grãos de CCTO continua mostrando geometria de poliedros. As outras fases secundárias aparecem espalhadas por toda a matriz cerâmica, mas mostrando uma pequena tendência de segregação nos contornos de grãos, também são apreciáveis os dois tipos de porosidade anteriormente apontados. Pode se perceber que a quantidade de fase CuO é relativamente reduzida, fato que já tinha sido constatado na análise SQ de DRX. O respectivo histograma (Figura 24B) apresenta a DTG mais estreita de todos os compostos, mostrando seu maior intervalo de frequência entre 3,0μm e 12,0μm, registrando um  $\bar{d}$  de 5,8±0,4μm.

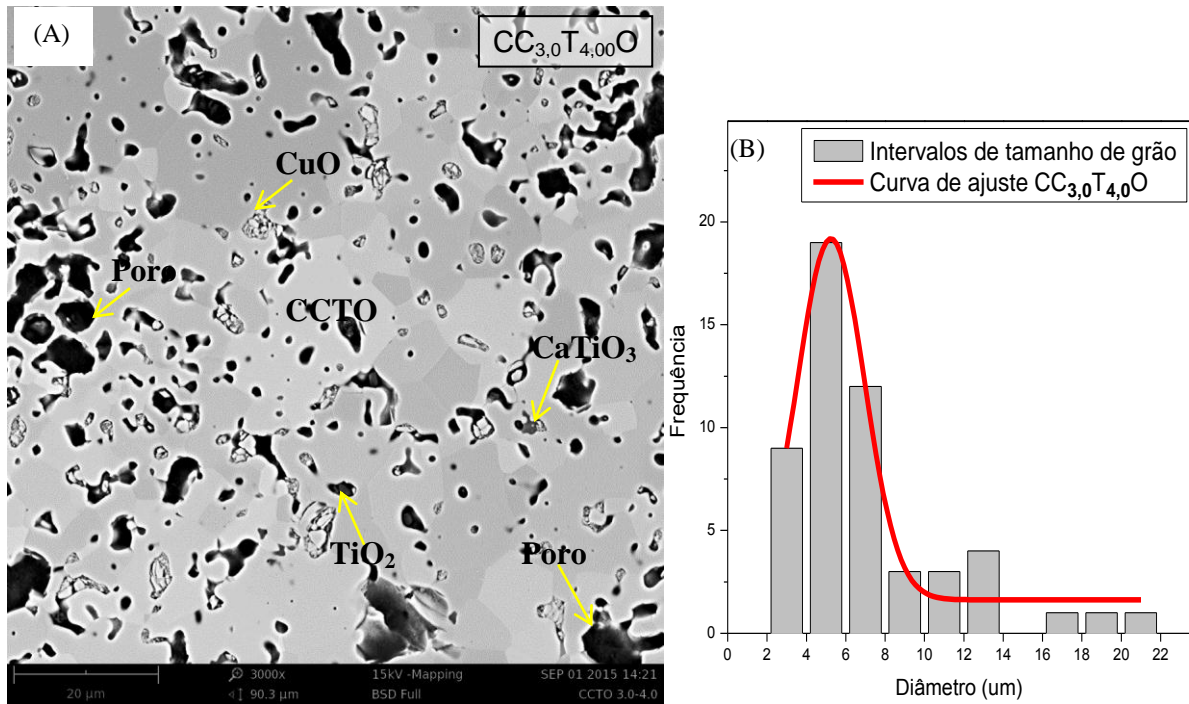
Figura 24. A) Micrografia do composto  $CC_{2,9}T_{3,75}O$ . B) Gráfico de DTG.



Fonte: [Autor].

A micrografia do composto  $CC_{3,0}T_{4,00}O$  apresentada na Figura 25A registra uma notável porosidade, tanto aberta quanto intragranular, sendo este um parâmetro que influi adversamente na densidade do composto, tal como foi visto nos resultados de D.R. onde a cerâmica sinterizada deste composto apresentou o valor mais baixo de densidade, D.G. e D.A. Segundo a DTG obtida no histograma (Figura 25B), o intervalo de maior frequência de tamanhos está entre 2,0 $\mu m$  e 8,0 $\mu m$ , sendo 5,2 $\pm$ 0,2 $\mu m$  o  $\bar{d}$  registrado.

Figura 25. A) Micrografia do composto  $CC_{3,0}T_{4,0}O$ . B) Gráfico de DTG.

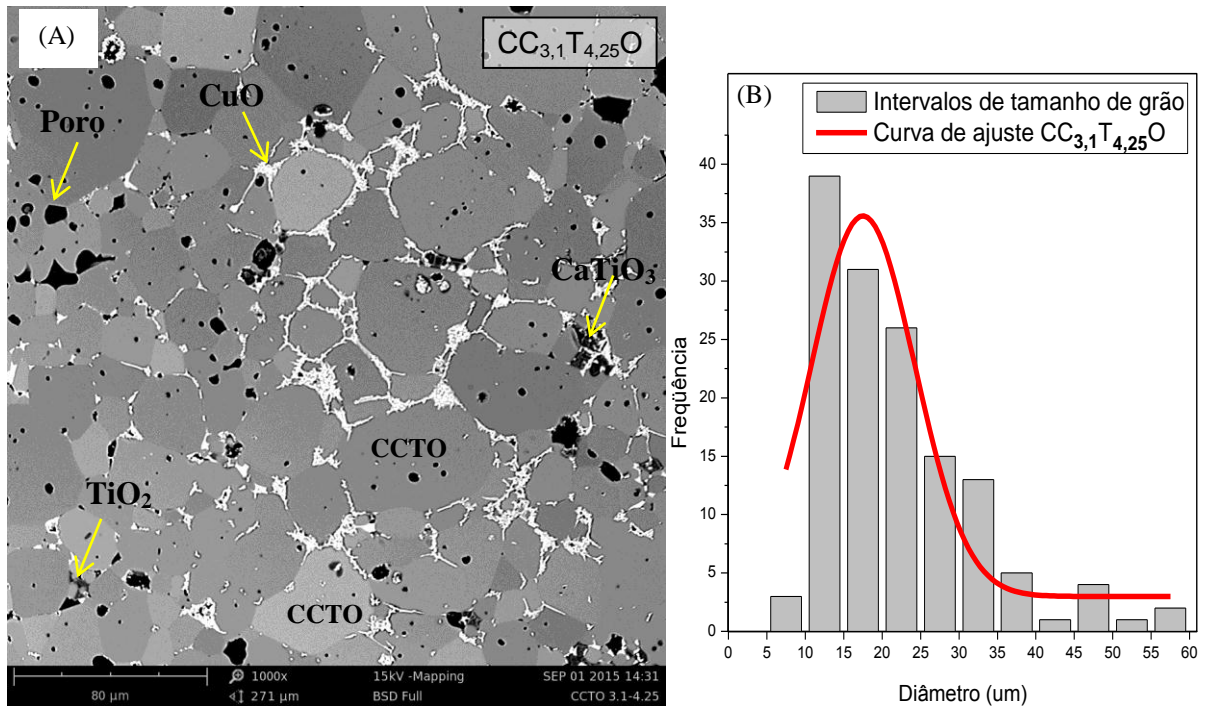


Fonte: [Autor].

A micrografia para o composto  $CC_{3,1}T_{4,25}O$ , segundo a Figura 26A revela uma microestrutura com grãos de tamanho altamente variado e contornos bem definidos, sendo possível observar neste caso, a fase secundária  $CuO$  segregada pelos contornos dos grãos de  $CCTO$ . Outro aspecto importante é percebido no histograma da Figura 26B, onde foi obtida uma ampla variação na distribuição de tamanho dos grãos, registrando um valor mínimo de 5,0 $\mu m$  e um máximo de 60,0 $\mu m$ , além de um intervalo de alta frequência entre 10,0 $\mu m$  e 35,0 $\mu m$ , revelando aqui um  $\bar{d}$  de  $17,5 \pm 1,3 \mu m$ . Precisa-se ter em conta, que este crescimento anômalo dos grãos no processo de sinterização é constantemente reportado na literatura, e está associado à geração de fase  $CuO$  nos contornos de grão [52, 54, 56, 77, 154–157]. No que tem a ver com a porosidade aberta, esta foi significativamente reduzida, entanto que a intragranular ainda faz presença dentro dos grãos de  $CCTO$ .

Estudos iniciais de Fang *et al.* [157] sobre a estequiometria do  $CuO$ , revelaram que apenas as composições estequiométricas ricas em  $CuO$  apresentam crescimento de grão exagerado, confirmando o mecanismo de sinterização assistida por fase líquida [52, 106, 141, 157]. Além disso, outros estudos têm relatado que as propriedades elétricas do  $CCTO$  variam drasticamente juntamente com a variação estequiométrica de  $CuO$  [68].

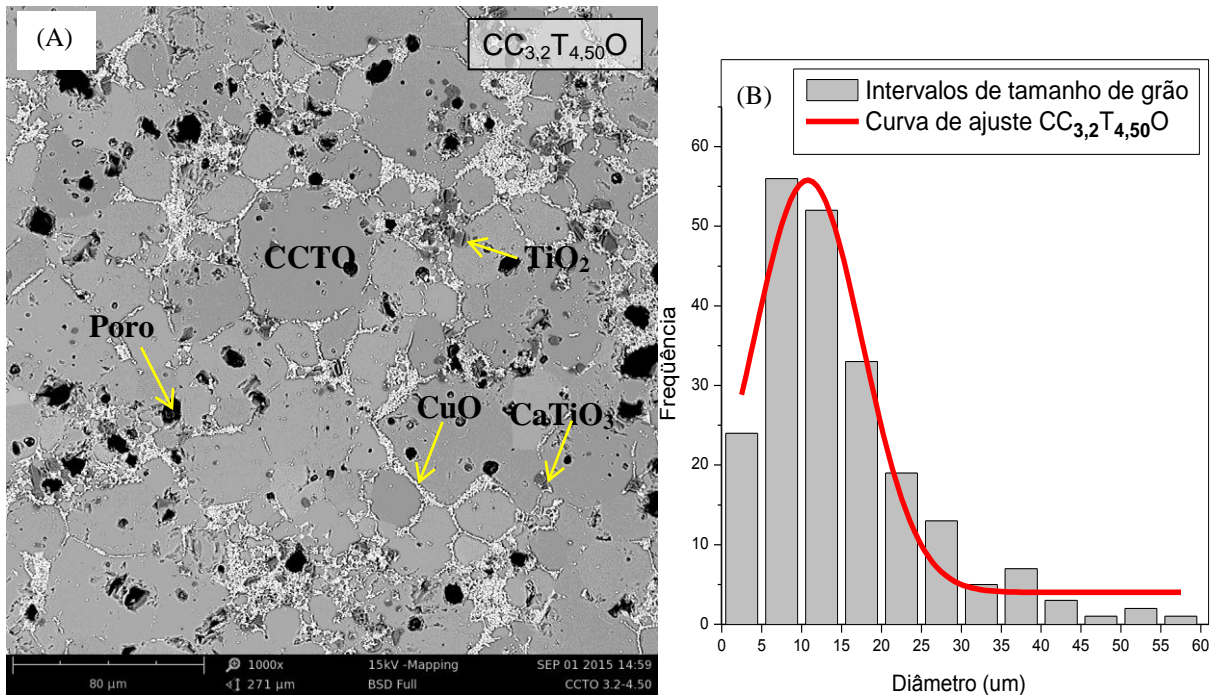
Figura 26. Micrografia do composto  $CC_{3,1}T_{4,25}O$ . B) Gráfico de DTG.



Fonte: [Autor].

A micrografia do composto  $CC_{3,2}T_{4,50}O$ , ilustrada na Figura 27A, apresenta uma microestrutura com crescimento de grãos de CCTO altamente anômalo, que é relacionado à segregação de fase CuO nos contornos de grãos como já foi discutido no parágrafo anterior, sendo este um fator comum nos processos de sinterização convencional para este tipo de cerâmicas [52, 106, 141, 157]. Enquanto ao histograma da Figura 27B, ele confirma o anterior fato, apresentando uma DTG que oscila entre 2,0 $\mu m$  e 58,0 $\mu m$  de diâmetro, mas com um intervalo de alta frequência entre 2,0 $\mu m$  e 30,0 $\mu m$ , reportando-se um tamanho de grão médio de  $10,8 \pm 0,5 \mu m$ . Mesmo como se mencionou na micrografia anterior, a morfologia dos grãos de CCTO continua sendo marcadamente equiaxial. Também, é possível perceber o aumento na quantidade das fases secundárias, em especial o CuO, fato que é de esperar-se devido ao continuo aumento de Cu e Ti na estequiometria dos compostos. A porosidade intragranular ainda está presente na microestrutura sem variação na proporção com respeito ao composto anteriormente analisado.

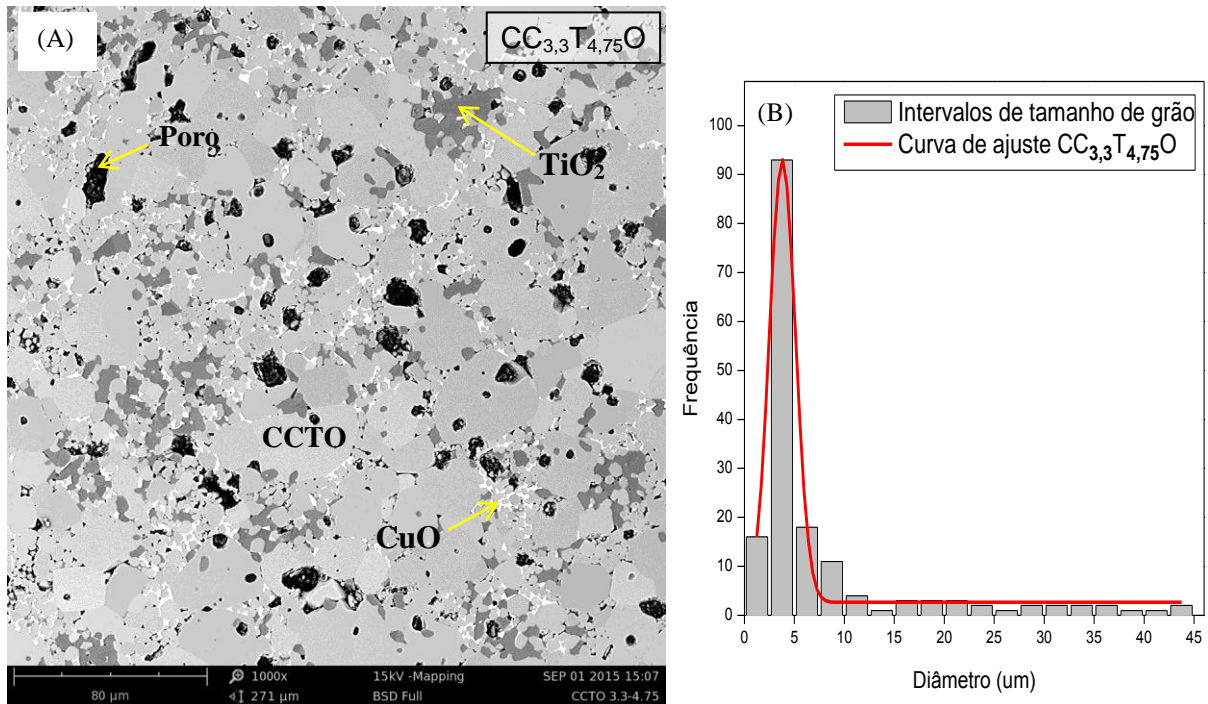
Figura 27. Micrografia de MEV do composto  $CC_{3,2}T_{4,50}O$  seguida do gráfico de DTG.



Fonte: [Autor].

Na micrografia da Figura 28A referente ao composto  $CC_{3,3}T_{4,75}O$ , se esperava ter uma microestrutura com crescimento de grão anômalo, segundo o fato já observado nos anteriores compostos de  $CC_XT_YO$  (com  $X > 3,0$  e  $Y > 4,0$ ). Os grãos pequenos que não superam os poucos micrometros de diâmetro são predominantes na microestrutura, os quais apresentam morfologias claramente arredondadas, enquanto que os grãos maiores já não são tão notavelmente esféricos. A DTG varia desde aproximadamente 2,0 $\mu m$  até 45,0 $\mu m$  de diâmetro, apresentando um intervalo de alta frequência muito reduzido desde 2,0 $\mu m$  até 10,0 $\mu m$  segundo o histograma da Figura 28B, a curva de ajuste revela um  $\bar{d}$  de  $3,8 \pm 0,1 \mu m$ . Pode-se perceber também na micrografia, que os diminutos grãos de CCTO predominantes dentro da matriz cerâmica, estão na sua maioria imersos em regiões envolvidas por fases secundárias  $CuO$  e  $TiO_2$ , onde elas estão em excesso. Poderia se sugerir que estas regiões (devido ao aumento do conteúdo de  $Cu$  acima do limite de solubilidade) impossibilitaram ou limitaram o crescimento destes grãos dificultando a consolidação da microestrutura [158].

Figura 28. Micrografia de MEV do composto  $\text{CC}_{3,3}\text{T}_{4,75}\text{O}$  seguida do gráfico de DTG.

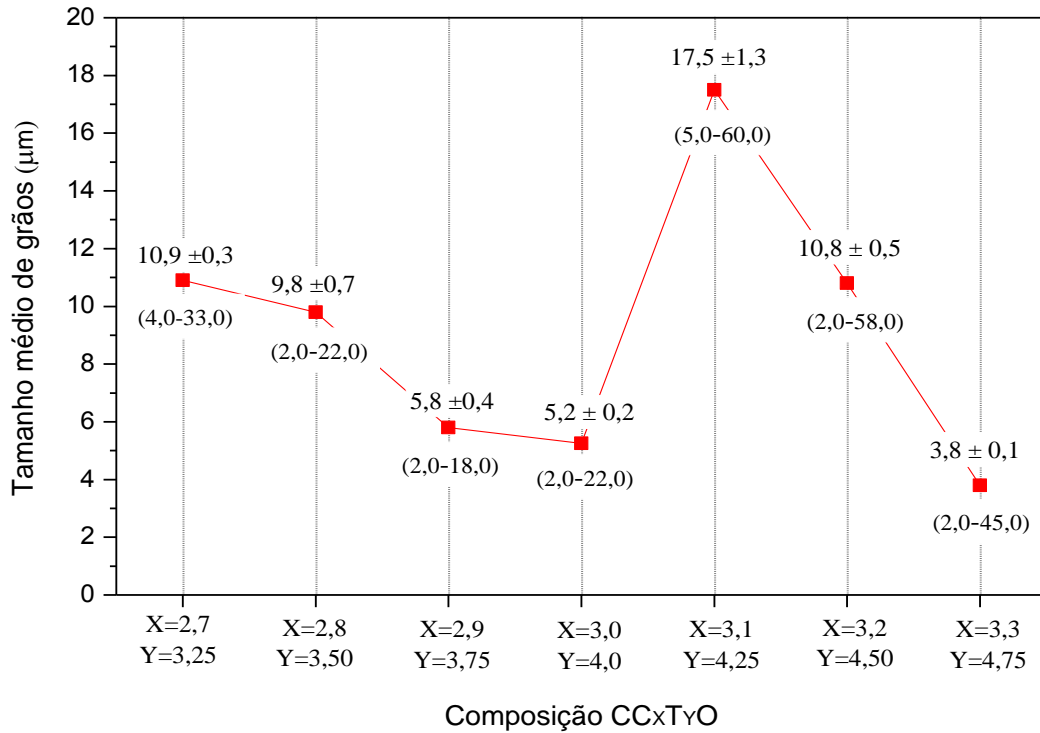


Fonte: [Autor].

O processo de sinterização e a cinética envolvida geram uma consolidação da matriz cerâmica mediante redução dos espaços intersticiais presentes entre os grãos, obtendo-se a densificação do corpo compacto. Como as cerâmicas obtidas não apresentaram D.R. >95%, a porosidade residual pode influenciar na resposta dielétrica do material. Embora existam alguns trabalhos que afirmam que a  $\kappa$  do CCTO não é dependente de alterações na porosidade residual do material, pois se for utilizada a lei logarítmica de Lichtenecker para calcular a contribuição de poros no valor absoluto de  $\kappa$ , se notaria que estes não vão influenciar significativamente, pois a  $\kappa$  do ar é muito baixa ( $\kappa \approx 1$ ) em comparação à do CCTO [28]. Adams *et al.* [7] propuseram que o aumento do tamanho de grão pode provocar um aumento da constante dielétrica efetiva ( $\epsilon_{\text{eff}}$ ), de acordo com o modelo IBLC, no qual o valor de  $\epsilon_{\text{eff}}$  depende dos valores do tamanho de grão, espessura do contorno de grão e da  $\kappa$  do material.

A Figura 29 ilustra uma relação entre DTG e  $\bar{d}$  em função da composição de  $\text{CC}_x\text{T}_y\text{O}$ . Os compostos com deficiência estequiométrica apresentaram intervalos de DTG mais estreitos, enquanto que os compostos com excesso apresentaram uma alta distribuição bimodal como era de esperar-se segundo a literatura. O composto  $\text{CC}_{3,3}\text{T}_{4,75}\text{O}$  apresenta o  $\bar{d}$  menor, que é causado pela grande porcentagem de grãos de tamanho reduzido presentes na microestrutura.

Figura 29. Tamanho médio de grãos  $\bar{d}$  em função da composição de  $CC_xT_yO$



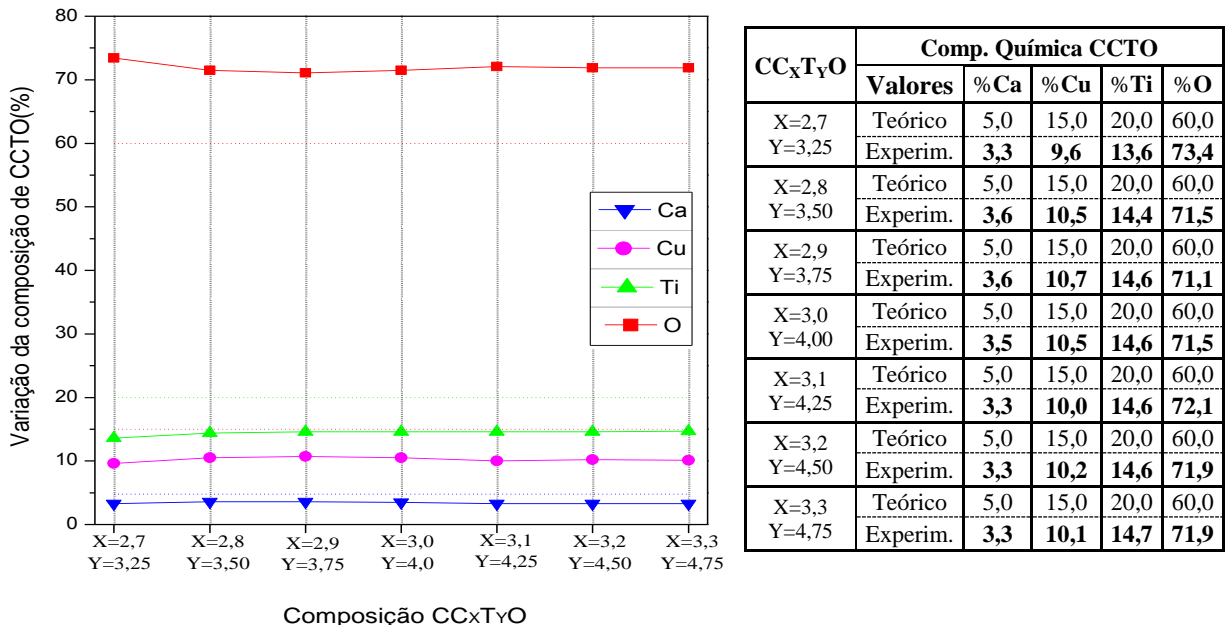
Fonte: [Autor].

#### 4.7.1. Análise dos compostos por EDS

A técnica EDS permitiu confirmar a composição química de cada uma das fases presentes nas microestruturas dos compostos de  $CC_xT_yO$ . Os dados dos espectros encontrados pela técnica foram organizados mediante gráficos de composição estequiométrica de  $CC_xT_yO$  versus composição química da fase. A Figura 30 apresenta a composição química da fase CCTO em cada uma das sete composições de  $CC_xT_yO$ , segundo os espectros de EDS. Pode-se observar a proporção química dos elementos constituintes desta fase (Ca, Cu, Ti O), e a variância deles através dos compostos. Em vista destes resultados, a fase CCTO apresentou pequenas alterações na sua composição, fato que tem sido reportado em outros estudos estequiométricos, onde a proporção de Cu/Ti na fase CCTO mudou durante a etapa da sinterização [90]. As análises apresentam diferenças com respeito aos valores teóricos de composição química esperada, isto devido em grande parte a que elementos leves como o oxigênio não são medidos com exatidão através deste tipo de técnica e tendem a gerar desvios nas medidas fornecidas pelo equipamento. Com respeito aos outros elementos, a proporção 1: 3: 4 entre os cátions é respeitada, indicando que não houve variação estequiométrica na fase CCTO.



Figura 30. Composição química da fase CCTO nos compostos de  $CC_xT_yO$  segundo análise de EDS.

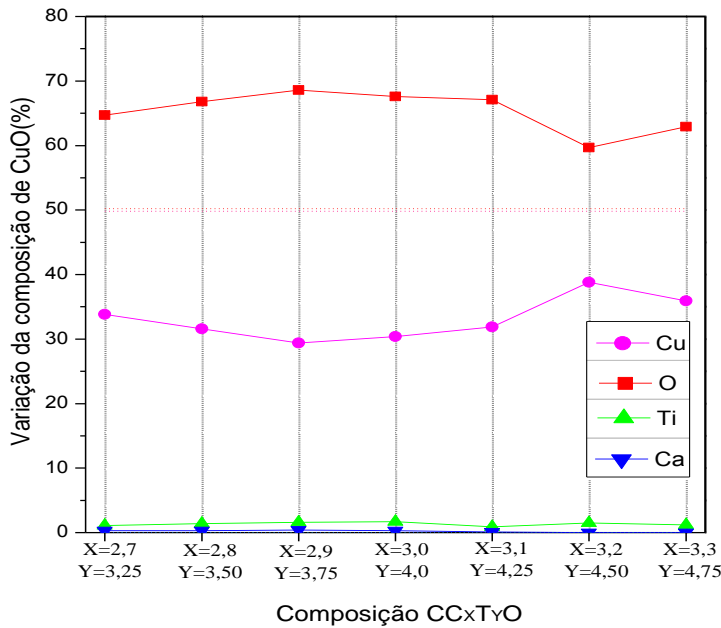


Fonte: [Autor].

A Figura 31 apresenta a composição química da fase CuO em cada uma das composições de  $CC_xT_yO$ , segundo os espectros de EDS obtidos. Pode-se observar a quantidade percentual dos elementos químicos constituintes dela (Cobre e Oxigênio) e o comportamento variável deles através dos sete compostos, os espectros também apresentaram vestígios de titânio e cálcio em quantidades inferiores a 2,0%. Pode se perceber também, que a quantidade percentual de Cu é alta para os compostos com deficiência estequiométrica onde foi formada a fase CuO/Cu<sub>2</sub>O. Os compostos com a maior quantidade estequiométrica também apresentaram valores mais altos de composição de Cu; estes resultados estão associados com os obtidos no DRX para estas cerâmicas.

Mei *et al.* [159] 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. Os resultados indicaram que os contornos de grãos apresentavam composições de Cu em torno 34%. Em contraste, as composições de grãos e contorno entre diferentes amostras foram quase os mesmos. Os autores têm sugerido que fases ricas em Cu existentes nas fronteiras de grão têm um papel importante na resposta dielétrica da cerâmica CCTO.

Figura 31. Composição química da fase CuO nos compostos de  $CC_xT_yO$  segundo análise de EDS.

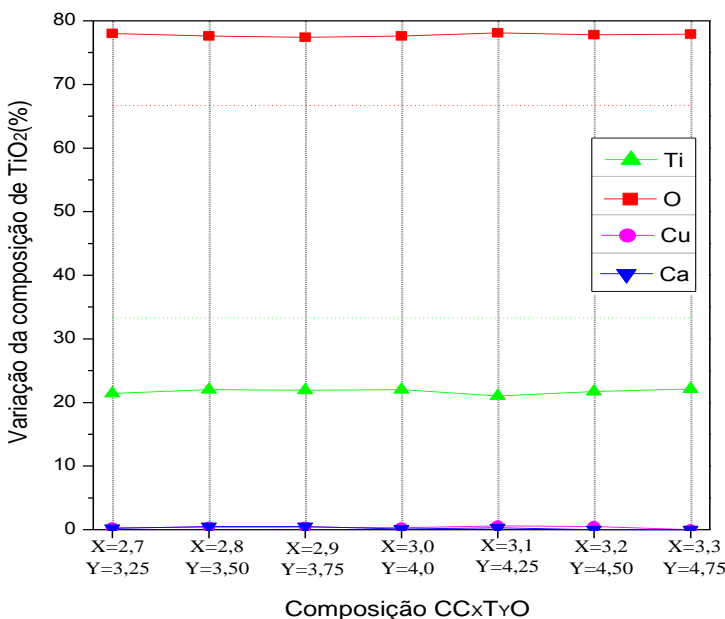


$CC_xT_yO$	Comp. Química CuO				
	Valores	%Cu	%O	%Ti	%Ca
X=2,7	Teórico	50,0	50,0	0,0	0,0
Y=3,25	Experim.	<b>33,8</b>	<b>64,7</b>	<b>1,1</b>	<b>0,3</b>
X=2,8	Teórico	50,0	50,0	0,0	0,0
Y=3,50	Experim.	<b>32,6</b>	<b>65,8</b>	<b>1,4</b>	<b>0,3</b>
X=2,9	Teórico	50,0	50,0	0,0	0,0
Y=3,75	Experim.	<b>29,4</b>	<b>68,6</b>	<b>1,6</b>	<b>0,4</b>
X=3,0	Teórico	50,0	50,0	0,0	0,0
Y=4,00	Experim.	<b>30,4</b>	<b>67,6</b>	<b>1,7</b>	<b>0,3</b>
X=3,1	Teórico	50,0	50,0	0,0	0,0
Y=4,25	Experim.	<b>31,9</b>	<b>67,1</b>	<b>0,9</b>	<b>0,1</b>
X=3,2	Teórico	50,0	50,0	0,0	0,0
Y=4,50	Experim.	<b>38,8</b>	<b>59,7</b>	<b>1,5</b>	<b>0,0</b>
X=3,3	Teórico	50,0	50,0	0,0	0,0
Y=4,75	Experim.	<b>35,9</b>	<b>62,9</b>	<b>1,2</b>	<b>0,0</b>

Fonte: [Autor].

A Figura 32 ilustra a composição química da fase  $TiO_2$  relativa a cada composto de  $CC_xT_yO$  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. Segundo estes resultados, a composição química da fase  $TiO_2$  não é significativamente variável.

Figura 32. Composição química da fase  $TiO_2$  nos compostos de  $CC_xT_yO$  segundo análise de EDS.

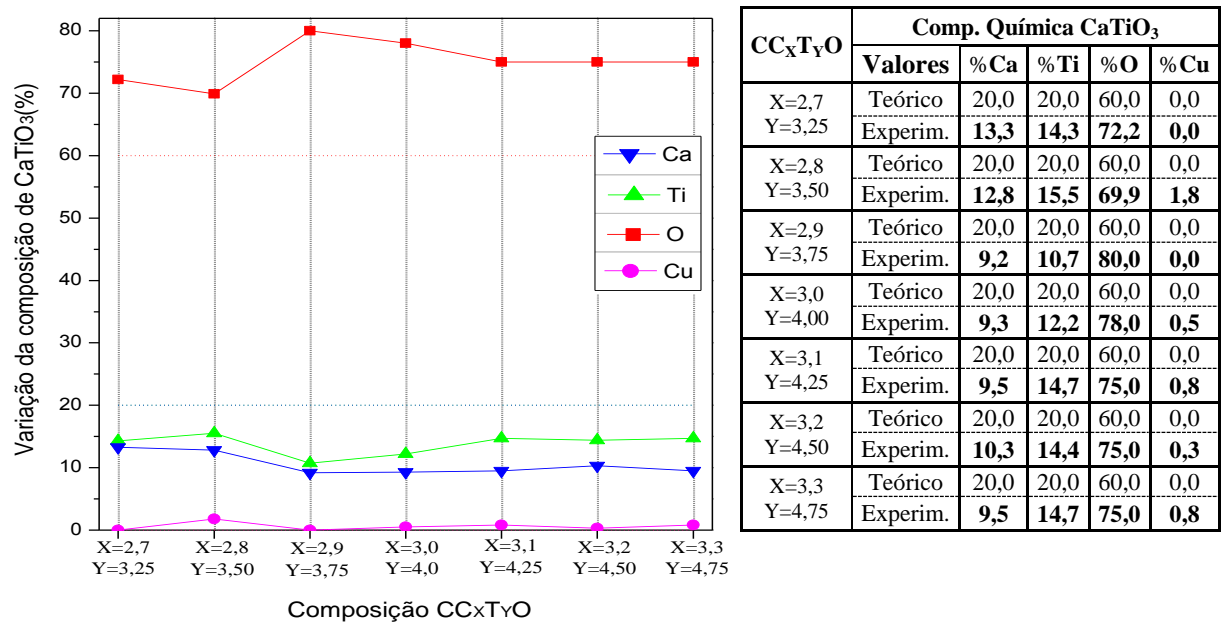


$CC_xT_yO$	Comp. Química $TiO_2$				
	Valores	%Ti	%O	%Cu	%Ca
X=2,7	Teórico	33,3	66,7	0,0	0,0
Y=3,25	Experim.	<b>21,4</b>	<b>78,0</b>	<b>0,3</b>	<b>0,2</b>
X=2,8	Teórico	33,3	66,7	0,0	0,0
Y=3,50	Experim.	<b>22,0</b>	<b>77,6</b>	<b>0,4</b>	<b>0,5</b>
X=2,9	Teórico	33,3	66,7	0,0	0,0
Y=3,75	Experim.	<b>21,9</b>	<b>77,4</b>	<b>0,4</b>	<b>0,5</b>
X=3,0	Teórico	33,3	66,7	0,0	0,0
Y=4,00	Experim.	<b>22,0</b>	<b>77,6</b>	<b>0,3</b>	<b>0,1</b>
X=3,1	Teórico	33,3	66,7	0,0	0,0
Y=4,25	Experim.	<b>21,0</b>	<b>78,1</b>	<b>0,6</b>	<b>0,3</b>
X=3,2	Teórico	33,3	66,7	0,0	0,0
Y=4,50	Experim.	<b>21,7</b>	<b>77,8</b>	<b>0,5</b>	<b>0,0</b>
X=3,3	Teórico	33,3	66,7	0,0	0,0
Y=4,75	Experim.	<b>22,1</b>	<b>77,9</b>	<b>0,0</b>	<b>0,0</b>

Fonte: [Autor].

A análise por EDS da fase  $\text{CaTiO}_3$  nas micrografias é relativamente difícil devido à sua menor quantidade para os compostos com excesso de estequiometria  $C_X$  e  $T_Y$ . A Figura 33 apresenta a variação da composição química desta fase para os compostos de  $\text{CC}_X\text{T}_Y\text{O}$ , apresentando um comportamento relativamente variável. Os espectros obtidos confirmaram a presença dos elementos constituintes (cálcio, titânio e oxigênio) e alguns traços de cobre.

Figura 33. Composição química da fase  $\text{CaTiO}_3$  nos compostos de  $\text{CC}_X\text{T}_Y\text{O}$  segundo análise de EDS.



Fonte: [Autor].

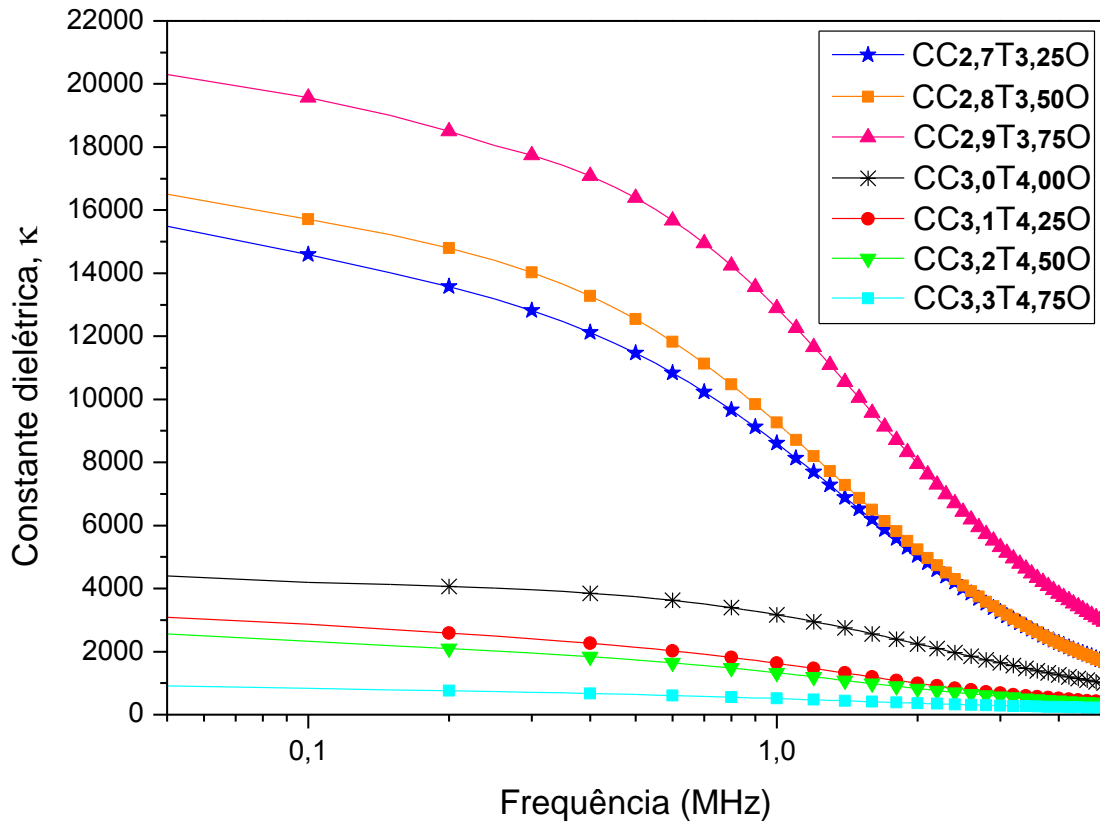
Fang *et al.* [47] mostraram que o aumento da resistividade elétrica de limite do grão se deve à existência de contornos de grãos de ricos em Cu. Um estudo subsequente mediante análise EDS confirmaram os contornos de grãos ricos em Cu, bem como grãos de CCTO deficientes em Cu [160]. Outros estudos [161] relataram que a quantidade de fase líquida aumenta com o teor de CuO na amostra, indicando que o Cu adicionado em excesso não é incorporado na rede CCTO mas é acrescentado na fase líquida intergranular gerando o aumento desta.

## 4.8. Caracterização dielétrica

A caracterização dielétrica dos corpos cerâmicos sinterizados de  $CC_xT_yO$  foi realizada por meio da técnica de espectroscopia de impedância (EI). Na Figura 34 e Figura 35 são apresentadas as curvas de  $\kappa$  e  $\tan\delta$  dos compostos, em função da frequência para uma faixa de 20,0Hz a 5,0MHz, a temperatura ambiente.

Na Figura 34 observa-se que os compostos de  $CC_xT_yO$  onde  $X < 3,0$  e  $Y < 4,0$  apresentam os valores mais altos de  $\kappa$ , os quais estão entre 16.100 e 21.500 para 1,0kHz, sendo a cerâmica  $CC_{2,9}T_{3,75}O$  a que registra o valor mais elevado. Estes valores são bem maiores aos obtidos para os outros compostos, onde  $X \geq 3,0$  e  $Y \geq 4,0$ . Em todos os compostos, os valores de  $\kappa$  diminuem de baixas para altas frequências, este decréscimo é mais proeminente para os compostos com os valores mais altos de  $\kappa$ . Estes decaimentos, observados para altas frequências, poderiam ser associados ao fato de que os dipolos não conseguem se orientar com a inversão do campo elétrico, mas a presença de defeitos como vacâncias ou impurezas na rede poderá reter o alinhamento dipolar acentuando o efeito de relaxação observado [162]. Uma possível maior quantidade de vacâncias nos compostos de  $CC_xT_yO$  ( $X < 3,0$  e  $Y < 4,0$ ) poderia justificar este comportamento, conforme será abordado a seguir. Também se observa, que para estas altas frequências, próximas de 5,0MHz, todos os valores de  $\kappa$  apresentam uma tendência assintótica para valores mínimos constantes. Os processos de relaxação dielétrica estão relacionados a fenômenos de polarização dipolar [158]. A deficiência de Cu nos compostos de  $CC_xT_yO$  ( $X < 3,0$  e  $Y < 4,0$ ) pode aumentar os efeitos de imobilização de dipolos por meio da criação de vacâncias de Cu próximas ao contorno de grão [130, 158].

Figura 34. Curvas de constante dielétrica ( $\kappa$ ) em função da frequência para as cerâmicas de  $CC_xT_yO$ .



Fonte: [Autor].

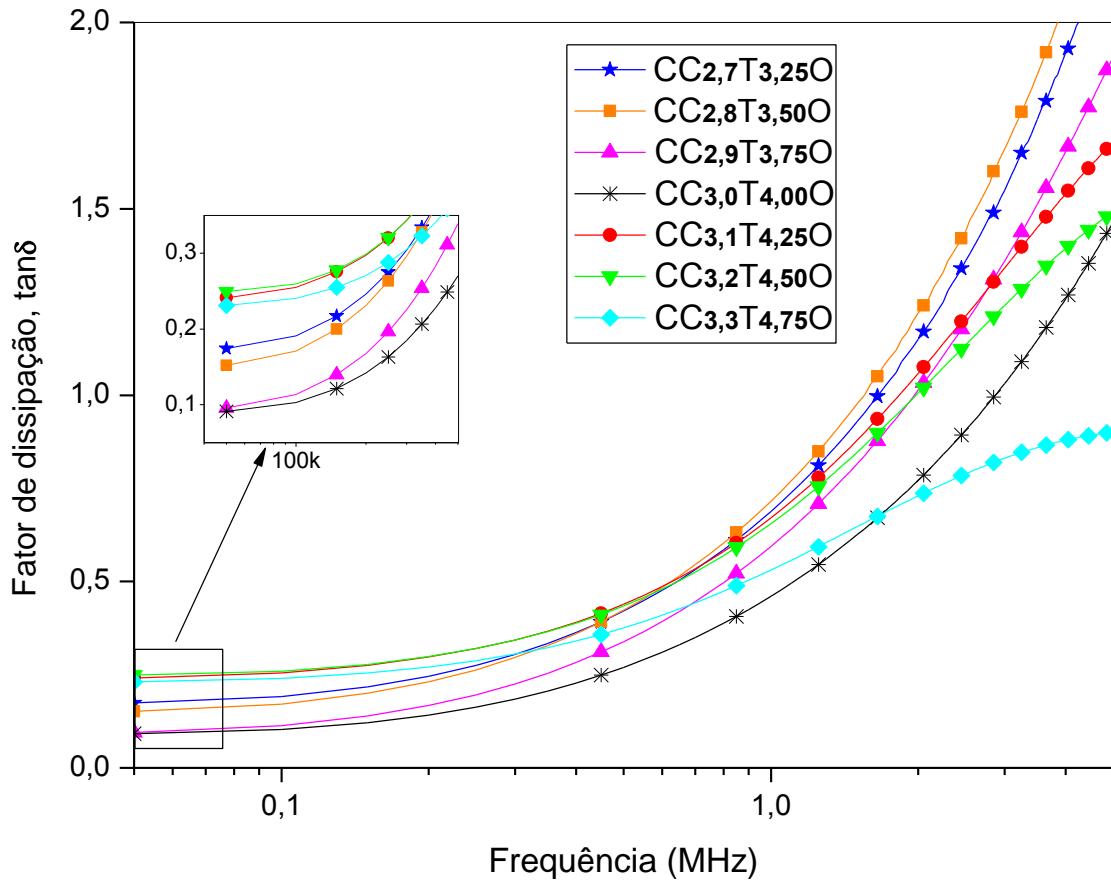
Além disso, os altos valores de  $\kappa$  para os compostos de  $CC_xT_yO$  com  $X < 3,0$  e  $Y < 4,0$ , poderiam estar associados com a redução da espessura da fase intergranular rica em Cu, tal como é sugerido pelo modelo IBLC [7, 8, 140, 163, 164]. A estequiometria do Cu em cerâmicas de CCTO tem sido previamente relatada para ser um fator decisivo no valor da  $\kappa$ , em particular, no caso destas cerâmicas, qualquer desvio da estequiometria conduz a uma diminuição drástica da  $\kappa$  [47, 57, 68, 90]. Assim o composto  $CC_{2,9}T_{3,75}O$  apresenta o maior valor de  $\kappa$ , devido ao seu alto conteúdo percentual de fase CCTO junto a mínimas quantidade de fases secundária CuO e  $TiO_2$ .

Embora o modelo IBLC tenha recebido bastante apoio, a origem da camada de barreira interina ainda permanece incerta. Estudos das características estruturais deste material propõem que para cerâmicas de CCTO, a semicondutividade nos grãos está associada com vacâncias de oxigênio [139, 152] e/ou vacâncias de cátions [77, 89], enquanto que a resistividade nos contornos de grão é decorrente da presença de camadas intergranulares de CuO [149] e/ou defeitos estruturais (*nanodomínios twin boundaries*) [69, 74]. No entanto,

camadas intergranulares de CuO não estão presentes nas cerâmicas que apresentaram os valores mais altos de  $\kappa$ , constituídas elas, majoritariamente, por fase CCTO, por conseguinte, a resistividade nos contornos de grãos só estaria baseada em defeitos estruturais. Desta forma, as elevadas  $\kappa$  dos compostos de  $CC_xT_yO$  com  $X < 3,0$  e  $Y < 4,0$ , estariam associadas a defeitos estruturais no interior e nos contornos dos grãos de CCTO, sendo estes de vários tipos, do tipo “domínios de grão” que são regiões cristalinas orientadas aleatoriamente no interior do grão que geram defeitos planares [10, 157]. Podendo ser também, do tipo “nanobarreiras capacitivas (NBLC)”, o qual propõe o aparecimento de um centro de carga positiva, representada por vacâncias de oxigênio, coexistente a outro centro de carga negativa, que surge da redução do cobre, assim, o aparecimento de barreiras eletrostáticas como consequência da formação de barreiras capacitivas com dimensões nanométricas dentro do grão poderia dar origem a elevadas  $\kappa$  [64]. Também estariam envolvidos domínios de contornos, que ocorrem pela geração de vacâncias de cobre no CCTO, devido à deficiência de Cu [158]. Desta forma, e considerando que uma alta concentração destes defeitos estruturais no  $CC_xT_yO$  seria o mecanismo responsável pelos elevados valores da  $\kappa$ , poderia haver um amplo favorecimento das propriedades dielétricas relacionadas aos compostos de  $CC_xT_yO$  (com  $X < 3,0$  e  $Y < 4,0$ ), devido à alta porcentagem SQ da fase CCTO.

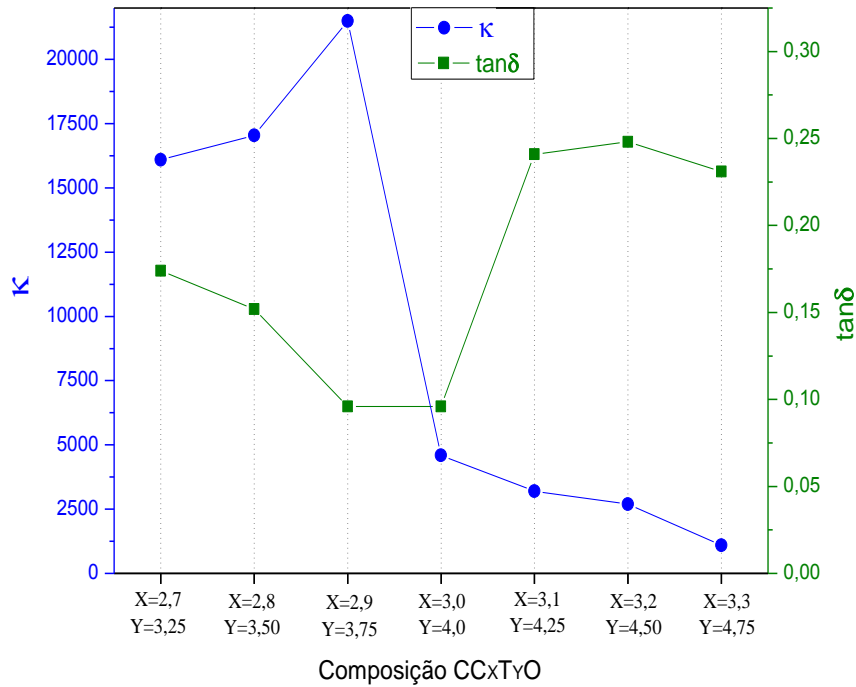
Com respeito aos resultados de dissipação dielétrica ( $\tan\delta$ ), segundo a Figura 35, pode se observar que para frequências baixas, todos os compostos de  $CC_xT_yO$  apresentam valores de dissipação muito próximos, estando abaixo de 0,3, onde os compostos  $CC_{2,9}T_{3,75}O$  e  $CC_{3,0}T_{4,00}O$  registram os menores valores, com 0,095 e 0,090 respectivamente. Isso pode ser atribuído à acumulação de carga livre nas interfaces dentro no interior da amostra (polarização interfacial de Maxwell–Wagner (MW) [21, 65]) e na interface entre a amostra e os eletrodos (Polarização de carga espacial) [22]. De acordo com os resultados de caracterizações estruturais, estes valores de  $\tan\delta$  estariam associados com os teores baixos de fases secundárias reduzindo a presença de interfaces nestes compostos, reduzindo assim o efeito da condutividade DC nestes materiais. Para altas frequências, o efeito inverso é observado, ou seja, compostos do  $CC_xT_yO$  (com  $X > 3,0$  e  $Y > 4,0$ ) apresentam  $\tan\delta$  menor que os compostos  $CC_xT_yO$  (com  $X < 3,0$  e  $Y < 4,0$ ).

Figura 35. Curvas de fator de dissipação ( $\tan\delta$ ) em função da frequência para os compostos sinterizados de  $CC_xT_yO$ .



Os valores de  $\kappa$  e  $\tan\delta$  são os principais parâmetros para determinar o desempenho de capacitores, sendo estes a temperatura ambiente, dependentes de fatores como a microestrutura da cerâmica e as condições de processamento, entre outros. Infelizmente, os valores de  $\tan\delta$  reportados ainda são altos, especialmente para os compostos com excesso de fase  $CuO-TiO_2$ . Contudo, segundo a literatura, tentativas de aumentar os valores da  $\kappa$  de compostos de CCTO modificados estequiometricamente, vêm acompanhados também de um aumento na  $\tan\delta$  [90, 93, 164]. Porém, a partir dos resultados obtidos, foi possível notar um comportamento inversamente proporcional entre estes dois parâmetros  $\kappa$  e  $\tan\delta$ , onde, como foi já sugerido, o composto  $CC_{2,9}T_{3,75}O$  apresentou o maior valor na  $\kappa$  acompanhado pelo valor mais baixo de  $\tan\delta$ . A Figura 36 ilustra uma relação no comportamento destes dois parâmetros dielétricos para valores em uma frequência de 1,0kHz.

Figura 36. Gráfico de correlação entre o comportamento de  $\kappa$  e  $\tan\delta$  para 1,0kHz de frequência.



CC <sub>x</sub> T <sub>y</sub> O	κ	tanδ
	(1,0kHz)	
CC <sub>2,7</sub> T <sub>3,25</sub> O	16100	0,174
CC <sub>2,8</sub> T <sub>3,50</sub> O	17050	0,152
CC <sub>2,9</sub> T <sub>3,75</sub> O	21500	0,090
CC <sub>3,0</sub> T <sub>4,00</sub> O	4600	0,096
CC <sub>3,1</sub> T <sub>4,25</sub> O	3200	0,241
CC <sub>3,2</sub> T <sub>4,50</sub> O	2700	0,248
CC <sub>3,3</sub> T <sub>4,75</sub> O	1100	0,231

Fonte: [Autor].

Comumente na literatura os autores relacionam a resposta dielétrica do CCTO com a presença e proporção de fase CuO segregada pelos contornos de grão, que age como uma camada isolante [9, 93, 157, 159]. Assim, vários estudos realizados com alterações estequiométricas de cerâmicas de CCTO têm sugerido que uma fase rica em Cu na microestrutura, existente nos contornos de grão, promoverá o crescimento dos grãos e contribuirá com o aumento da  $\kappa$  e a redução da  $\tan\delta$  nas cerâmicas [51, 93, 129]. Por outro lado, alguns estudos reportaram também a importância de uma fase rica TiO<sub>2</sub> no comportamento capacitor de cerâmicas de CCTO [94, 165, 166]. Porém, estas sugestões são divergentes com respeito aos resultados obtidos neste trabalho para as cerâmicas de CC<sub>x</sub>T<sub>y</sub>O com excessos de fase secundária CuO e TiO<sub>2</sub>, devido aos baixos valores de  $\kappa$  e aos altos valores de  $\tan\delta$  que estas apresentaram. Neste contexto, e como foi já referenciado, alguns autores como Kwon *et al.* [90], Shao *et al.* [68] e Fang *et al.* [47] entre outros [56, 57, 130, 151], baseados em estudos sobre modificações estequiométricas em cerâmicas de CCTO com influência do conteúdo de Cu e/ou Ti, sugeriram que compostos de CCTO com tendência a uma estequiometria com maior grau percentual de fase CCTO e menores de fases secundárias, exibiam melhores propriedades dielétricas. Estes estudos mostraram uma diminuição da permissividade com o aumento no teor de fases secundárias, em especial de CuO, assim, uma variação da composição padrão



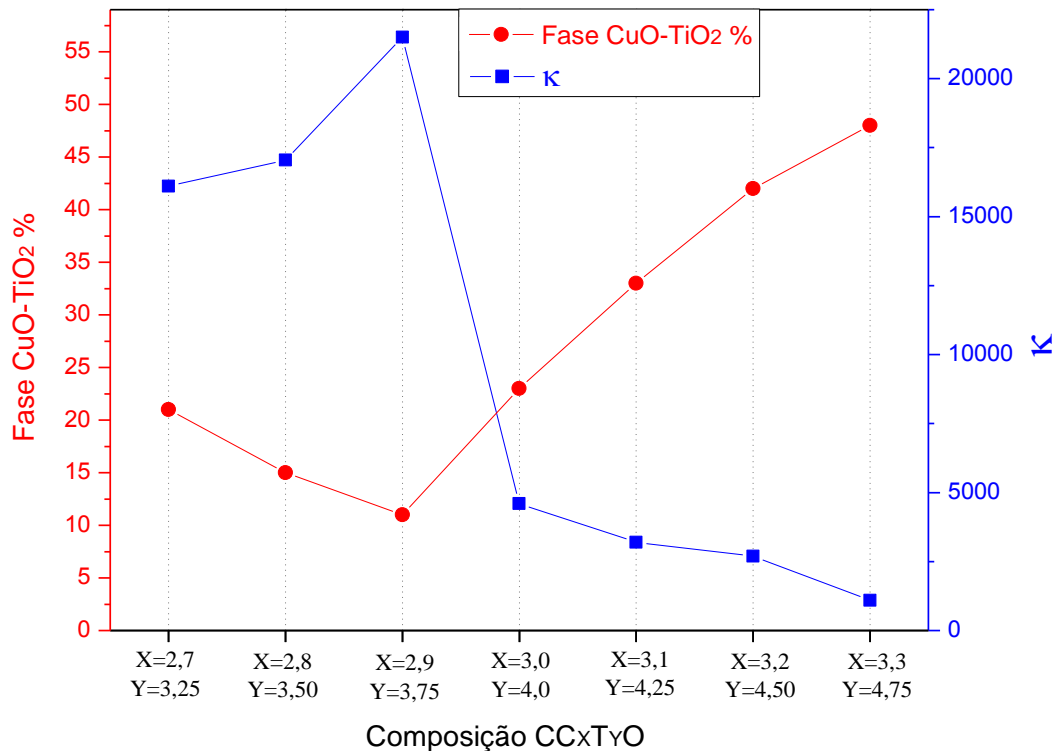
$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ocasionará uma diminuição da  $\kappa$  do material. Desta forma, estas últimas sugestões estariam mais de acordo com os resultados aqui obtidos nas cerâmicas de  $\text{CC}_x\text{T}_y\text{O}$ , já que a melhor resposta dielétrica com altos valores de  $\kappa$  e menores valores de  $\tan\delta$  foi apresentada pelos compostos que segundo a análise SQ obtiveram maiores percentuais de fase CCTO e menores de CuO e  $\text{TiO}_2$ , em especial o composto  $\text{CC}_{2,9}\text{T}_{3,75}\text{O}$ .

De outro lado, com respeito aos resultados de DTG, estudos de Marchin *et al.* [52] sugeriram uma estreita relação entre melhoras nas propriedades dielétricas com a DTG de amostras de CCTO com diferentes variações estequiométricas (com excesso e deficiência de CuO), onde os compostos com melhor resposta dielétrica apresentaram uma DTG estreita. Esta sugestão é válida para os compostos de  $\text{CC}_x\text{T}_y\text{O}$  estudados, dado que aqueles que apresentaram DTG estreitas tiveram os valores mais altos de  $\kappa$ , assim como e os valores de  $\tan\delta$  mais baixos. Os autores associaram valores baixos na constante dielétrica efetiva ( $\epsilon_{eff}$ ) com aumentos de fase CuO na microestrutura.

A influência da densidade e da porosidade em corpos de CCTO sobre as propriedades dielétricas têm sido reportado por alguns autores. Tem-se sugerido que reduções nos valores de  $\kappa$  estariam relacionados com valores de D.R. abaixo da media teórica [54, 154], mas como se observou neste estudo, os valores de D.R. de todos os compostos de  $\text{CC}_x\text{T}_y\text{O}$  estiveram em torno de 90%. Desta forma, o comportamento dielétrico dos compostos não pode ser explicado a partir deste parâmetro, ou pela porosidade apresentada pelas cerâmicas.

Uma relação direta entre a resposta dielétrica e a fase líquida CuO– $\text{TiO}_2$  do  $\text{CC}_x\text{T}_y\text{O}$  pode ser estabelecida de acordo com os resultados obtidos nas análises de espectroscopia EI e SQ. A Figura 37 ilustra o comportamento dos valores de  $\kappa$  para cada composto associado com a quantidade de fase CuO– $\text{TiO}_2$  formada neles, sendo esta, uma somatória percentual dos valores de SQ de ambas as fases CuO e  $\text{TiO}_2$ . Pode-se perceber que o comportamento dos valores de  $\kappa$  é inversamente proporcional à variação percentual desta soma, sendo possível perceber uma correspondência entre, altos valores de  $\kappa$  associados com baixos conteúdo de fase CuO– $\text{TiO}_2$  e vice-versa.

Figura 37. Gráfico de valores de  $\kappa$  para 1,0kHz vs SQ da soma das fases CuO e TiO<sub>2</sub> para cada composto de CC<sub>X</sub>T<sub>Y</sub>O



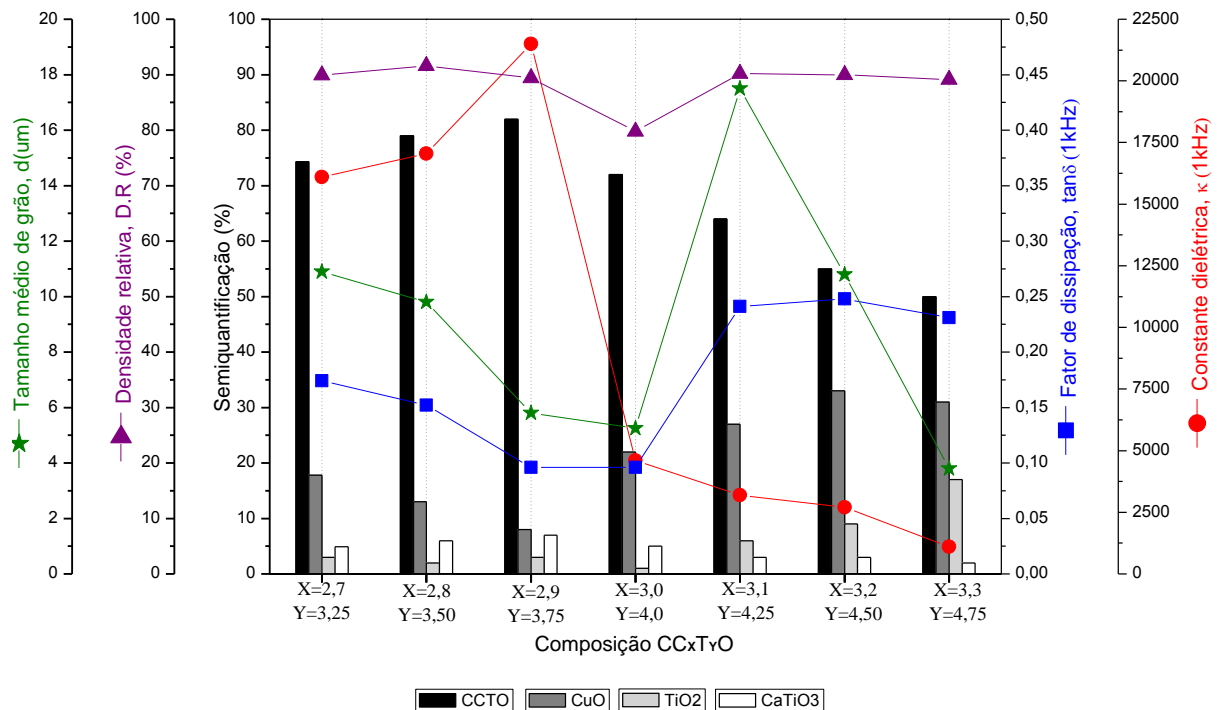
Fonte: [Autor].

O papel da fase secundária CaTiO<sub>3</sub> na resposta dielétrica para as amostras CCTO não pode ser ignorada, se é considerado que o teor de CaTiO<sub>3</sub> segregado está disperso pelos contornos de grãos. O CaTiO<sub>3</sub> tem uma  $\kappa = 200$  [154]. Isto sugere que esta fase secundária age como camadas de barreira nas fronteiras de grão, que contribuem em grande parte para a  $\kappa$  elevada observada na cerâmica CCTO [23]. Shao *et al.* [167] sugeriram que a existência de uma fase secundária de CaTiO<sub>3</sub>, formada pela insuficiência de Cu<sup>2+</sup>, diminui o valor de  $\tan\delta$  para valores menores a 0,05 na faixa de frequências de 120kHz a 200kHz. Esta fase poderia ser determinante na resposta dielétrica e não-ôhmica destes compostos [168]. Rajabtabar-Darvishi *et al.* [154] reportaram uma boa resposta dielétrica em amostras de CCTO sinterizadas a 1000°C por 6h. Eles observaram nelas mediante estudos de DRX, uma máxima intensidade relativa de fase CaTiO<sub>3</sub> acompanhada de uma mínima intensidade relativa de CuO, sugerindo esta como a possível razão para os resultados obtidos.

A Figura 38 apresenta um resumo dos resultados obtidos mais sobressalente na análise de resultados dos compostos de CC<sub>X</sub>T<sub>Y</sub>O sinterizados a 1050°C por 120min. Isto com a

finalidade de relacionar todas as variáveis e parâmetros mais significativos envolvidos no estudo, sendo estas: densidade relativa (D.R.), distribuição de tamanho de grão (DTG), tamanho médio de grão ( $\bar{d}$ ), Semiquantificação (SQ) e as grandezas dielétricas ( $\kappa$  e  $\tan\delta$ ). Estes resultados são bastante significativos uma vez que para possíveis aplicações em capacitores cerâmicos com baixa  $\tan\delta$  e alta  $\kappa$ , é importante uma correlação destes parâmetros.

Figura 38. Visão geral das análises de resultados dos compostos de  $CC_xT_yO$  sinterizados.



Fonte: [Autor].

Estes resultados mostraram que as propriedades dielétricas nestes compostos, estão intimamente relacionadas com características físico-químicas envolvidas dentro da fase cristalina granular de CCTO, associado com a formação de defeitos estruturais. Sendo estes possivelmente, nanobarreiras (NBLC) e domínios de contorno e de grão, que atuam como nanobarreiras capacitivas no interior e no contorno do grão, e que poderiam ser os mecanismos responsáveis pela elevada  $\kappa$  nos compostos com maior teor SQ de fase CCTO. A possível formação destas barreiras de potencial nos contornos e nos domínios internos do grão estaria relacionada à geração de vacâncias de Cu e/ou oxigênio a causa das variações estequiométricas desenvolvidas, juntamente associadas com a atmosfera de tratamento térmica utilizada e à influência das etapas do processamento e síntese do material, dentre

outros parâmetros. Embora outros ensaios e caracterizações fosse necessários para o mecanismo detalhado, a fase intergranular CuO e TiO<sub>2</sub> contida pode ser considerada como uma razão predominante para a deterioração das propriedades dielétricas.

## 5. CONCLUSÕES

Pós cerâmicos de  $CC_xT_yO$  foram produzidos pelo método coprecipitado utilizando como precursores os  $Ti(OC_4H_9)_4$ ,  $CaCO_3$  e  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ . O coprecipitado foi calcinado a  $850^\circ C$  durante 120min.

A partir dos espectros de DRX, realizados nos pós cerâmicos de  $CC_xT_yO$ , foi possível confirmar, tanto a fase primária  $CaCu_3Ti_4O_{12}$  quanto as fases secundárias  $CuO$ ,  $TiO_2$  e  $CaTiO_3$ . Quanto aos resultados dos espectros de DRX realizados nos compactos sinterizados, eles revelaram a presença destas fases em quantidades diferentes das apresentadas nos pós.

Os compostos com maior teor de fases secundárias apresentaram valores um pouco mais altos de D.R. (em torno de 90%), por outro lado, o composto  $CC_{3,0}T_{4,00}O$  apresentou o menor valor de D.R. (79,8%).

A fase eutética  $CuO-TiO_2$ , presente na microestrutura auxiliou no processo de sinterização e densificação das cerâmicas, conduzindo a crescimentos anômalos de grãos nos compostos com excesso dela. Assim mesmo, a formação de uma fase  $CuO/Cu_2O$  originada pela decomposição de fase CCTO durante o processo de sinterização nos compostos com menor quantidade de Cu e Ti, esteve associada com altos valores de  $\kappa$ . Para as cerâmicas com deficiência de  $C_x$  e  $T_y$ , a fase eutética se encontrou em menores quantidades e aleatoriamente distribuída na matriz cerâmica, sem estar segregada nos contornos dos grãos de CCTO, tendo pouca influência no tamanho de grãos, favorecendo uma estreita distribuição de tamanho de grãos com menores valores dos tamanhos médios de grão.

A melhor resposta dielétrica, enquanto aos resultados de  $\tan\delta$ , foi para os compostos  $CC_{2,9}T_{3,75}O$  e  $CC_{3,0}T_{4,00}O$  que apresentaram os menores valores de tamanho médio de grão com  $5,8 \pm 0,4 \mu m$  e  $5,2 \pm 0,2 \mu m$ , respectivamente. Por outro lado, o crescimento de grão bimodal presente nos compostos com excesso de  $C_x$  e  $T_y$  associado com presença de fase  $CuO-TiO_2$ , não foi associado com melhoras nas propriedades dielétricas das cerâmicas.

A técnica EDS permitiu confirmar a composição química de cada uma das fases presentes nas microestruturas dos compostos de  $CC_xT_yO$ . Os espectros mostraram que a fase líquida

formada durante o processo de sinterização é rica em Cu, e que a composição dos grãos de CCTO não foi relativamente alterada nestes compostos. A fase intergranular dos compostos com excesso de  $C_X$  e  $T_Y$  apresentou uma composição rica em Cu e Ti.

A dependência de  $\kappa$  e  $\tan\delta$  com relação à frequência foi analisada em termos das variações estequiométricas. A  $\kappa$  dos compostos de  $CC_XT_YO$ , medida a temperatura ambiente e para baixas frequências, registrou os valores mais altos para compostos com deficiência de  $C_X$  e  $T_Y$ . Os valores de  $\kappa$  se mantiveram entre 16.100 e 21.500, sendo que a cerâmica  $CC_{2,9}T_{3,75}O$  apresentou o valor mais elevado ( $2,1 \times 10^4$  a 1,0kHz). Estes valores foram bem maiores que àqueles obtidos para os compostos com excesso de  $C_X$  e  $T_Y$ , para os quais foram registrados valores entre 1100 ( $CC_{3,3}T_{4,75}O$ ) e 4.600 ( $CC_{3,0}T_{4,00}O$ ). Os compostos associados com teores altos de fases secundárias CuO/CuO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub> apresentaram os maiores valores de  $\tan\delta$ , isto não ocorreu com o  $CC_{2,9}T_{3,75}O$  que juntamente ao  $CC_{3,0}T_{4,00}O$ , apresentaram os menores valores de  $\tan\delta$  (0,090 e 0,096, respectivamente).

Uma deficiência de fases secundárias CuO e TiO<sub>2</sub> associadas com aumentos nas fases CCTO e CaTiO<sub>3</sub> contribuíram para uma melhor resposta dielétrica do material. Estes resultados são bastante significativos uma vez que para possíveis aplicações como capacitores cerâmicos o composto  $CC_{2,9}T_{3,75}O$  apresentou os valores com mais baixa dissipação dielétrica associados e valores colossais de  $\kappa$ .

## 6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

De acordo com outros estudos, a lavagem dos coprecipitados obtidos pode influir positivamente sobre os resultados de densidade relativa dos compostos de CCTO, apresentando possíveis incrementos destes valores bem próximos da densidade teórica. Outros estudos afirmaram que a lavagem dos pós cerâmicos antes da etapa da sinterização também pode apresentar melhorias na densidade relativa final. Esta metodologia poderia ser implementada nos compostos de  $CC_xT_yO$  para avaliar a sua influência na resposta dielétrica das cerâmicas. Esses procedimentos podem influenciar positivamente os valores de  $\kappa$  e  $\tan\delta$ .

Muitos estudos fazem referência à influência das condições de sinterização sobre propriedades dielétricas, elétricas e microestruturais do CCTO. Indicando que, quanto maior for o tempo e/ou a temperatura no processo de sinterização, poderão ser obtidos valores mais elevados de  $\kappa$  e possíveis valores menores de dissipação  $\tan\delta$ . Baseado nestes fatos, propõe-se aplicar estas variáveis para os compostos de  $CC_xT_yO$  e assim obter possíveis melhoras referentes aos parâmetros estruturais, microestruturais e dielétricos aqui estudados. Isto poderia também ajudar a lançar uma luz sobre a quantidade das fases cristalinas presentes nas cerâmicas, especialmente com respeito à geração da fase CuO/Cu<sub>2</sub>O. Um estudo mais aprofundado com as diferentes condições de temperatura vs. tempo de sinterização é necessário para avaliar a presença das fases de CuO e Cu<sub>2</sub>O nos compostos de CCTO não-estequiométrico.

A resposta dielétrica efetiva ( $\epsilon_{eff}$ ) em cerâmicas de  $CC_xT_yO$  poderia obtida mediante o modelo *brick-layer* proposto na literatura por Sinclair *et al.* (*the one-step internal barrier layer capacitor (IBLC) model*), o qual é basicamente determinado por uma relação entre a espessura e condutividade dos domínios e contornos de grãos. Assim, a permissividade efetiva da microestrutura pode ser expressa como ( $\epsilon_{eff} \approx \epsilon_{GB} \times A/t$ ), onde  $A$  é o tamanho médio de grão dos grãos semicondutores e  $t$  a espessura média dos contornos de grão, e onde  $\epsilon_{GB}$  é a permissividade do contorno de grão. Estas medições são realizadas em escala nanométrica mediante microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução *HR-MET*, conforme foi proposto por Marchin e colaboradores. Com base nisto, propõe-se fazer uso deste modelo e técnica para a obtenção e a análise da  $\epsilon_{eff}$  nestas cerâmicas.

Também é necessário um estudo detalhado com microscopia eletrônica de transmissão ou outro método de caracterização quantitativa, para uma melhor investigação da região de contorno de grão e defeitos formados no grão, especialmente para quantificar a densidade e a química dos defeitos estruturais dentro dos grãos de  $CC_xT_yO$ , na forma de nanobarreiras.



## 7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] 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.
- [2] B. Jaffe, J. W. R. Cook, and H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics*. New York: Academic Press, 1971.
- [3] D. Chakravarty, P. Singh, S. Singh, D. Kumar, and O. Parkash, "Electrical conduction behavior of high dielectric constant perovskite oxide  $\text{La}_x\text{Ca}_{1-3x/2}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ," *J. Alloys Compd.*, vol. 438, no. 1–2, pp. 253–257, 2007.
- [4] A. P. Ramirez, M. A. Subramanian, M. Gardel, G. Blumberg, D. Li, T. Vogt, and S. M. Shapiro, "Giant dielectric constant response in a copper-titanate," *Solid State Commun.*, vol. 115, no. 5, pp. 217–220, 2000.
- [5] 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.
- [6] A. Deschanvres, B. Ravenau, and F. Tollemer, "Remplacement de metal bivalent par le cuivre dans les titanates de type perovskite," *Bull. Chim. Soc. Fr.*, vol. 11, pp. 4077–4078, 1967.
- [7] T. B. Adams, D. C. Sinclair, and 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.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] 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.

- [13] A. R. West, T. B. Adams, F. D. Morrison, and D. C. Sinclair, "Novel high capacitance materials: BaTiO<sub>3</sub>:La and CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 24, no. 6, pp. 1439–1448, 2004.
- [14] G. Chiodelli, V. Massarotti, D. Capsoni, M. Bini, C. B. Azzoni, M. C. Mozzati, and P. Lupotto, "Electric and dielectric properties of pure and doped CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> perovskite materials," *Solid State Commun.*, vol. 132, no. 3–4, pp. 241–246, 2004.
- [15] R. M. Hazen, "Perovskitas," *Investig. Cienc.*, vol. 143, 1988.
- [16] R. H. Mitchell, *Perovskites: Modern and ancient*. Thunder Bay, Canada: Almaz Press, 2002.
- [17] William Brant, "The first perovskite – Calcium Titanate," *January 22, 2014*. [Online]. Available: <http://www.iycr2014.org/learn/crystallography365/articles/20140122>.
- [18] F. Andorka, "Perovskite: Next big thing in thin-film solar cells?," *Solar power world*, Cleveland, p. 2, 2014.
- [19] L. Singh, U. S. Rai, K. D. Mandal, and N. B. Singh, "Progress in the growth of CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> and related functional dielectric perovskites," *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.*, vol. 60, no. 2, pp. 15–62, 2014.
- [20] C. E. Alarcón, "Síntesis y caracterización estructural, eléctrica y magnética de la perovskita compleja Sr<sub>2</sub>TiMoO<sub>6</sub> utilizando el método de reacción de estado sólido," Universidad Nacional de Colombia, 2011.
- [21] C. J. Howard and H. T. Stokes, "Group-theoretical analysis of octahedral tilting in perovskites," *Acta Crystallogr. Sect. B*, vol. 54, pp. 782–789, 1998.
- [22] P. Garcia-Fernandez, J. a. Aramburu, M. T. Barriuso, and M. Moreno, "Key role of covalent bonding in octahedral tilting in perovskites," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 1, no. 3, pp. 647–651, 2010.
- [23] J. M. Albella and J. M. Martínez Duart, *Física de dieléctricos: Aplicación a los materiales y dispositivos electroópticos*. Barcelona: Ed. B, 1984.
- [24] 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.
- [25] P. Barber, S. Balasubramanian, Y. Anguchamy, S. Gong, A. Wibowo, H. Gao, H. J. Ploehn, and H. C. Zur Loye, *Polymer composite and nanocomposite dielectric materials for pulse power energy storage*, vol. 2, no. 4. 2009.
- [26] R. Naves dos Reis, "Síntese cerâmica ferroelétrica de PMN e PMN-PT livres de fase Pirocloro" Universidade Estadual Paulista, Campus de Ilha Solteira, 2005.
- [27] Agilent Technologies, "Solutions for measuring permittivity and permeability with LCR meters and impedance analyzers," 5980-2862EN, 2014.

- [28] 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.
- [29] C. J. Frosch, “Improved silicon carbide varistors,” *Bell Lab. Rec.*, vol. 32, no. 10, pp. 336–340, 1954.
- [30] H. F. Diemel, “Silicon carbide varistors: Properties and construction,” *Bell Lab. Rec.*, vol. 34, pp. 407–11, 1956.
- [31] H. de O. Rodrigues, “Estudo das propriedades estruturais e elétricas da matriz cerâmica  $\text{BiFeO}_3$  (BFO) com aditivos  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  e  $\text{PbO}$  para aplicação em dispositivos eletrônicos,” Universidade Federal do Ceará, 2010.
- [32] H. Thurnauer and J. Deaderick, “Patent No. 2,429,588,” filed (1941), U.S.A, 1947.
- [33] E. Wainer and S. Salomon, “The titanium alloy manufacturing company, electrical testing laboratory, Reports N° 8 and N° 9,” 1942.
- [34] T. Ogawa and S. Waku, “On barium titanate ceramics,” *busseiron kenkyu (Japan)*, vol. 6, no. 1, pp. 1–47, 1947.
- [35] 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.
- [36] Y. Xu, *Ferroelectric materials and their applications*. North Holland, 1991.
- [37] M. Matsuoka, “Nonohmic properties of zinc oxide ceramics,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 10, no. 6, pp. 736–746, 1971.
- [38] M. F. Yan and W. W. Rhopes, “Preparation and properties of  $\text{TiO}_2$  varistors,” *Appl. Physic Lett.*, vol. 40, no. 6, pp. 536–537, 1982.
- [39] S. A. Pianaro, P. R. Bueno, P. Olivi, E. Longo, and J. A. Varela, “Effect of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  addition on the microstructure and electrical properties of the  $\text{SnO}_2\cdot\text{CoO}\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5$  varistor system,” *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 16, no. 8, pp. 634–638, 1997.
- [40] D. V. Sampaio, “Caracterização elétrica e dielétrica de cerâmicas de  $\text{BaTiO}_3$  e  $\text{Ba}_{0,77}\text{Ca}_{0,23}\text{TiO}_3$  sintetizadas pelo método sol gel proteico,” Universidade Federal De Sergipe, 2012.
- [41] W. D. Callister, *Materials science and engineering an introduction*, 8th ed. Editorial John Wiley & Sons, Inc., 2009.
- [42] 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.

- [43] 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.
- [44] 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.
- [45] P. Thomas, K. Dwarakanath, and K. B. R. Varma, "Effect of calcium stoichiometry on the dielectric response of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 32, no. 8, pp. 1681–1690, 2012.
- [46] 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.
- [47] 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.
- [48] 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.
- [49] M. A. De la Rubia, P. Leret, J. De Frutos, and J. F. Fernández, "Effect of the synthesis route on the microstructure and the dielectric behavior of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 95, no. 6, pp. 1866–1870, 2012.
- [50] J. Liu, R. W. Smith, and W. N. Mei, "Synthesis of the giant dielectric constant material  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  by wet-chemistry methods," *Chem. Mater.*, vol. 19, no. 24, pp. 6020–6024, 2007.
- [51] 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.
- [52] 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.
- [53] W. Li and R. W. Schwartz, "Maxwell-Wagner relaxations and their contributions to the high permittivity of calcium copper titanate ceramics," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 75, no. 012104, 2007.
- [54] 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  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics," *Mater. Res. Bull.*, vol. 66, pp. 254–261, 2015.
- [55] 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.

- [56] R. Schmidt, S. Pandey, P. Fiorenza, and D. C. Sinclair, "Non-stoichiometry in 'CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>' (CCTO) ceramics," *RSC Adv.*, vol. 3, no. 34, p. 14580, 2013.
- [57] C. K. Yeoh, M. F. Ahmad, and Z. A. Ahmad, "Effects of Cu and Ti excess on the dielectric properties of CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> prepared using a wet chemical method," *J. Alloys Compd.*, vol. 443, no. 1–2, pp. 155–160, 2007.
- [58] T. B. Adams, D. C. Sinclair, and A. R. West, "Decomposition reactions in CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 89, no. 9, pp. 2833–2838, 2006.
- [59] J. Li, K. Cho, N. Wu, and A. Ignatiev, "Correlation between dielectric properties and sintering temperatures of polycrystalline CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>," *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, vol. 11, no. 3, pp. 534–541, 2004.
- [60] I.-D. Kim, A. Rothschild, T. Hyodo, and H. L. Tuller, "Microsphere templating as means of enhancing surface activity and gas sensitivity of CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> films," *Nano Lett.*, vol. 6, no. 2, pp. 193–198, 2006.
- [61] M. A. Ramirez, P. R. Bueno, J. A. Varela, and E. Longo, "Non-Ohmic and dielectric properties of a Ca<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> polycrystalline system," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, no. 212102, 2006.
- [62] R. Parra, E. Joanni, J. W. M. Espinosa, R. Tararam, M. Cilense, P. R. Bueno, J. A. Varela, and E. Longo, "Photoluminescent CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> -based thin films synthesized by a Sol–Gel method," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 91, no. 12, pp. 4162–4164, 2008.
- [63] Y. S. Shen, B. S. Chiou, and C. C. Ho, "Effects of annealing temperature on the resistance switching behavior of CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>," *Thin Solid Films*, vol. 517, pp. 1209–1213, 2008.
- [64] P. R. Bueno, R. Tararan, R. Parra, E. Joanni, M. a Ramírez, W. C. Ribeiro, E. Longo, and J. a Varela, "A polaronic stacking fault defect model for CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> 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.
- [65] J. Liu, C. Duan, W. N. Mei, R. W. Smith, and J. R. Hardy, "Dielectric properties and Maxwell–Wagner relaxation of compounds ACu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> (A = Ca, Bi<sub>2/3</sub>, Y<sub>2/3</sub>, La<sub>2/3</sub>)," *J. Appl. Phys.*, vol. 98, no. 93703–1–93703–5, 2005.
- [66] J.-C. M'Peko, "Alcance y posibilidades de la espectroscopia dieléctrica em el estudio y caracterização de materiales ferroelétricos," Universidad de la Habana, Cuba, 1998.
- [67] S.-Y. Chung, "Lattice distortion and polarization switching in calcium copper titanate," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 87, no. 052901, 2005.
- [68] S. F. Shao, J. L. Zhang, P. Zheng, and C. L. Wang, "Effect of Cu-stoichiometry on the dielectric and electric properties in CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> ceramics," *Solid State Commun.*, vol. 142, no. 5, pp. 281–286, 2007.

- [69] 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.
- [70] Y. Zhu, J. C. Zheng, L. Wu, A. I. Frenkel, J. Hanson, P. Northrup, and W. Ku, "Nanoscale disorder in  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ : a new route to the enhanced dielectric response," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 99, no. 037602–1–037602–4, 2007.
- [71] C. H. Kim, Y. H. Jang, S. J. Seo, C. H. Song, J. Y. Son, Y. S. Yang, and J. H. Cho, "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.
- [72] 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.
- [73] 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.
- [74] 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.
- [75] 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.
- [76] 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.
- [77] 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.
- [78] 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.
- [79] 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.
- [80] 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. 611–2614, 2005.

- [81] 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.
- [82] F. H. Lu, F. X. Fang, and Y. S. Chen, "Eutectic reaction between copper oxide and titanium dioxide," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 21, no. 8, pp. 1093–1099, 2001.
- [83] 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 CuO-TiO<sub>2</sub> pseudobinary system," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 32, pp. 71–76, 2012.
- [84] Z. Bin, W. Huanping, M. Hongping, X. Shiqing, L. Denghao, and Z. Guangmiao, "Mechanism of lowering the sintering temperature of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic by the addition of CuO-TiO<sub>2</sub> (I)," *Chinese J. Mater. Res.*, vol. 25, no. 5, pp. 534–540, 2009.
- [85] L. Yuchang and H. Xiaowei, "Liquid-phase-sintering of alumina ceramics and sintering kinetic analysis," *J. Chinese Ceram. Soc.*, vol. 06, 2006.
- [86] Q.-L. Zhang, H. Yang, J.-L. Zou, and H. Sun, "Sintering and dielectric properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics doped by TiO<sub>2</sub> and CuO," *J. Electroceramics*, vol. 18, no. 3, pp. 225–229, 2007.
- [87] K. S. Weil, J. Y. Kim, J. S. Hardy, and J. T. Darsell, "The effect of TiO<sub>2</sub> on the wetting behavior of silver-copper oxide braze filler metals," *Scr. Mater.*, vol. 54, no. 6, pp. 1071–1075, 2006.
- [88] D.-W. Kim, T.-G. Kim, and K. S. Hong, "Low-firing of CuO-doped anatase," *Mater. Res. Bull.*, vol. 34, no. 5, pp. 771–781, 1999.
- [89] 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 CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> in the defect structure of SrCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>," *Chem. Mater.*, vol. 16, no. 25, pp. 5223–5225, 2004.
- [90] S. Kwon, C. C. Huang, M. a. Subramanian, and D. P. Cann, "Effects of cation stoichiometry on the dielectric properties of CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>," *J. Alloys Compd.*, vol. 473, pp. 433–436, 2009.
- [91] T. Li, K. Fang, J. Hao, Y. Xue, and Z. Chen, "The effect of Ca-rich on the electric properties of Ca<sub>1+x</sub>Cu<sub>3-x</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> polycrystalline system," *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 176, no. 2, pp. 171–176, 2011.
- [92] L. H. Oliveira, E. C. Paris, W. Avansi, M. A. Ramirez, V. R. Mastelaro, E. Longo, and J. A. Varela, "Correlation between photoluminescence and structural defects in Ca<sub>1+x</sub>Cu<sub>3-x</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> systems," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 96, no. 1, pp. 209–217, 2013.
- [93] 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 CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> ceramics," *Adv. Mater. Res.*, vol. 1087, no. January 2015, pp. 50–54, 2015.

- [94] Y. H. Lin, J. Cai, M. Li, C. W. Nan, and J. He, "High dielectric and nonlinear electrical behaviors in TiO<sub>2</sub>-rich CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> ceramics," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, no. 17, pp. 172902–1–3, 2006.
- [95] J. J. Romero, P. Leret, F. Rubio-Marcos, a. Quesada, and J. F. Fernández, "Evolution of the intergranular phase during sintering of CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> ceramics," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 30, no. 3, pp. 737–742, 2010.
- [96] S. F. Shao, J. L. Zhang, P. Zheng, W. L. Zhong, and C. L. Wang, "Microstructure and electrical properties of CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> ceramics," *J. Appl. Phys.*, vol. 99, no. 084106, 2006.
- [97] C.-M. Wang, K.-S. Kaob, S.-Y. Linc, Y.-C. Chenc, and S.-C. Weng, "Processing and properties of CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> ceramics," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 69, no. 2–3, pp. 608–610, 2008.
- [98] S. Sen, P. Sahu, and K. Prasad, "A novel technique for the synthesis of CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> ceramics," *Mater. Sci.*, vol. 28, no. 1, pp. 1–7, 2010.
- [99] 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.
- [100] S. Jesurani, S. Kanagesan, R. Velmurugan, C. Kumar, and T. Kalaivani, "Sol-gel combustion synthesis of giant dielectric CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> nano powder," *J. Manuf. Eng.*, vol. 5, no. 2, pp. 124–128, 2010.
- [101] C. Masingboona, P. Thongbaia, S. Maensiria, T. Yamwongb, and S. Seraphinc, "Synthesis and giant dielectric behavior of CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> ceramics prepared by polymerized complex method," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 109, no. 2–3, pp. 262–270, 2008.
- [102] T. S. Neres, S. J. Matos, L. M. Jesus, R. S. Silva, J. F. Carvalho, D. R. Ardila, and L. B. Barbosa, "Síntese pelo método Pechini de nanopartículas de CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>," *Scientia Plena*, vol. 8, no. 3, pp. 8–13, 2012.
- [103] H. Yu, H. Liu, D. Luo, and M. Cao, "Microwave synthesis of high dielectric constant CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>," *J. Mater. Process. Tech.*, vol. 280, no. 1–3, pp. 145–148, 2008.
- [104] P. Thongbai, B. Putasaeng, T. Yamwong, and S. Maensiri, "Improved dielectric and non-ohmic properties of Ca<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> ceramics prepared by a polymer pyrolysis method," *J. Alloys Compd.*, vol. 509, no. 27, pp. 7416–7420, 2011.
- [105] J. Liu, Y. Sui, C. Duan, W.-N. Mei, R. W. Smith, and J. R. Hardy, "CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>: Low-temperature synthesis by pyrolysis of an organic solution," *Chem. Mater.*, vol. 18, no. 16, pp. 3878–3882, 2006.
- [106] D. Thomazini, M. V. Gelfuso, G. M. S. Volpi, and J. A. Eiras, "Conventional and microwave-a sintering of CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> ceramics obtained from coprecipitated powders," *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, vol. 9, pp. 1–9, 2014.



- [107] B. Zhu, Z. Wang, Y. Zhang, Z. Yu, J. Shi, and R. Xiong, "Low temperature fabrication of the giant dielectric material  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  by oxalate coprecipitation method," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 113, no. 2–3, pp. 746–748, 2009.
- [108] J. Lu, D. Wang, and C. Zhao, " $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics from basic co-precipitation (BCP) method: Fabrication and properties," *J. Alloys Compd.*, vol. 509, no. 6, pp. 3103–3107, 2011.
- [109] M. M. Ahmad, E. Al-Libidi, A. Al-Jaafari, S. Ghazanfar, and K. Yamada, "Mechanochemical synthesis and giant dielectric properties of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ," *Appl. Phys. A*, vol. 116, no. 3, pp. 1299–1306, 2014.
- [110] 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.
- [111] W. Wan, J. Yang, W.-X. Yuan, X. Zhao, C. Liu, and T. Qiu, "Preparation of giant dielectric  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics via the molten salt method from NaCl flux," *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, vol. 7, p. n/a–n/a, 2015.
- [112] 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.
- [113] S. P. Gaikwad, S. B. Dhesphande, Y. B. Kholam, V. Samuel, and V. Ravi, "Coprecipitation method for the preparation of nanocrystalline ferroelectric  $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ," *Mater. Lett.*, vol. 58, no. 27–28, pp. 3474–3476, 2004.
- [114] 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.
- [115] S. R. Dhage, V. Ravi, and S. K. Date, "Preparation of microwave dielectric  $\text{Sn}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}\text{TiO}_4$ ," *Bull. Mater. Sci.*, vol. 26, no. 2, pp. 215–216, 2003.
- [116] S. Chung and C. Wang, "Solution combustion synthesis of  $\text{TiO}_2$  and its use for fabrication of photoelectrode for dye-sensitized solar cell," *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 28, no. 8, pp. 713–722, 2012.
- [117] T. V Anuradha and S. Ranganathan, "Nanocrystalline  $\text{TiO}_2$  by three different synthetic approaches: A comparison," *Bull. Mater. Sci.*, vol. 30, no. 3, pp. 263–269, 2007.
- [118] Z. Tang, J. Zhang, Z. Cheng, and Z. Zhang, "Synthesis of nanosized rutile  $\text{TiO}_2$  powder at low temperature," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 77, no. October, pp. 314–317, 2002.
- [119] Y.-I. Cho, D.-S. Hwang, S.-J. Kim, K. Uematsu, S.-C. Jung, N. Makio, and K. Nogi, "Synthesis of  $\text{TiO}_2$  nano-powders from aqueous solutions with various cation and anion species," *Charact. Control Interfaces High Qual. Adv. Mater.*, vol. 146, pp. 59–66, 2005.

- [120] R. Palombari, M. Ranchella, C. Rol, and G. V. Sebastiani, "Oxidative photoelectrochemical technology with Ti/TiO<sub>2</sub> anodes," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 71, no. 3, pp. 359–368, 2002.
- [121] M. Yukio, K. Ic, and D. Iara, "Caracterização DTA/TGA e DRX passo a passo de TiO<sub>2</sub> sintetizado pelo método polioliol," in *XIII Semana da Física – UNESP/Bauru*, 2010, vol. 1, no. Ic, pp. 1–2.
- [122] M. Khachani, a. El Hamidi, M. Halim, and S. Arsalane, "Non-isothermal kinetic and thermodynamic studies of the dehydroxylation process of synthetic calcium hydroxide Ca(OH)<sub>2</sub>," *J. Mater. Environ. Sci.*, vol. 5, no. 2, pp. 615–624, 2014.
- [123] P. Thomas, K. Dwarakanath, K. B. R. Varma, and T. R. N. Kutty, "Nanoparticles of the giant dielectric material, CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> from a precursor route," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 69, no. 10, pp. 2594–2604, 2008.
- [124] 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.
- [125] S. Chaturvedi and P. N. Dave, "Review on Thermal Decomposition of Ammonium Nitrate," *J. Energ. Mater.*, vol. 31, no. 1, pp. 1–26, 2013.
- [126] P. E. Plantz, "Blue Laser Technology Applied to the Microtrac Unified Scatter Technique for Full- Range Particle Size Measurement.," *Application Note SL-AN-25 Revision A*. Microtrac, Inc. Particle Size Measuring Instrumentation, p. 8, 2007.
- [127] S. O. González, "Fabricação e caracterização de cerâmicas multifuncionais à base de CaSr<sub>x</sub>Cu<sub>3-x</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> para aplicações ópticas e eletro- eletrônicas," Universidade Estadual Paulista, 2015.
- [128] PUC-RIO-Certificação digital, "Técnicas de caracterização," N°0721249/CA.
- [129] S. Guillemet-Fritsch, T. Lebey, M. Boulos, and B. Durand, "Dielectric properties of CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> based multiphased ceramics," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 26, no. 7, pp. 1245–1257, 2006.
- [130] L. Liu, H. Fan, X. Chen, and P. Fang, "Electrical properties and microstructural characteristics of nonstoichiometric CaCu<sub>3x</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> ceramics," *J. Alloys Compd.*, vol. 469, no. 1–2, pp. 529–534, 2009.
- [131] M. N. S. Montanheiro, "Determinação da densidade de sólidos e líquidos pelo princípio de Arquimedes," *Caderno Catarinense de Ensino de Física*, vol. 7, no. 2, pp. 120–123, 1990.
- [132] D. R. Gonzáles Larrudé, "Incorporação de fósforo em nanotubos de carbono de paredes múltiplas," 2011.
- [133] T. T. Grove, M. F. Masters, and R. E. Miers, "Determining dielectric constants using a parallel plate capacitor," *Am. J. Phys.*, vol. 73, no. 1, p. 52, 2005.

- [134] D. P. Singh, A. K. Ojha, and O. N. Srivastava, "Synthesis of different  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  and  $\text{CuO}$  (nanowires, rectangles, seed-, belt-, and sheetlike) nanostructures by simple wet chemical route," *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 9, pp. 3409–3418, 2009.
- [135] Y. Cudennec and A. Lecerf, "The transformation of  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  into  $\text{CuO}$ , revisited," *Solid State Sci.*, vol. 5, no. 11–12, pp. 1471–1474, 2003.
- [136] C. Lu, L. Qi, J. Yang, D. Zhang, N. Wu, and J. Ma, "Simple template-free solution route for the controlled synthesis of  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  and  $\text{CuO}$  nanostructures," *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, no. 46, pp. 17825–17831, 2004.
- [137] C. A. Odame-Ankrah, "Studies of titanium dioxide nanoparticles and surfactants effects, singly and in combinations, on luminescence intensity of some aromatic compounds," East Tennessee State University, 2009.
- [138] Filipe Miguel Borges Amaral, "Preparação e caracterização de materiais com constante dielétrica colossal baseados em CCTO," Universidade de Aveiro, 2010.
- [139] 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.
- [140] 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.
- [141] 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. 4, 2015.
- [142] P. J. Huang, H. Chang, C. T. Yeh, and C. W. Tsai, "Phase transformation of  $\text{TiO}_2$  monitored by Thermo-Raman spectroscopy with TGA/DTA," *Thermochim. Acta*, vol. 297, no. 1–2, pp. 85–92, 1997.
- [143] M. L. Vera, M. R. Rosenberger, C. E. Schvezov, and A. E. Ares, "Fabrication of  $\text{TiO}_2$  Crystalline Coatings by Combining Ti-6Al-4V Anodic Oxidation and Heat Treatments," *Int. J. Biomater.*, vol. 395657, pp. 1–9, 2015.
- [144] 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.
- [145] B. F. Woodfield, J. L. Shapiro, R. Stevens, J. B. Goates, R. L. Putnam, and K. B. Helean, "Molar heat capacity and thermodynamic functions for  $\text{CaTiO}_3$ ," *J. Chem. Therm.*, vol. 31, pp. 1573–1583, 1999.
- [146] A. Jillavenkatesa, L.-S. H. Lum, and S. Dapkunas, "NIST Recommended practice guide: Particle size characterization," Washington, Special Publication 960-1, 2001.
- [147] S. K. Jo and Y. H. Han, "Sintering behavior and dielectric properties of polycrystalline  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 20, no. 7, pp. 680–684, 2008.

- [148] W. X. Yuan, Z. Luo, and C. Wang, "Investigation on effects of CuO secondary phase on dielectric properties of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics," *J. Alloys Compd.*, vol. 562, no. 75, pp. 1–4, 2013.
- [149] 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.
- [150] 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.*, pp. 2–6, 2015.
- [151] 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.
- [152] 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, 2013.
- [153] D. Capsoni, M. Bini, V. Massarotti, G. Chiodelli, M. C. Mozzatic, and C. B. Azzoni, "Role of doping and CuO segregation in improving the giant permittivity of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ," *J. Solid State Chem.*, vol. 177, no. 12, pp. 4494–4500, 2004.
- [154] A. Rajabtabar-Darvishi and W. Li, "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, pp. s400–s404, 2011.
- [155] B. Barbier, C. Combettes, S. Guillemet-Fritsch, T. Chartier, F. Rossignol, a. Rumeau, T. Lebey, and E. Dutarde, " $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics from co-precipitation method: Dielectric properties of pellets and thick films," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 29, no. 4, pp. 731–735, 2009.
- [156] 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.
- [157] T.-T. Fang and H.-K. Shiau, "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.
- [158] 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.
- [159] 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.

- [160] 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.
- [161] S. Patra, "Synthesis and characterization of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  and lanthanum doped  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  by auto-combustion technique," 2009.
- [162] S. Sahoo, U. Dash, S. K. S. Parashar, and S. M. Ali, "Frequency and temperature dependent electrical characteristics of  $\text{CaTiO}_3$  nano-ceramic prepared by high-energy ball milling," *J. Adv. Ceram.*, vol. 2, no. 3, pp. 291–300, 2013.
- [163] 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.
- [164] 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.
- [165] X. Ouyang, M. Habib, P. Cao, S. Wei, Z. Huang, W. Zhang, and W. Gao, "Enhanced extrinsic dielectric response of  $\text{TiO}_2$  modified  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics," *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 10, pp. 13447–13454, 2015.
- [166] J. J. Mohamed, S. D. Hutagalung, M. Fadzil, and Z. A. Ahmad, "Effect of excess  $\text{TiO}_2$  in  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  on the microstructure and dielectric properties," *J. Ceram. Process. Res.*, vol. 12, no. 5, pp. 496–499, 2011.
- [167] S. F. Shao, J. L. Zhang, P. Zheng, C. L. Wang, J. C. Li, and M. L. Zhao, "High permittivity and low dielectric loss in ceramics with the nominal compositions of  $\text{CaCu}_{3-x}\text{La}_{2x/3}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, pp. 1–3, 2007.
- [168] 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, 2008.