

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”  
Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

JOHAN ALEXANDER CORTES SUAREZ

ESTUDO DOS SISTEMAS CERÂMICOS MULTIFUNCIONAIS  $\text{CaCu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$   
( $x=0,00; 0,15; 0,30$  e  $3,00$ ) NA FORMA DE PÓS, BULKS E FILMES FINOS

Guaratinguetá

2019

JOHAN ALEXANDER CORTES SUAREZ

ESTUDO DOS SISTEMAS CERÂMICOS MULTIFUNCIONAIS  $\text{CaCu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$   
( $x=0,00; 0,15; 0,30$  e  $3,00$ ) NA FORMA DE PÓS, BULKS E FILMES FINOS

Tese apresentada como requisito para a obtenção do título de doutor em Ciência e Tecnologia de Materiais ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais (POSMAT) da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”.

Orientador: Prof. Dr. Miguel Angel Ramírez Gil

Guaratinguetá

2019

**ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE JOHAN ALEXANDER CORTES SUAREZ, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.**

Aos 29 dias do mês de março do ano de 2019, às 14:00 horas, no(a) Sala de Congregação - FEG, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. MIGUEL ANGEL RAMIREZ GIL - Orientador(a) do(a) Departamento de Materiais e Tecnologia / Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá - Unesp/Guaratinguetá, Prof. Dr. EDUARDO ANTONELLI do(a) Departamento de Ciência e Tecnologia / Universidade Federal de São Paulo, Prof. Dr. FERNANDO VERNILLI JÚNIOR do(a) Departamento de Engenharia de Materiais / EEL/USP, Prof. Dr. SEBASTIÃO RIBEIRO do(a) Departamento de Engenharia de Materiais / Escola de Engenharia de Lorena (EEL/USP), Prof. Dr. ALEXANDRE ZIRPOLI SIMÕES do(a) Departamento de Materiais e Tecnologia / Faculdade de Engenharia - UNESP - Guaratinguetá, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da TESE DE DOUTORADO de JOHAN ALEXANDER CORTES SUAREZ, intitulada **ESTUDO DA INFLUENCIA DO Sr<sup>2+</sup> NA MULTIFUNCIONALIDADE DO SISTEMA CERAMICO A BASE DE CaCu<sub>3-x</sub>Sr<sub>x</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> com x=0,00; x=0,15 ; x=0,30 E X=3,00 NA FORMA DE PÔ, BULK E FILME**. Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: Aprovado. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.

  
Prof. Dr. MIGUEL ANGEL RAMIREZ GIL

  
Prof. Dr. EDUARDO ANTONELLI

  
Prof. Dr. FERNANDO VERNILLI JÚNIOR

  
Prof. Dr. SEBASTIÃO RIBEIRO

  
Prof. Dr. ALEXANDRE ZIRPOLI SIMÕES

**Novo título sugerido pela banca:**

"Estudo dos sistemas cerâmicos multifuncionais CaCu<sub>3-x</sub>Sr<sub>x</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> (x=0,00; 0,15; 0,30 e 3,00) na forma de pós, bulks e filmes finos".

Cortés Suárez, Johan Alexander.  
Estudo dos sistemas cerâmicos multifuncionais  
 $\text{CaCu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ( $x = 0,00; 0,15; 0,30; 3,00$ ) na  
forma de pós, bulks e filmes finos/ Johan  
Alexander Cortés Suárez, 2019  
137 f. il.

Orientador: Miguel Angel Ramírez Gil

Tese (Doutorado)-Universidade Estadual  
Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2019

1. CCTO. 2. SCTO. 3. Filmes finos. 4.  
Refinamento Rietveld. 5. Sensor de gás. I.  
Universidade Estadual Paulista. Faculdade de  
Ciências. II. Título.

Dedico este trabalho à minha mãe, porque sempre tem sido a luz para permanecer acordado.

“Não sou nada, nunca serei nada, à parte disso tenho em mim todos os sonhos do mundo”

*Fernando Pessoa*

## AGRADECIMENTOS

Eu tenho muito que agradecer à vida, pois me tem presenteado de tal jeito que cada olhar ao passado me faz refletir no bom que é estar ainda acordado e cheio de sonhos realizados e por realizar.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Miguel Angel Ramírez Gil, que contribuiu, me brindou conhecimento e me permitiu contradizer, concordar e aprender em cada uma das discussões relacionadas com este e todos os trabalhos realizados juntos. Nestes quase 6 anos ele me deu a mão para eu crescer na vida pessoal e acadêmica.

À minha mãe, o grande amor da minha vida, que sempre está aí, mesmo eu sendo tão ausente sempre, ela é a que merece todo. Às minhas irmãs por ser tão diferentes e perdoar minhas ausências, e entender as minhas prioridades. Agradeço a meus sobrinhos porque são parte da minha vida e me fazem cada dia trabalhar em ser uma pessoa melhor, aquele que eles possam admirar.

Agradeço a mis amigos da Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, especialmente a meus camaradas de almoço e café (Kerolene, João Pedro, Henrique e Antonio), que ajudaram a tornar este caminho mais agradável e que serão meus colegas e amigos num futuro próximo.

Agradeço ao Domingos Hasmann Neto, e a Cidinha, que sempre foram solícitos, me ajudando com todo o que eu precisei, além disso, porque também se importaram por aprender e conhecer minha cultura o meu idioma o qual sempre será interessante para qualquer gringo. Aos demais funcionários da Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá –UNESP, que colaboraram direta ou indiretamente na realização de este trabalho

. Aos funcionários do Instituto de Química e pesquisadores do Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC), que colaboraram neste trabalho e me incentivaram com discussões e resultados obtidos e pela imensa ajuda nas medidas elétricas.

Agradeço a Sérgio Francisco dos Santos e a Telma Altomare, pelos ensinamentos e todos seus conselhos e amizade, as muitas horas de discussões da vida pessoal e profissional os quais levarei para a vida toda.

Agradeço a Ednan Joanni pela sua colaboração, disposição e entrega na elaboração dos filmes no CTI e pelas várias discussões e compartilhamento de seus conhecimentos.

Ao Dr. Welson Bassi do IEE-USP pelo suporte nas medidas elétricas dos *bulks* a altas densidades de corrente.

Ao Prof. Dr. Alexandre Zirpoli Simões do Departamento de Materiais e Tecnologia UNESP por toda sua ajuda e confiança e amizade.

A todos aqueles que me esqueço no momento, mas têm contribuído de forma direta ou indireta na realização deste trabalho e nesta nova etapa da minha vida.

A CAPES, pela bolsa.



Cortés, J. A. **ESTUDO DOS SISTEMAS CERÂMICOS MULTIFUNCIONAIS  $\text{CaCu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (x=0,00; 0,15; 0,30 e 3,00) NA FORMA DE PÓS, BULK E FILMES FINOS**. 2019. 137 f. Tese (Doutor em Ciência e Tecnologia de Materiais) – UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 2019.

## RESUMO

Os sistemas cerâmicos à base de  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (CCTO) possuem alta potencialidade pelas várias aplicações tecnológicas como: capacitores, memórias resistivas, fotoluminescência, varistores e mais recentemente em sensores de gás. Estas múltiplas aplicações fazem com que este material seja de grande interesse científico e tecnológico. Portanto, o objetivo deste trabalho foi estudar sistemas cerâmicos com fórmula estequiométrica  $\text{CaCu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  sendo  $x = 0,00; 0,15; 0,30$  e  $3,00$ ; na forma de pó e *bulk*, preparados por reação em estado sólido, assim como na forma de filmes depositados por *RF-sputtering*. A partir da difratometria de raios X e refinamento Rietveld dos pós encontrou-se que a amostra com  $x = 0,00$  apresentaram a fase CCTO, e amostras com  $x = 3,00$  a fase  $\text{Sr}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{TiO}_3$  (SCTO), cuja estrutura é ortorrômbica com grupo espacial *Ibmm* coeficiente de ajuste ( $\chi^2$ ) e fator de estrutura do refinamento Rietveld próximos aos relatados pela literatura. Os pós com  $x = 0,15$  e  $x = 0,30$  apresentaram mistura das fases CCTO, CTO e SCTO. A resposta fotoluminescente mostrou emissão na região azul para as amostras na forma de pós com  $x = 0,00$ , associada a defeitos profundos dentro do *band-gap*, a introdução de  $\text{Sr}^{2+}$  levou a emissão na região do amarelo- laranja-vermelho, produto de aumento de defeitos rasos e também levou a diminuição no tamanho de partícula, em parte responsável da diminuição na emissão no verde. Espectroscopia Raman foi usada para auxiliar na interpretação da resposta fotoluminescente. Nas cerâmicas na forma de *bulk* também foi estudada a estrutura cristalina com ajuda do refinamento Rietveld nestas houve combinações das fases CCTO e SCTO em diferentes

proporções com pequenas alterações na estequiometria. A microscopia eletrônica de varredura mostrou que a amostra com  $x = 0,15$  apresentou um significativo crescimento de grão, o qual contribuiu para a elevada constante dielétrica (327979). A diminuição da perda dielétrica obtida para amostras com  $x = 3,00$  foi produto do crescimento da resistência do contorno de grão conforme simulação de circuitos elétricos, este aumento na resistência do contorno de grão fez este sistema apresentar baixa corrente de fuga ( $81\mu\text{A}$ ) e um coeficiente de não linearidade  $\alpha=10$ . Por outro lado, os filmes finos densos mostraram permissividade dielétrica (10), equivalente as relatadas por outros autores com filmes de espessura maior e com baixas perdas dielétricas. A resposta sensora dos filmes porosos mostrou um melhor sinal para o filme preparado com o alvo de  $x = 0,15$ . Os filmes foram mais seletivos para o CO. O filme de CCTO ( $x= 0,00$ ) apresentou um comportamento tipo-n, e o de SCTO ( $x = 0,15$ ) comportamento tipo p. Os tempos de resposta e de recuperação foram próximos aos de sensores comerciais, porém, estes incrementaram com o número de ciclos realizados.

Palavras-chave: CCTO. SCTO, Filmes finos, Refinamento Rietveld, Sensor de gás

Cortés, J. A. **ESTUDO DOS SISTEMAS CERÂMICOS MULTIFUNCIONAIS  $\text{CaCu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (x=0,00; 0,15; 0,30 e 3,00) NA FORMA DE PÓS, BULKS E FILMES FINOS**, 2019. 137 f. Tese (Doutor em Ciência e Tecnologia de Materiais) – UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 2019

## **ABSTRACT**

The ceramic systems based on  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (CCTO) have high potential for various technological applications such as: capacitors, resistive memories, photoluminescence, varistors and more recently in gas sensors. These multiple applications make this material of great scientific and technological interest. Therefore, the objective of this work was to study ceramic systems with stoichiometric formula  $\text{CaCu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  where  $x = 0.00; 0.15; 0.30$  and  $3.00$ ; in the form of powder and bulk, prepared by reaction in solid state, as well as in the form of films deposited by RF-sputtering. From the X-ray diffraction powder and Rietveld refinement we found that the sample with  $x = 0.00$  presented the CCTO phase, and samples with  $x = 3.00$  the  $\text{Sr}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{TiO}_3$  (SCTO) phase, whose structure is orthorhombic with spatial group *Ibmm* adjustment coefficient ( $\chi^2$ ) and Rietveld refinement structure factor close to those reported in the literature. The powders with  $x = 0.15$  and  $x = 0.30$  showed a mixture of the CCTO, CTO and SCTO phases. The photoluminescent response showed emission in the blue region for the samples in the form of powders with  $x = 0.00$ , associated with deep defects within the band gap, the introduction of  $\text{Sr}^{2+}$  led to the emission in the region of yellow-orange-red, product of increase in shallow defects and also led to decrease in particle size, partly responsible for the decrease in emission in green. Raman spectroscopy was used to aid in the interpretation of the photoluminescent response. In the ceramics in the form of bulk also the crystal structure was studied with the help of the Rietveld refinement in these there were combinations of the

CCTO and SCTO phases in different proportions with small changes in the stoichiometry. Scanning electron microscopy showed that the sample with  $x = 0.15$  showed a significant grain growth, which contributed to the high dielectric constant (327979). The reduction of the dielectric loss obtained for samples with  $x = 3.00$  resulted from the growth of the grain boundary resistance as simulated by electric circuits, this increase in grain boundary strength caused the system to have a low leakage current ( $81\mu\text{A}$ ) and a coefficient of non-linearity  $\alpha = 10$ . On the other hand, dense thin films showed dielectric permittiveness (10), equivalent to those reported by other authors with films of higher thickness and with low dielectric losses. The response of the porous films showed a better signal for the film prepared with the target of  $x = 0.15$ . The films were more selective for the CO. The CCTO film ( $x = 0.00$ ) presented a n-type behavior, and that of SCTO ( $x = 0.15$ ) p-type behavior. Response and recovery times were close to those of commercial sensors, however, these increased with the number of cycles performed

Keywords: CCTO, SCTO, thin films, Rietveld Refinement, Gas sense.

## Lista de Figuras

- Figura 1.** Processo de excitação e decaimento na fotoluminescência para um material hipotético, indicando processo de excitação (amarelo), decaimento não-radiativo (verde e vermelho) e decaimento radiativo (azul). ..... 6
- Figura 2.** Representação esquemática dos modelos propostos para o fenômeno de fotoluminescência. .... 8
- Figura 3.** Deslocamento de uma nuvem de elétrons com relação ao núcleo, quando aplicado um campo elétrico (Polarização eletrônica). ..... 9
- Figura 4.** Polarização orientacional (a) sem a presença do campo elétrico, (b) posição instável unicamente quando não há dipolo permanente e (c) orientação na direção do campo. .... 10
- Figura 5.** Cadeia de átomos A com massa  $M_A$  e átomos X com massa  $M_X$  localizados todos com igual espaçamento na direção x (a) sem a aplicação de campo elétrico, (b) em presença de campo elétrico onde a nuvem de elétrons é deslocada para a esquerda, e (c) com a nuvem de elétrons deslocando-se quando um campo elétrico é aplicado, com íons positivos movimentados para a direita e íons com carga negativa para esquerda, resultando em uma polarização iônica. .... 11
- Figura 6.** Dupla barreira de potencial mostrando a polarização por salto, o poço de potencial também é indicado com uma linha tracejada diferentes energias a serem alcançadas na polarização. .... 12
- Figura 7.** Variação de diferentes tipos de polarização em função da frequência. .... 13
- Figura 8.** Esquema do funcionamento de um varistor. O circuito superior mostra um circuito onde não há surto de tensão, neste a resistência do varistor é elevada. No circuito inferior se apresenta um esquema onde ocorre surto de tensão, neste a resistência do dispositivo protetor se aproxima a zero com a finalidade de toda a corrente passe pelo varistor e não pelo dispositivo a ser protegido. .... 14
- Figura 9.** Curva típica E vs J para um material que apresenta resposta não-ôhmica mostrando as regiões (I), (II) e (III). .... 16
- Figura 10.** Circuito equivalente associado ao gráfico de Nyquist obtido a partir da técnica de espectroscopia de impedância. Onde R e C são a resistência e capacitância do bulk (b), (j) do contorno de grão e (e) do eletrodo. .... 18
- Figura 11.** Esquema mostrando a interação da superfície da partícula com o gás a ser detectado, a influência na altura da barreira e a resposta sensora para semicondutores do tipo-n (vermelho) e do tipo-p (Verde), sendo (a) medida em ar (b) detecção de CO e (c) detecção de  $O_2$ . .... 22

<b>Figura 12.</b> Estrutura cristalina do $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ com identificação dos respectivos poliedros de coordenação: dodecaedros de cálcio (azul), octaedros de titânio (vermelho) e quadrados planares de cobre (amarelo). .....	23
<b>Figura 13.</b> Esquema do modelo de Camada Capacitiva de Barreira Interna (Internal Barrier Layer Capacitor-IBLC).....	24
<b>Figura 14.</b> Dupla barreira de Schottky proposta para o CCTO. ....	25
<b>Figura 15.</b> Estudo bibliométrico sobre o CCTO indicando (a) publicações por ano (b) publicações por país, (c) e (d) percentual de artigos de CCTO preparado na forma de pós, bulks e filmes .....	27
<b>Figura 16.</b> Estrutura cristalina de $\text{Sr}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{TiO}_3$ com identificação dos respectivos poliedros de coordenação: hexaedros de estrôncio (Verde); octaedros de titânio (Vermelho). .....	28
<b>Figura 17.</b> Estudo bibliométrico sobre os sistemas perovskita com $\text{Sr}^{2+}$ e $\text{Ca}^{2+}$ ocupando o mesmo sitio atômico, indicando (a) publicações por ano (b) publicações por país, (c) e (d) artigos envolvendo estes materiais preparados na forma de pós, bulks e filmes.....	29
<b>Figura 18.</b> Fluxograma descrevendo as etapas do processamento envolvendo a síntese por reação em estado sólido, assim como as respetivas caracterizações realizadas nos pós e nas cerâmicas na forma de bulks. ....	48
<b>Figura 19.</b> Partes do molde usado para a fabricação dos alvos e suas respectivas medidas ...	49
<b>Figura 20.</b> RF-sputtering utilizado para a deposição dos filmes finos .....	51
<b>Figura 21.</b> Configurações dos eletrodos nos filmes para realização das medidas elétricas (a) Filmes densos, com eletrodos inferior e superior de Pt (b) Filmes porosos, ilustrando trilhas de Pt.....	52
<b>Figura 22.</b> Equipamento usado para realização de medidas sensoras e suas respectivas partes. ....	53
<b>Figura 23.</b> Fluxograma resumindo o procedimento na obtenção dos filmes densos e porosos de $\text{CaCu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ com $x = 0,00$ e $x = 0,15$ .....	54
<b>Figura 24.</b> Difractogramas para pós cerâmicos de $\text{CaCu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ com (a) $x = 0,00$ ; (b) $x = 0,15$ ; (c) $x = 0,30$ e (d) $x = 0,45$ . ....	56
<b>Figura 25.</b> Estrutura cristalina correspondente ao $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ identificando os poliedros de coordenação. ....	57
<b>Figura 26.</b> Estrutura cristalina correspondente ao SCTO identificando os poliedros de coordenação.....	58

<b>Figura 27.</b> Espectros Raman para pós cerâmicos de $\text{CaCu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ com (a) $x = 0,00$ ; (b) $x = 0,15$ ; (c) $x = 0,30$ e (d) $x = 3,00$ destacando os principais modos e alguns eventos relacionados ao poliedro de coordenação de $\text{TiO}_6$ .	62
<b>Figura 28.</b> Micrografias dos pós cerâmicos de $\text{CaCu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ com (a) $x = 0,00$ ; (b) $x = 0,15$ ; (c) $x = 0,30$ e (d) $x = 3,00$ .	64
<b>Figura 29.</b> Espectros fotoluminescentes para pós cerâmicos de $\text{CaCu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ com (a) $x = 0,00$ ; (b) $x = 0,15$ ; (c) $x = 0,30$ e (d) $x = 3,00$ .	66
<b>Figura 30.</b> Representação esquemática com formação de defeitos rasos e profundos com adição de $\text{Sr}^{2+}$ para o sistema $\text{CaCu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (a) $x = 0,00$ ; (b) $x = 0,15$ , (c) $x = 0,30$ e (d) $x = 3,00$ .	67
<b>Figura 31.</b> Digrama de cromaticidade indicando a percepção de cor para as amostras de $\text{CaCu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ sendo B: $x = 0,00$ ; C: $x = 0,15$ ; D: $x = 0,30$ ; E: $x = 3,00$ .	69
<b>Figura 32.</b> Difratomogramas de raios X para cerâmicas na forma de bulk para o sistema $\text{CaCu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ com (a) $x = 0,00$ ; (b) $x = 0,15$ ; (c) $x = 0,30$ e (d) $x = 3,00$ .	71
<b>Figura 33.</b> Micrografias por microscopia eletrônica de varredura das cerâmicas na forma de bulk à base de $\text{CaCu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ com (a) $x = 0,00$ ; (b) $x = 0,15$ ; (c) $x = 0,30$ e (d) $x = 3,00$ .	73
<b>Figura 34.</b> Análise de EDS sobre as amostras de $\text{CaCu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ com $x = 0,00$ e $x = 3,00$ ; indicando com vermelho grãos onde foi encontrado fase CCTO e azul indicando grãos com fase SCTO.	74
<b>Figura 35.</b> Análise de EDS das amostras de $\text{CaCu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ com $x = 0,15$ e $x = 0,30$ ; indicando com vermelho os grãos onde foi encontrado fase CCTO com alguns traços de $\text{Sr}^{2+}$ e azul indicando os grãos com a fase SCTO e amarelo grãos correspondentes à fase $\text{CuO}$ .	75
<b>Figura 36.</b> Gráficos de permissividade dielétrica em função da frequência para cerâmicas na forma de bulk do sistema à base de $\text{CaCu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ com (a) $x = 0,00$ ; (b) $x = 0,15$ ; (c) $x = 0,30$ e (d) $x = 3,00$ .	77
<b>Figura 37.</b> Gráficos de perda dielétrica em função da frequência para cerâmicas na forma de bulk do sistema à base de $\text{CaCu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ com (a) $x = 0,00$ ; (b) $x = 0,15$ ; (c) $x = 0,30$ e (d) $x = 3,00$ .	78
<b>Figura 38.</b> Capacitância em paralelo, teórica e experimental versus frequência de $\text{CaCu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ para amostras: (a) $x = 0,00$ ; (b) $x = 0,15$ ; (c) $x = 0,30$ e (d) $x = 3,00$ .	79
<b>Figura 39.</b> Resistência em paralelo para amostras de $\text{CaCu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ para : (a) $x = 0,00$ ; (b) $x = 0,15$ ; (c) $x = 0,30$ e (d) $x = 3,00$ .	81
<b>Figura 40.</b> Campo elétrico versus densidade de corrente (E-J) de $\text{CaCu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ , ( $0,00 \leq x \leq 3,00$ ) com gráficos inseridos de tensão versus corrente (V-I).	84

<b>Figura 41.</b> Resumo gráfico a partir dos resultados obtidos para cerâmicas de $\text{CaCu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ , com $x = 0,00$ $x = 0,15$ $x = 0,30$ $x = 3,00$ . .....	86
<b>Figura 42.</b> Difratomogramas obtidos para os filmes finos densos depositados por RF-sputtering para $\text{CaCu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ com (a) $x = 0,00$ (CCTO) e (b) $x = 0,15$ e, sendo D 250°C (Depositado com câmara aquecida 250°C), 250°C e 600 °C (Filmes depositados a temperatura ambiente mas tratados a 250°C e 600°C respectivamente). .....	88
<b>Figura 43.</b> Microestrutura de filmes densos para o sistema à base de $\text{CaCu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ com $x = 0,00$ tratados (a) 250 °C dentro da câmara, (b) com tratamento térmico de 250°C por 2h e (c) com tratamento térmico de 600°C. ....	90
<b>Figura 44.</b> Microestrutura de filmes densos para o sistema à base de $\text{CaCu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ com $x = 0,15$ tratados (a) a 250 °C dentro da câmara, (b) com tratamento térmico de 250°C por 2h e (c) com tratamento térmico de 600°C. ....	91
<b>Figura 45.</b> Curvas de permissividade elétrica (a-c) e perda dielétrica (b-d) para filmes finos depositados por RF-sputtering de $\text{CaCu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ com $x = 0,00$ e $x = 0,15$ respectivamente. ....	92
<b>Figura 46.</b> Difratomogramas de raios x dos filmes porosos de depositados por RF-sputtering de $\text{CaCu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ com $x = 0,00$ e $x = 0,15$ . ....	96
<b>Figura 47.</b> Microestrutura de filmes porosos para o sistema à base de $\text{CaCu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ com $x = 0,00$ e $x = 0,15$ . (a) e (c) corresponde a morfologia da superfície do filme fino correspondente a $x = 0,00$ e (b) e (d) filme fino correspondente a $x = 0,15$ .....	97
<b>Figura 48.</b> Variação da resistência dos filmes finos porosos depositados por RF-sputtering. ....	98
<b>Figura 49.</b> Gráfico de logaritmo natural da resistividade vs o inverso da temperatura para determinar energia de ativação seguindo a equação de Arrhenius, de filmes de $\text{CaCu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ com $x = 0,00$ e $x = 0,15$ . ....	100
<b>Figura 50.</b> Gráfico de sinal vs temperatura para os diferentes gases, indicando a temperatura de teste da resposta sensora, sendo (a) $x = 0,00$ e (b) $x = 0,15$ . ....	101
<b>Figura 51.</b> Resposta sensora para filmes finos porosos de $\text{CaCu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ com $x = 0,00$ e $x = 0,15$ , sendo (a) injeção de CO e (b) injeção de $\text{O}_2$ .....	102



## Lista de tabelas

<b>Tabela 1.</b> Lista de alguns estudos recentes com relação a resposta fotoluminescente para sistemas cerâmicos baseados nos sistemas CCTO e SCTO. ....	33
<b>Tabela 2.</b> Lista de alguns estudos recentes com relação a resposta dielétrica para sistemas cerâmicos baseados nos sistemas CCTO e SCTO.....	35
<b>Tabela 3.</b> Lista de alguns estudos recentes com relação a resposta não-ohmica para sistemas cerâmicos baseados nos sistemas CCTO e SCTO.....	38
<b>Tabela 4.</b> Lista de alguns estudos recentes com relação a resposta sensora para sistemas cerâmicos baseados nos sistemas CCTO e SCTO.....	40
<b>Tabela 5.</b> Parâmetros obtidos a partir do refinamento Rietveld dos pós cerâmicos de $\text{CaCu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ com $x = 0,00; 0,15; 0,30$ e $3,00$ . ....	60
<b>Tabela 6.</b> Parâmetros obtidos a partir do refinamento Rietveld das cerâmicas na forma de bulk para o sistema $\text{CaCu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ com $x = 0,00; 0,15; 0,30$ e $3,00$ . ....	72
<b>Tabela 7.</b> Tamanhos de grão e densidades obtidas pelo do método de Arquimedes para as cerâmicas na forma de bulk. ....	74
<b>Tabela 8.</b> Parâmetros obtidos a partir de simulações de Espectroscopia de Impedância (IS) de amostras de $\text{CaCu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ( $0,00 \leq x \leq 3,00$ ). ....	82
<b>Tabela 9.</b> Parâmetros obtidos a partir das medidas de impedância e curvas de J vs E.....	85
<b>Tabela 10.</b> Dados obtidos por espectroscopia de impedância para filmes finos de finos depositados por RF-sputtering de $\text{CaCu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ com $x = 0,00$ e $x = 0,15$ . ....	93
<b>Tabela 11.</b> Energia de ativação para filmes finos de $\text{CaCu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ com $x = 0,00$ e $x = 0,15$ .....	100
<b>Tabela 12.</b> Valores de tempo de resposta e tempo de recuperação para as diferentes configurações testadas na medida sensora.....	103

## Sumario

<b>1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA .....</b>	<b>1</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>5</b>
<b>2.1. Conceitos básicos.....</b>	<b>5</b>
<b>2.1.1. Fotoluminescência .....</b>	<b>5</b>
<b>2.1.2. Polarização e resposta dielétrica.....</b>	<b>9</b>
<b>2.1.3. Propriedade varistora .....</b>	<b>13</b>
<b>2.1.4. Espectroscopia de impedância e análise mediante circuitos equivalentes. ....</b>	<b>17</b>
<b>2.1.5. Resposta sensora.....</b>	<b>20</b>
<b>2.2. O <math>\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}</math> (CCTO) .....</b>	<b>22</b>
<b>2.3. O <math>\text{Sr}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{TiO}_3</math> (SCTO).....</b>	<b>27</b>
<b>2.4. Estudos envolvendo resposta fotoluminescente.....</b>	<b>30</b>
<b>2.5. Estudos envolvendo a resposta dielétrica.....</b>	<b>34</b>
<b>2.6. Estudos envolvendo a resposta não-ohmica no CCTO e SCTO .....</b>	<b>37</b>
<b>2.7. Estudos envolvendo a resposta sensora em sistemas CCTO e SCTO .....</b>	<b>39</b>
<b>3. OBJETIVOS .....</b>	<b>42</b>
<b>3.1. Objetivo principal .....</b>	<b>42</b>
<b>3.2. Objetivos específicos .....</b>	<b>42</b>
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>43</b>
<b>4.1. Cerâmicas na forma de pó.....</b>	<b>43</b>
<b>4.1.1. Síntese .....</b>	<b>43</b>
<b>4.1.2. Caracterizações .....</b>	<b>43</b>
<b>4.2. Cerâmicas na forma de <i>bulk</i>.....</b>	<b>44</b>
<b>4.2.1. Síntese.....</b>	<b>44</b>
<b>4.2.2. Caracterizações .....</b>	<b>45</b>
<b>4.3. Filmes finos obtidos pela técnica <i>RF-sputtering</i> .....</b>	<b>48</b>
<b>4.3.1. Preparação dos alvos.....</b>	<b>48</b>
<b>4.3.2. Deposição de filmes densos e porosos por <i>RF-sputtering</i>.....</b>	<b>50</b>

4.3.3. Caracterização dos filmes.....	52
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>55</b>
<b>5.1. Cerâmicas na forma de pó.....</b>	<b>55</b>
5.1.1. Difratomia de raios X.....	55
5.1.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	63
5.1.4. Espectroscopia de fotoluminescência .....	65
<b>5.2. Cerâmicas na forma de bulk .....</b>	<b>69</b>
5.2.1. Difratomia de raios X.....	70
5.2.3. Análise microestrutural .....	72
5.2.3. Análise da resposta dielétrica.....	76
5.2.4. Análise da resposta não ôhmica. ....	83
<b>5.3. Filmes Finos .....</b>	<b>87</b>
5.3.1. Filmes densos .....	87
5.3.1.1. Análise estrutural .....	87
5.3.2. Filmes porosos .....	95
5.3.2.2. Análise microestrutural .....	96
5.3.2.3. Resposta sensora.....	98
<b>6. CONCLUSÕES .....</b>	<b>103</b>
<b>7. TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>105</b>
<b>REFERENCIAS .....</b>	<b>106</b>

## 1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

O  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (CCTO) é um material cerâmico que apresenta estrutura cristalina do tipo perovskita pseudo-cúbica, o qual tem despertado o interesse da comunidade científica desde os estudos realizados por Subramanian, (SUBRAMANIAN et al., 2000), que relataram um valor de permissividade elétrica gigante ( $\epsilon \approx 10000$ ), mantida constante em um amplo intervalo de temperaturas (100 a 600 K) e frequências (poucos Hz até aproximadamente 15 MHz). Existem estudos na literatura mostrando a resposta dielétrica (WANG et al., 2014; WU et al., 2004) não ôhmica (HUANG et al., 2013a; LIU et al., 2012), sensora (PARRA et al., 2010; PONCE et al., 2015; WANG et al., 2014), fotoluminescente (MOURA et al., 2013a; SEQUINEL et al., 2014) e memórias resistivas (PANDA; TSENG, 2014; ROCHA et al., 2018), entre outras, do CCTO, tornando o material multifuncional.

As pesquisas realizadas com CCTO têm sido desenvolvidas com o material na forma de pó (WANG; ZHANG; ZHOU, 2014), *bulk* (WANG et al., 2014) e filmes (PONCE et al., 2015), usando diferentes métodos de síntese (BENDER; PAN, 2005a; SINGH et al., 2014; WANG et al., 2014; WANG; ZHANG; ZHOU, 2014; ZHAO et al., 2013). No entanto, apesar do material apresentar multifuncionalidade ainda não é comercial, pois algumas de suas características devem ser aprimoradas, principalmente sua elevada perda dielétrica (SUBRAMANIAN et al., 2000) e sua elevada corrente de fuga (MU et al., 2009).

Diferentes autores explicam a resposta dielétrica do CCTO mediante diferentes mecanismos de polarização sendo estes extrínsecos ou intrínsecos. (SINCLAIR et al., 2002) propuseram que a elevada resposta dielétrica do CCTO é produto da presença de grãos semicondutores e contornos de grão isolantes, ao que nomeou-se de Camada Capacitiva de Barreira Interna (*Internal Barrier Layer Capaciter -IBLC*). (BUENO et al., 2009) sugeriram que

barreiras internas de ordem nanométrica aumentam proporcionalmente com os defeitos polarônicos associados a falhas de empilhamento, gerando um incremento na permissividade elétrica do material. Este mecanismo foi chamado de Camada Capacitiva de Nanobarreiras (*Nano Barrier Layer Capaciter -NBLC*), e possui relação com o aumento do tamanho de grão. No tocante a resposta não ôhmica, os modelos existentes estão associados com a formação de barreiras de potencial nos contornos de grão do tipo Schottky (TANG et al., 2017a), com caminhos de percolação, os quais estão altamente correlacionados à microestrutura, e com as características elétricas dos grãos e contornos de grão (VOJTA; WEN; CLARKE, 1996).

Por outro lado, (OLIVEIRA et al., 2016) associaram a resposta fotoluminescente no CCTO à presença de vacâncias de oxigênio e ao estresse produzido na rede cristalina gerado por torsões no poliedro de coordenação de  $\text{TiO}_6$ . (MOURA et al., 2013b) mostraram que a resposta fotoluminescente é mais significativa em composições semicristalinas, ou seja, composições cujo tratamento térmico é realizado a temperaturas menores que a temperatura de cristalização, ou seja, certo grau de desordem estrutural favorece a resposta fotoluminescente (LI; YIN; ZHANG, 2008; MOURA et al., 2013b; OLIVEIRA et al., 2012, 2013a; SEQUINEL et al., 2014).

Várias modificações do CCTO têm sido estudadas como o enriquecimento de  $\text{Ca}^{2+}$  e retirada de  $\text{Cu}^{2+}$  ( $\text{Ca}_{1+x}\text{Cu}_{3-x}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  sendo  $x = 0,00; 0,25; 0,50$  e  $1,00$ ) que gera uma considerável diminuição no tamanho do grão, produzindo uma baixa permissividade elétrica ( $\epsilon \approx 2500$ ) para frequências de 1kHz, e uma perda dielétrica de 0,25 constante para a faixa de frequência (100Hz até 10kHz), porém apresentou um aumento no campo elétrico de ruptura, e aumento do coeficiente de não linearidade (LI et al., 2011). Pode-se destacar ainda, a substituição do  $\text{Cu}^{2+}$  por  $\text{Mg}^{2+}$  no sistema estequiométrico  $\text{CaCu}_{3-x}\text{Mg}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (BOONLAKHORN; THONGBAI, 2015), em que a composição com  $x = 0,1$  teve uma

permissividade elétrica de 7900 com uma significativa redução na perda dielétrica ( $\tan \delta=0,02$ ) quando medida a uma frequência de 1kHz. Inclusive é possível encontrar a substituição de  $\text{Cu}^{2+}$  por  $\text{Sr}^{2+}$ , em que para teores inferiores a 15% de  $\text{Sr}^{2+}$  observa-se uma diminuição da perda dielétrica quando comparada ao CCTO (MU et al., 2009), porém, os autores não estudaram a substituição completa do  $\text{Cu}^{2+}$  e seu respectivo comportamento na propriedade dielétrica, assim como não foi abordada a resposta não ôhmica, fotoluminescente e sensora, o que torna esta pesquisa inovadora. fazendo este sistema promissório para aplicações ópticas.

Por outro lado, existem estudos na literatura que analisam a resposta do CCTO na forma de pó (OLIVEIRA et al., 2013a), *bulk* (JIA et al., 2014; SUN et al., 2016) e filmes, estes últimos podendo ser finos (SEQUINEL et al., 2014; SINGH; MOHAPATRA; AGRAWAL, 2009) ou espessos (SCHIPANI et al., 2014; THOMAS, 2010). Na literatura são encontrados estudos sobre filmes densos para aplicações em dielétricos e varistores (PAISLEY et al., 2008), assim como em filmes porosos aplicados em sensores (PONCE et al., 2008), os quais podem ser obtidos por métodos físicos ou químicos. Para o desenvolvimento desta pesquisa foi usado o método físico *RF sputtering* (FOSCHINI et al., 2013) para a obtenção de filmes finos, densos e porosos, com o intuito de analisar seu comportamento como varistor, dielétrico e sensor. Um material usado como sensor de gás deve apresentar alta sensibilidade e boa seletividade. Portanto, várias pesquisas têm focado na melhoria da seletividade, estabilidade do sinal e reprodutibilidade, assim como vida útil de sensores (KADHIM; HASSAN; ABDULLAH, 2015). São poucas as pesquisas com o CCTO no que se refere a filmes e sua resposta sensora. (KIM et al., 2006) combinam síntese química e física para gerar macroporos em filmes de CCTO, aumentando significativamente a seletividade do sensor. (FELIX et al., 2012) e (PARRA et al., 2010) mostraram que o CCTO apresenta um comportamento semicondutor tipo *n* com alta sensibilidade ao oxigênio.

Por outro lado, diferentes pesquisas envolvendo materiais com estrutura do tipo perovskita com  $\text{Sr}^{2+}$  na sua composição são encontradas na literatura (CHAVES et al., 1996; GRABNER, 1969; KOYAMA et al., 2009; MISHIRA et al., 2008; PFAFF, 1992; SCHWINGENSCHLÖGL; EYERT; ECKERN, 2003; SIVAKUMAR et al., 2004; ZHANG et al., 2015). No entanto, o maior número de trabalhos ainda trata da resposta multifuncional do  $\text{SrTiO}_3$ , principalmente em seu caráter ferroelétrico (MURTAZA et al., 2017; YANG et al., 2017a, 2017b), fotoluminescente (CHEN et al., 2017; CRESPILO et al., 2017) e sua resposta como sensor (GERBLINGER; MEIXNER, 1991; HU et al., 2005; MENESKLOU et al., 1999). Pesquisas envolvendo o CCTO,  $\text{Sr}^{2+}$  e  $\text{Ca}^{2+}$  em diferentes estequiometrias são escassas e direcionadas ao uso do material para aplicações em sistemas de descarga dielétrica (Lietal., 2004a, 2004b, 2007a, 2009; XIAOZHEN et al., 2016). Dessa forma, são pouco estudadas para outras aplicações, como no trabalho do (VIDYADHARAN et al., 2014, 2016a, 2017) que estudam a resposta dielétrica e fotoluminescente do sistema  $\text{Sr}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{TiO}_3$  quando dopado com algum elemento do grupo das terra raras.

Assim, este trabalho foca em diferentes frentes: a primeira, entender o comportamento elétrico, dielétrico, fotoluminescente e sensor dos sistemas cerâmicos com estequiometria  $\text{CaCu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ , quando  $x$  assume valores de 0,00, 0,15; 0,30 e 3,00, sendo os casos extremos ( $x = 0,00$  e  $x = 3,00$ ) e intermediários ( $x = 0,15$  e 0,30) fundamentais, pois pesquisas anteriores mostraram mudanças na estrutura, e presença de defeitos, os quais podem ajudar a explicar o comportamento deste material quando analisado na forma de *bulk* e filme (GONZALEZ, 2015). Estudar as mudanças estruturais a curto, médio e longo alcance dos sistemas formados, comparando os novos sistemas com o já amplamente estudado CCTO e; finalmente, contribuir para o aumento do conhecimento técnico-científico correspondente aos sistemas cerâmicos em estudo e às propriedades exploradas para os pós, *bulks* e filmes, deixando

uma janela aberta para próximos trabalhos que tenham como foco a aplicação destes em âmbito industrial.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Conceitos básicos

#### 2.1.1. Fotoluminescência

A luminescência é resultante da excitação dos elétrons ligados fracamente aos átomos de um material quando irradiados por uma onda eletromagnética. A excitação pode ser realizada com diferentes tipos de estímulos, sendo estes: reações químicas, aplicação de campos elétricos ou feixes de elétrons. Quando um material interage com a radiação eletromagnética, a velocidade com a qual a radiação passa pelo material pode ser dada pela equação 1.

$$c = \lambda \nu \quad (1)$$

Onde  $c$  é a velocidade da radiação eletromagnética (luz) no material,  $\lambda$  corresponde ao comprimento de onda e  $\nu$  é a frequência da respectiva radiação. Por outro lado, a radiação eletromagnética incidente no material em termos da energia, pode ser expressa pela equação 2.

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (2)$$

Onde  $h$  é a constante de Planck ( $h = 6.6261 \times 10^{-34}$ ),  $c$  corresponde à velocidade da luz no vácuo e  $h\nu$  é a energia do fóton. Dessa forma, a fotoluminescência é produto da excitação dos átomos por uma fonte de luz, e pode ser separada em duas categorias: fluorescência e fosforescência. No caso da fluorescência, a energia responsável pela transição eletrônica não



envolve mudança no spin eletrônico, o que faz apresentar um tempo de vida curto ( $10^{-5}$  e  $10^{-8}$  segundos), já no caso da fosforescência, existe mudança de spin eletrônico, resultando em maiores tempos de decaimento, maiores que  $10^{-4}$  segundos. (MOREIRA, 2010) menciona que a emissão não-radioativa ocorre entre estados de energia muito próximos, e são passados a partir de vibrações fônicas à rede cristalina, enquanto que as emissões radioativas ocorrem unicamente entre estados energéticos distantes, produzindo a presença de um fóton, o qual tem uma energia menor em relação ao fóton correspondente à excitação inicial. Todos estes processos são ilustrados na Figura 1.

**Figura 1.** Processo de excitação e decaimento na fotoluminescência para um material hipotético, indicando processo de excitação (amarelo), decaimento não-radiativo (verde e vermelho) e decaimento radiativo (azul).

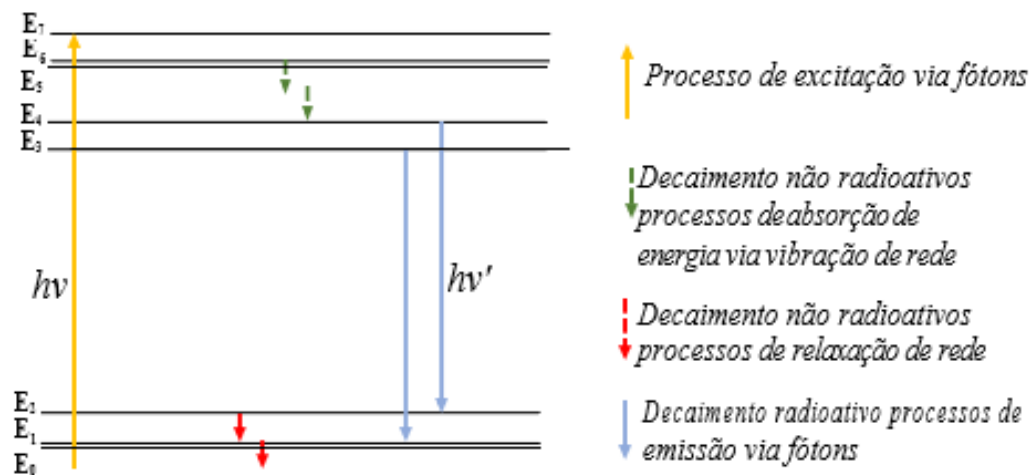


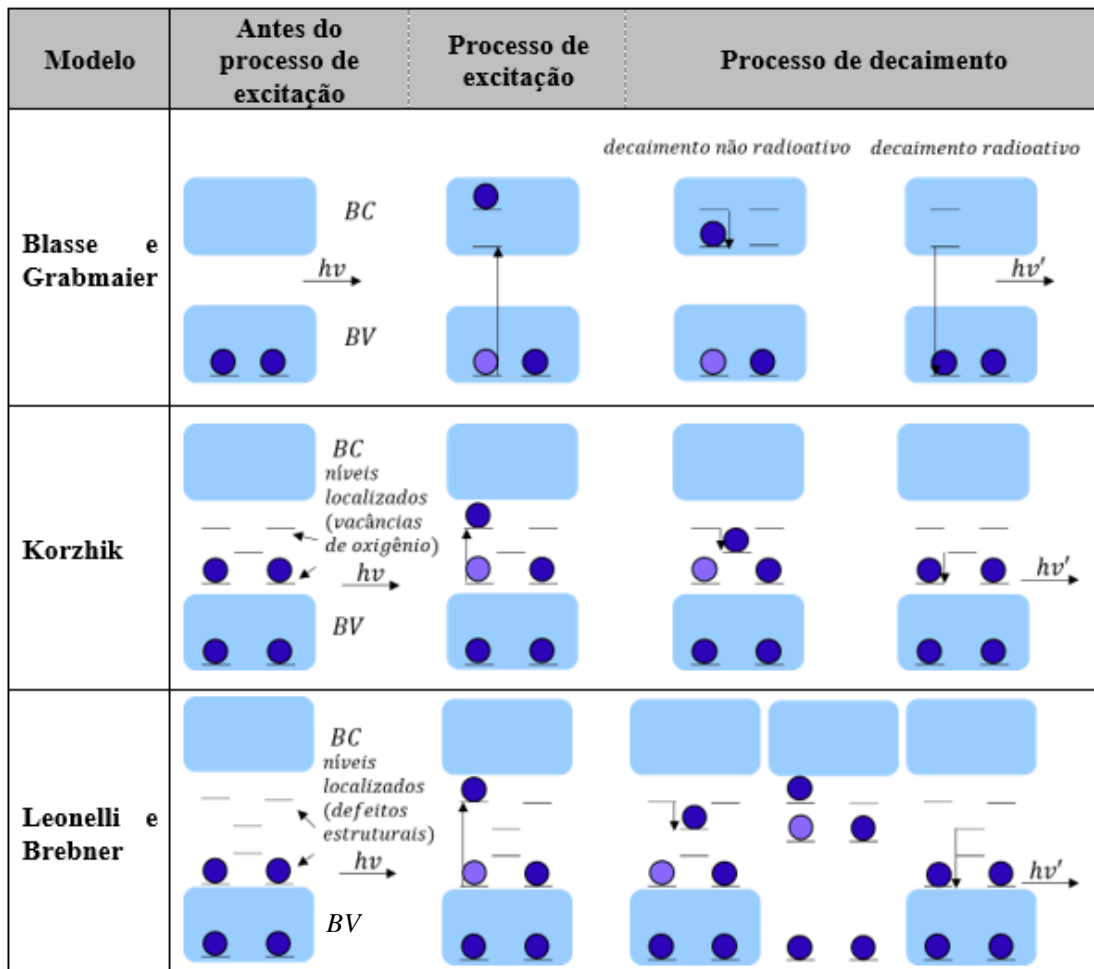
Figura elaborada pelo autor.

Diferentes modelos têm sido propostos para explicar a resposta fotoluminescente dos materiais. Blasse e Grabmaier propuseram um modelo fundamentado na transferência de elétrons da

banda de condução para a banda de valência no processo de excitação. Após excitação, tal elétron pode decair não-radioativamente para algum dos estados na banda de condução ou para a banda de valência emitindo um fóton. Korzhik propôs a existência de diferentes níveis de energia localizados nas bandas proibidas, os quais se encontram localizados entre a banda de valência e condução como esquematizado na Figura 2. Os níveis intermediários são causados pela presença de defeitos pontuais na estrutura do material, como, por exemplo, vacâncias de oxigênio monoionizadas  $V^\circ$  ou vacâncias de oxigênio duplamente ionizadas  $V^{\circ\circ}$  (OLIVEIRA et al., 2012).

Leonelli e Brebner (1986) adaptaram o modelo de Korzhik, considerando o processo de polarização eletrônica. Este modelo sugere a formação de polarons quando alguns elétrons são promovidos para a banda de condução pela absorção de fótons. Tais polarons interagem com os buracos autoarmadilhados, formando éxcitons autoarmadilhados e influenciando na fotoluminescência. Os modelos são esquematizados na Figura 2.

**Figura 2.** Representação esquemática dos modelos propostos para o fenômeno de fotoluminescência.



Adaptado de referência (OLIVEIRA et al., 2012).

Em materiais semicondutores a presença de defeitos do tipo vacâncias ou impurezas geram níveis intermediários na banda proibida (*band gap*). Este tipo de defeitos podem ter excesso de elétrons (doadores) ou deficiência de elétrons (receptores), e podem estar localizados próximo a banda de valência (defeitos rasos) ou a banda de condução (defeitos profundos) (OLIVEIRA et al., 2012).

### 2.1.2. Polarização e resposta dielétrica

Uma das características mais importantes a serem estudadas em um material dielétrico é a permissividade (permissividade relativa ou constante dielétrica). O valor da permissividade elétrica depende principalmente de um campo elétrico alternado, da frequência, da estrutura cristalina, dos defeitos, assim como da temperatura e pressão às quais a amostra (ou sistema) é submetida. Todo material é formado por átomos e moléculas que apresentam diferentes mecanismos de polarização, a saber: polarização eletrônica, atômica ou iônica, polarização de dipolos, espontânea ou por cargas espaciais na interface. Vários tipos de polarização podem ocorrer simultaneamente no material. Para um material com baixa condutividade, os mecanismos que prevalecem são os seguintes:

**Polarização eletrônica:** o campo elétrico aplicado gera a translação ou deslocamentoda nuvem de elétrons dos átomos e moléculas, como ilustrado na Figura 3. Na polarização eletrônica a nuvem de cargas do elétron se encontra distribuída de forma uniforme em uma esfera de raio  $R$  e seu centro da gravidade na ausência do campo coincide com o centro de gravidade do núcleo atômico. No entanto, a presença de um campo elétrico produz uma mudança nesse centro de gravidade, gerando um dipolo (KWAN CHI KAO, 2004).

**Figura 3.** Deslocamento de uma nuvem de elétrons com relação ao núcleo, quando aplicado um campo elétrico (Polarização eletrônica).

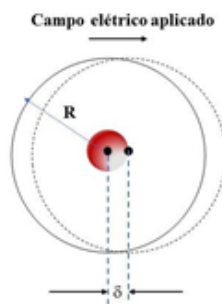
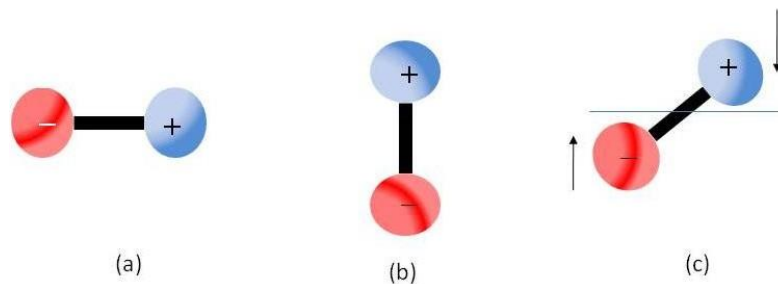


Figura adaptada (KWAN CHI KAO, 2004).

**Polarização orientacional:** Este tipo de polarização corresponde a orientação de dipolos quando aplicado um campo elétrico como evidenciado na Figura 4. Os materiais que apresentam dipolos permanentes não apresentam este tipo de polarização (KWAN CHI KAO, 2004).

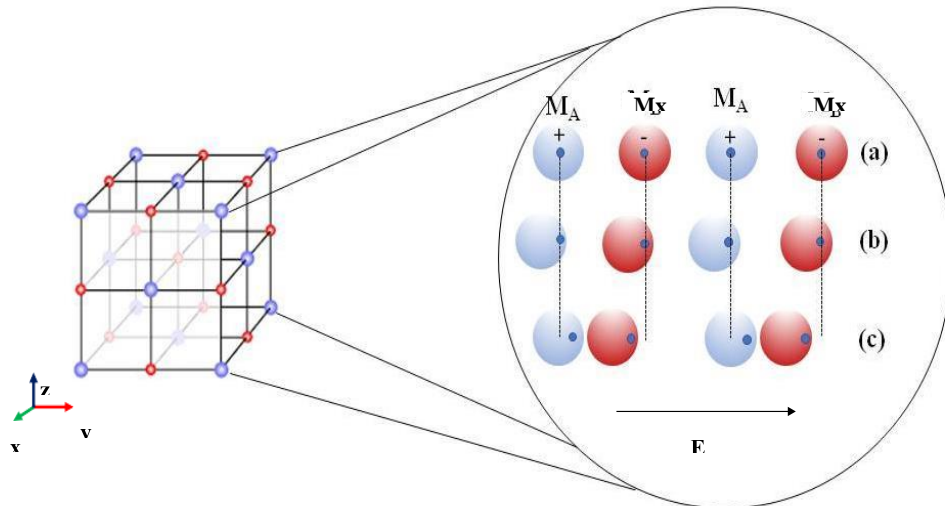
**Figura 4.** Polarização orientacional (a) sem a presença do campo elétrico, (b) posição instável unicamente quando não há dipolo permanente e (c) orientação na direção do campo.



Elaborada pelo autor.

**Polarização atômica ou iônica:** O campo elétrico aplicado sobre o material desloca relativamente os átomos e íons de uma molécula poliatômica. Neste tipo de polarização sempre ocorre troca entre os elétrons da camada mais externa. A ligação entre estes dois átomos é conhecida como ligação iônica, como exemplificado na Figura 5(a), onde em equilíbrio térmico e na ausência de um campo elétrico, todos os átomos ou íons se encontram equidistantes. Na Figura 5(b) a nuvem de elétrons se desloca para a esquerda por causa do efeito do campo elétrico. Observa-se que os íons com cargas positivas vão em sentido contrário em relação íons com carga negativa como pode ser verificado na Figura 4(c) (KWAN CHI KAO, 2004).

**Figura 5.** Cadeia de átomos A com massa  $M_A$  e átomos X com massa  $M_X$  localizados todos com igual espaçamento na direção x (a) sem a aplicação de campo elétrico, (b) em presença de campo elétrico onde a nuvem de elétrons é deslocada para a esquerda, e (c) com a nuvem de elétrons deslocando-se quando um campo elétrico é aplicado, com íons positivos movimentados para a direita e íons com carga negativa para esquerda, resultando em uma polarização iônica.



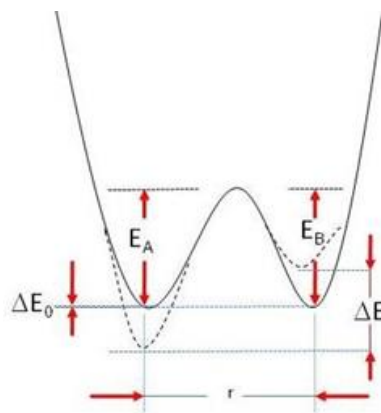
Elaborada pelo autor.

**Polarização espontânea:** Este tipo de polarização divide-se em duas categorias: a primeira é conhecida como polarização paraelétrica e inclui a polarização iônica e orientacional, em que a suscetibilidade elétrica é sempre positiva. A segunda, chamada polarização ferroelétrica, acontece unicamente em materiais que apresentam estrutura não-centrossimétrica, pois o átomo central está deslocado. Este tipo de polarização pode ocorrer no  $\text{Sr}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{TiO}_3$  e pouco provável no CCTO pela alta simetria na sua estrutura (KWAN CHI KAO, 2004).

**Polarização de cargas espaciais:** Polarização associada a cargas aprisionadas no *bulk*, nas interfaces ou cargas em movimento. Uma das formas de polarização por cargas espaciais é a polarização por saltos (*hopping polarization*), em que cargas localizadas – íons, vacâncias, elétrons e buracos - saltam de um sítio a outro na vizinhança, movimentando-se

livremente por curto tempo, tornando-se uma carga presa em estados localizados. Em cristais iônicos o movimento é mais provável entre íons e vacâncias que podem saltar ou tunelar de acordo com a altura e/ou largura da barreira de potencial (KWAN CHI KAO, 2004). Na Figura 6 é esquematizado o salto ou tunelamento de uma partícula carregada. Pode-se observar que uma partícula A, se encontra situada num poço de potencial, sendo necessária uma energia  $E_A$  para conseguir passar a outro estado de energia  $E_B$ , No entanto se  $E_A$  for muito grande,  $r$  (Largura da barreira de potencial) será menor, permitindo que a partícula em lugar de saltar passe por tunelamento.

**Figura 6.** Dupla barreira de potencial mostrando a polarização por salto, o poço de potencial também é indicado com uma linha tracejada diferentes energias a serem alcançadas na polarização.



Adaptada pelo autor (KWAN CHI KAO, 2004).

**Polarização interfacial:** As cargas espaciais são produzidas nas interfaces do material, sendo responsáveis por modificar o campo elétrico aplicado no volume (KWAN CHI KAO, 2004). Assim, cada um dos mecanismos anteriormente descritos dependerá da estrutura e grau de cristalinidade do material, assim como da frequência, conforme ilustrado na Figura 7.

**Figura 7.** Variação de diferentes tipos de polarização em função da frequência.

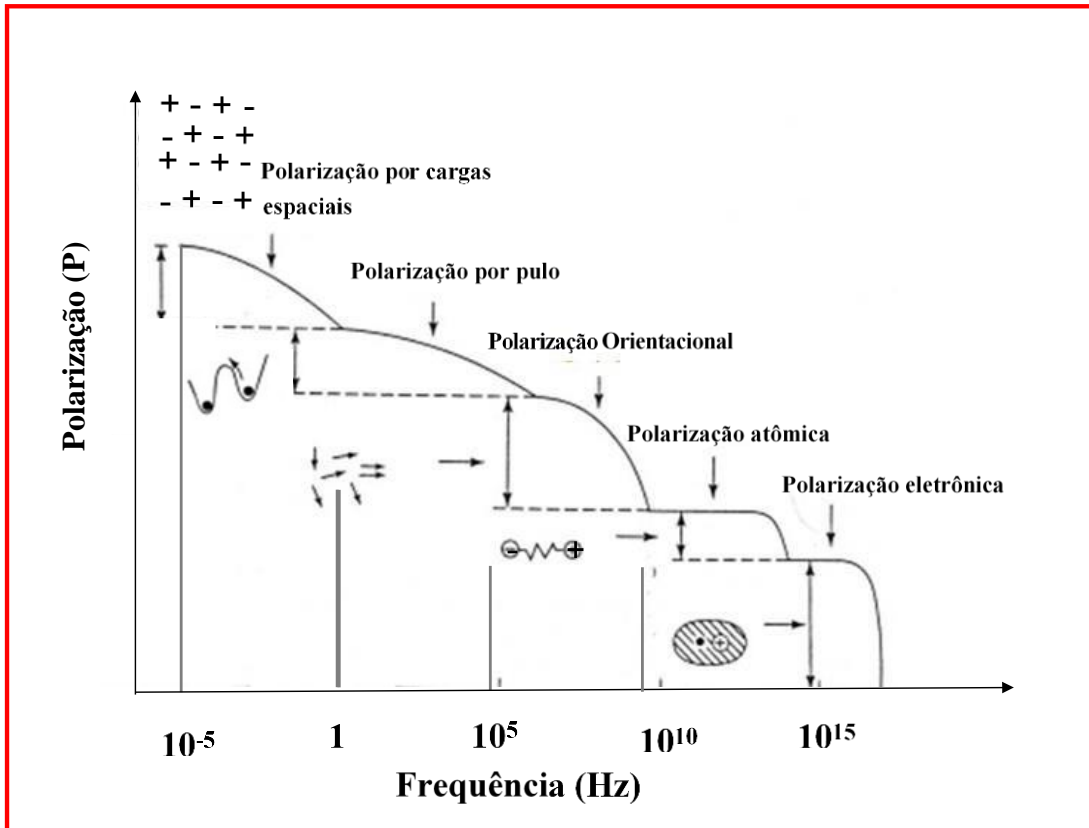


Figura adaptada (KWAN CHI KAO, 2004)

Todos os tipos de polarização podem coexistir nos sistemas tratados, embora, diferentes trabalhos apontem como predominante a polarização por saltos para o CCTO e a polarização orientacional e espontânea para o SCTO.

### 2.1.3. Propriedade varistora

Tal como a resposta dielétrica em materiais semicondutores, a resposta não ôhmica também tem sido amplamente estudada nas últimas décadas devido à necessidade de proteger



dispositivos eletrônicos de surtos de energia. Entre esses dispositivos pode-se citar: dispositivos eletroeletrônicos, eletrodomésticos, maquinarias robustas em processos industriais, grandes geradores de distribuição de energia, etc. A procura por materiais que substituam os varistores comerciais existentes (i.e. ZnO, ou mesmo os não comerciais, mas com excelentes resultados como os de SnO<sub>2</sub>) melhorando diferentes aspectos (tempo de síntese, número de reagentes, resposta, dimensões, entre outros) é o foco de diferentes pesquisadores.

O varistor (do inglês *variable resistor*) é um material cuja principal característica é a alteração da resistividade de acordo com o nível de tensão aplicada, podendo ou não obedecer à lei de Ohm. Ou seja, ele apresenta o comportamento de um resistor com elevada resistência na ausência de surtos de tensão. Na presença destes, sua resistência cai permitindo que a corrente passe pelo varistor evitando a entrada no sistema a ser protegido, semelhante ao que ocorreria com um circuito aberto, conforme esquematizado na Figura 8.

**Figura 8.** Esquema do funcionamento de um varistor. O circuito superior mostra um circuito onde não há surto de tensão, neste a resistência do varistor é elevada. No circuito inferior se apresenta um esquema onde ocorre surto de tensão, neste a resistência do dispositivo protetor se aproxima a zero com a finalidade de toda a corrente passe pelo varistor e não pelo dispositivo a ser protegido.

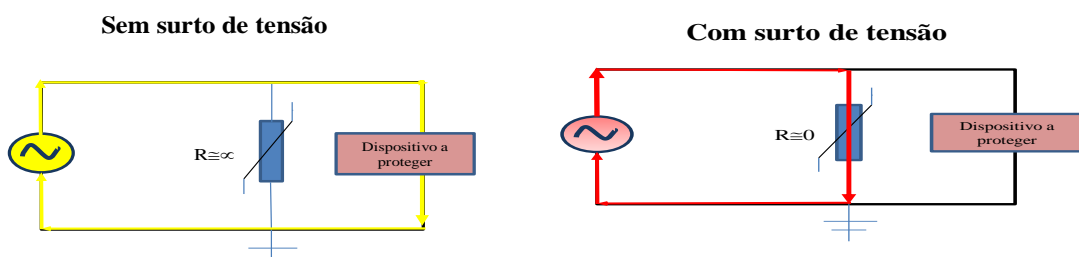


Figura elaborada pelo autor.

A expressão 3 é uma forma mais geral da lei de Ohm que relaciona a densidade de corrente e o campo elétrico aplicado para materiais não ôhmicos:

$$J = KE^\alpha \quad (3)$$

Onde  $J$  é a densidade de corrente ( $A/cm^2$ ),  $K$  é um parâmetro relacionado à condutividade e a microestrutura do material,  $E$  ( $V/cm$ ) corresponde ao campo elétrico, e  $\alpha$  é um parâmetro adimensional chamado de coeficiente de não linearidade, que quando igual a 1 é associado a um material ôhmico. Além disso,  $\alpha$  deve ser elevado ( $>20$ ), condição fundamental para ter um material com potencialidade como varistor (LERET et al., 2007).

Conforme a Figura 9, são identificadas três regiões em um gráfico de densidade de corrente em relação ao campo elétrico aplicado. A região (I) corresponde a uma região linear regida pela lei de Ohm, onde a resistência é controlada pelas características físico-químicas dos contornos de grão. A região (II) também chamada região de ruptura ou de não linearidade, onde é obtido o coeficiente de não linearidade e a região (III) ou região de pós-ruptura, importante para a análise da estabilidade dos varistores submetidos a altas correntes, pois as propriedades do material nesta região dependem da resistência dos grãos.

A partir do gráfico mostrado na Figura 9 podem ser determinados três parâmetros fundamentais que caracterizam o comportamento varistor. O primeiro deles é o coeficiente de não linearidade ( $\alpha$ ), determinado pela expressão 4, que pode ser reescrita como a equação 4:

$$\alpha = \frac{\text{Log}J_{10mA/cm^2} - \text{Log}J_{1mA/cm^2}}{\text{Log}E_{10mA/cm^2} - \text{Log}E_{1mA/cm^2}} \quad (4)$$

O campo elétrico de ruptura, definido pela equação 5, corresponde ao campo elétrico necessário para que a resistência do varistor diminua e a tensão aplicada não passe pelo dispositivo.

$$E_r = E_1 mA/cm^2 \quad (5)$$

**Figura 9.** Curva típica E vs J para um material que apresenta resposta não-ôhmica mostrando as regiões (I), (II) e (III).

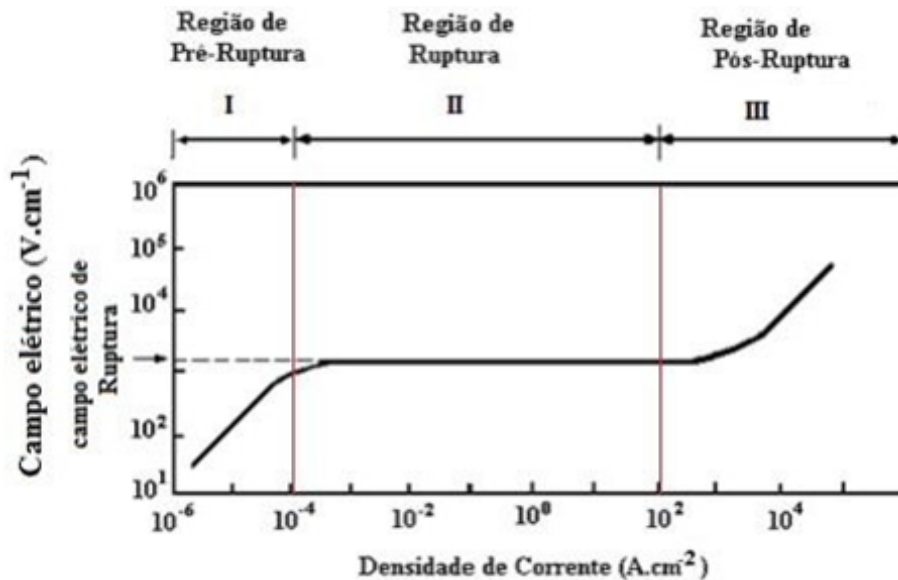


Figura adaptada (CLARKE, 1999).

A corrente de fuga ( $i_f$ ) representa a corrente que passa pelo varistor antes deste ter atingido o campo elétrico de ruptura ( $E_r$ ). Na prática, a corrente de fuga pode ser definida como a corrente relacionada a 75% do valor da corrente que origina o  $E_r$ .

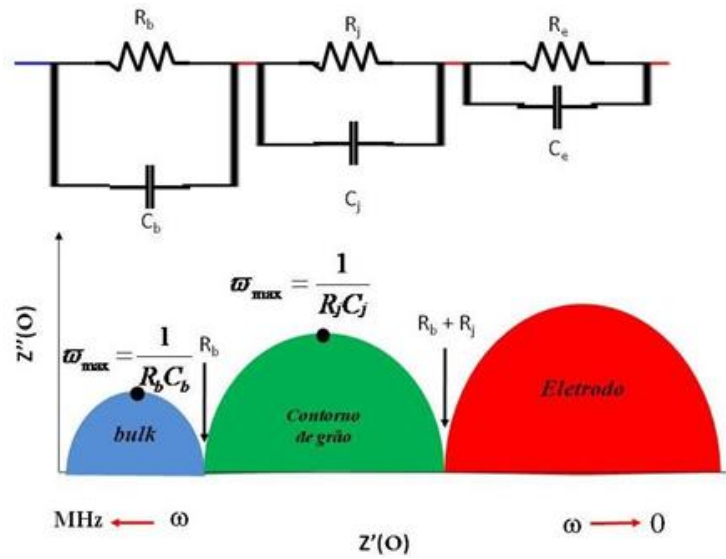
Além da corrente de fuga, do campo elétrico de ruptura e do coeficiente de não-linearidade (todos estes parâmetros determinados quando o material está sendo submetido a uma fonte de corrente contínua), existem outros parâmetros descritivos do comportamento de

um material varistor. Tais variáveis caracterizam as barreiras de potencial geradas entre os contornos de grão. Elas podem ser obtidas a partir de medidas de capacitância-tensão em função da frequência, conforme elencadas a seguir: altura ( $\varphi_b$ ) e largura ( $\omega$ ) da barreira de potencial (parâmetros que indicam a energia necessária para que uma partícula carregada passe de uma região condutora à outra através da região de depleção), número de doadores ( $N_d$ ) e densidade de estados superficiais ( $N_{IS}$ ).

#### **2.1.4. Espectroscopia de impedância e análise mediante circuitos equivalentes.**

A técnica de espectroscopia de impedância é importante para caracterização de materiais eletricamente heterógenos. Os mecanismos de condução de um material policristalino estão relacionados aos efeitos do grão, do contorno de grão e dos eletrodos. Estes efeitos podem ser esquematizados a partir de um circuito equivalente composto por resistores, indutores e capacitores, de tal forma que a simulação usando estes elementos possa ser comparada ao resultado obtido da espectroscopia de impedância, como esquematizado na Figura 10.

**Figura 10.** Circuito equivalente associado ao gráfico de Nyquist obtido a partir da técnica de espectroscopia de impedância. Onde R e C são a resistência e capacitância do bulk (b), (j) do contorno de grão e (e) do eletrodo.



Elaborada pelo autor.

Normalmente os materiais semicondutores são formados por grãos condutores e interfaces isolantes entre os grãos (contornos), produzindo uma barreira de potencial do tipo Schottky (SCHIPANI et al., 2014). A resistência assumirá valores reais devido à corrente e a tensão estarem sempre em fase. A contribuição imaginária da capacitância apresenta dependência inversa à frequência indicando o deslocamento mais efetivo de cargas, onde a tensão está atrasada 90° em relação à corrente.

Se aplicado um sinal do tipo  $V(t) = V_0 \sin(\omega t)$ , onde  $\omega$  é a frequência do sinal e é medida a corrente por  $I(t) = I_0 \sin(\omega t + \theta)$ , onde  $\theta$  é a diferença de fase entre a tensão e a corrente e aplicando a lei de Ohm para sistemas que envolvem funções complexas, pode-se usar a equação 6

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

Onde  $Z'$  é a parte real da impedância,  $Z''$  a parte imaginária, podendo ser expressa como:

$$\operatorname{Re}(Z) \equiv Z' = |Z| \cos \theta \quad (7)$$

$$\operatorname{Im}(Z) \equiv Z'' = |Z| \sin \theta \quad (8)$$

Com fase e módulo:

$$\theta = \tan^{-1} \frac{Z''}{Z'} \quad (9)$$

$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (10)$$

Desta forma, a soma de impedâncias segue a mesma regra que a soma de resistência. Onde a impedância de um circuito RC será:

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{Z_R} + \frac{1}{Z_C} \quad (11)$$

Assim:

$$Z = \frac{Z_R Z_C}{Z_R + Z_C} \quad (12)$$

$$Z = \frac{R \frac{1}{j\omega C}}{R + \frac{1}{j\omega C}} = \frac{R}{1 + j\omega RC} \frac{1 - j\omega RC}{1 - j\omega RC} = \frac{R - j\omega R^2 C}{1 + \omega^2 R^2 C^2} \quad (12)$$

Onde  $Z$  é a impedância total do circuito,  $R = R_P$  e  $C = C_P$  parâmetros obtidos a partir de um circuito em paralelo. Expressa-se, então, a equação (12) em termos das impedâncias real e imaginária, como demonstrado nas equações (13) e (14).

$$\operatorname{Re}(Z) = x = \frac{R}{1 + \omega^2 R^2 C^2} = R_s \quad (13)$$

$$\text{Im}(Z) = y = -\frac{\omega R^2 C}{1 + \omega^2 R^2 C^2} = -\frac{1}{\omega C_s} \quad (14)$$

Sendo  $R_s$  e  $C_s$  encontrados em um gráfico de Nyquist como  $R_s = Z'$  e  $C_s = -1/\omega Z''$  (YEVGEN; MACDONALD, 2012).

### 2.1.5. Resposta sensora

De acordo com a definição da ANSI (*American National Standards Institute*) um sensor é um dispositivo que responde a um estímulo gerando um sinal, o qual deve ser medido ou interpretado. O princípio de funcionamento de um sensor consiste na aquisição de sinais apropriados como resultado da submissão do dispositivo ou do material a um estímulo. A aquisição vai depender da aplicabilidade, sendo esta óptica, elétrica, mecânica, etc e o respectivo estímulo pode ser a luz, a pressão, o som, entre outros.

Um sensor de gás pode ser definido como um dispositivo que informa sobre a composição da atmosfera do ambiente após interação com espécies químicas por meio de adsorção, reação química, e/ ou transferência de carga, em que sua resistência elétrica se altera reversivelmente. Diferentes parâmetros devem ser tidos em conta para determinar eficiência da resposta sensora. São eles: sinal, sensibilidade, seletividade, tempo de resposta, recuperação e estabilidade, os quais são definidos a seguir (SAVU, 2009; SILVA, 2016):

**Sinal:** Razão entre a saída (resistência ou condutância em atmosfera de teste –  $R$ ) e a entrada (resistência ou condutância em ar –  $R_0$ ) do sensor. Quanto maior for esta razão ( $S = R/R_0$ ) melhor será o sinal obtido pelo dispositivo sensor.

**Sensibilidade:** Descreve a mudança na resposta do sensor (R) devido a uma mudança específica no estímulo  $c$  (concentração de gases). Quanto maior o valor da sensibilidade do sensor, mais significativo é a mudança na resposta do sensor.

**Seletividade:** Corresponde à capacidade do sensor discriminar um sinal específico (gás, luz, etc.) na presença de vários sinais.

**Tempo de resposta/recuperação:** Normalmente, é considerado o tempo de resposta como 90% do valor final de saída ou entrada do sensor quando o mesmo for submetido a certo estímulo. O tempo de recuperação é equivalente ao 10% do valor final da saída.

**Estabilidade:** É a capacidade do sensor de manter, durante certos períodos de tempo, o seu comportamento com relação a cada sinal detectado.

Os óxidos semicondutores cristalinos, normalmente, são conformados pela união de grãos conectados com seus vizinhos pelos contornos de grão. Na superfície dos grãos, as moléculas de oxigênio adsorvido extraem elétrons da banda de condução e retém os elétrons na superfície como íons, o que produz uma curvatura da banda. Como resultado, uma camada de depleção de elétrons é formada, o que é chamado de camada de carga espacial (DEY, 2018). Em concordância com outros autores a superfície e a interação desta com as espécies envolvidas no gás indicam o comportamento do material (PONCE et al., 2008; SCHIPANI et al., 2014). A superfície interage principalmente com os oxigênios presentes no gás, produzindo aumento, ou diminuição, da altura da barreira formada na zona de depleção dos grãos como apresentado na Figura 15.



**Figura 11.** Esquema mostrando a interação da superfície da partícula com o gás a ser detectado, a influência na altura da barreira e a resposta sensora para semicondutores do do tipo-n (vermelho) e do tipo-p (Verde), sendo (a) medida em ar (b) detecção de CO e (c) detecção de O<sub>2</sub>.

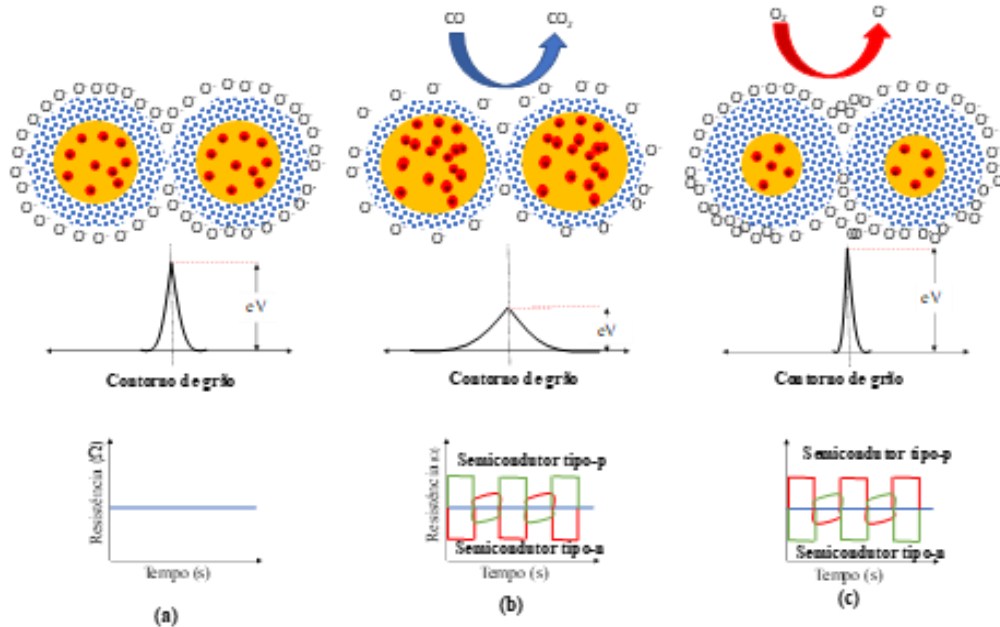
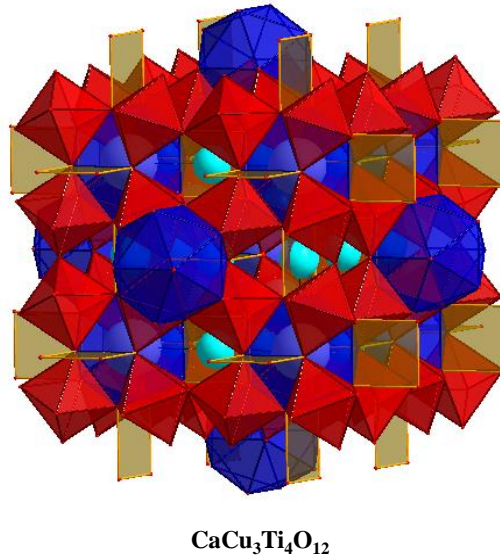


Figura adaptada da referência (SILVA, 2016).

## 2.2. O CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> (CCTO)

O CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> (CCTO) apresenta estrutura perovskita pseudo-cúbica do tipo (A'A'')BO<sub>3</sub> e formada por três tipos de poliedros de coordenação, CaO<sub>12</sub>, TiO<sub>6</sub> e CuO<sub>4</sub>, ilustrados na Figura 12, os quais são fundamentais para interpretar as diferentes propriedades.

**Figura 12.** Estrutura cristalina do  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  com identificação dos respectivos poliedros de coordenação: dodecaedros de cálcio (azul), octaedros de titânio (vermelho) e quadrados planares de cobre (amarelo).

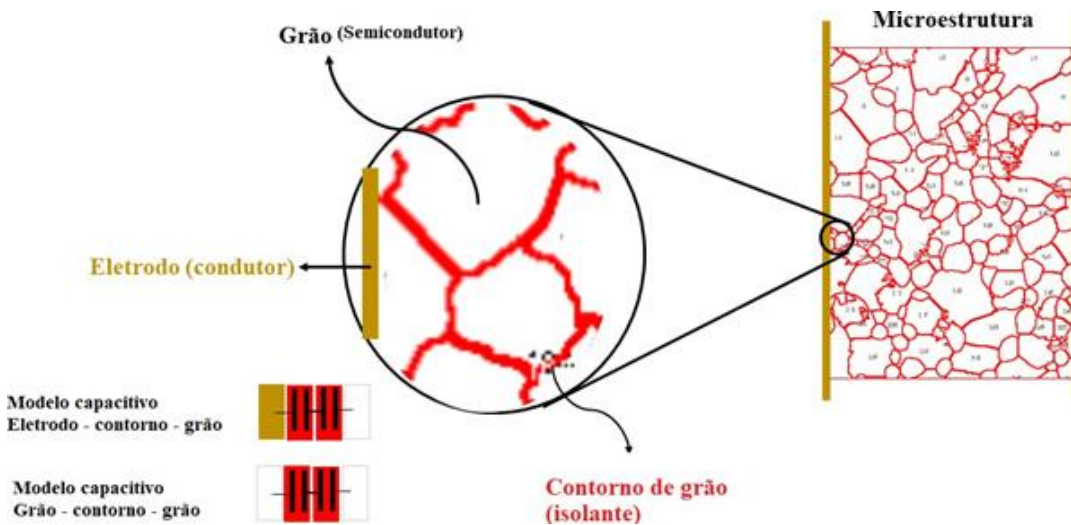


Elaborada pelo autor.

O CCTO é um material que tornou-se de interesse científico e tecnológico após a observação da sua permissividade elétrica gigante, da ordem de  $10^4$ , em ampla faixa de frequência ( $10^3$ - $10^6$  Hz) e temperatura (100-600 K) por (SUBRAMANIAN et al., 2000). O CCTO também apresenta comportamento não-ohmico com coeficiente de não linearidade de 912 quando medido no intervalo de corrente de 5 e 100 mA conforme relatado por (CHUNG; KIM; KANG, 2004). No entanto, de acordo com o relatado por outros autores, esta faixa não é a adequada para determinar o coeficiente de não linearidade, já que corresponde a região II onde o sistema é completamente condutivo. Diversos outros autores já relataram que a região mais adequada para determinar este parâmetro é entre 1 mA e 10 mA, porém outros intervalos podem ser usados para determinar estes parâmetros, especificamente para varistores de baixa tensão (CHUNG; KIM; KANG, 2004; CLARKE, 1999).

(SINCLAIR et al., 2002) propuseram que a elevada permissividade elétrica do CCTO não é devida unicamente a mecanismos intrínsecos de polarização, mas também ao mecanismo extrínseco (gerado pelos parâmetros de processamento) denominado Camada Capacitiva de Barreira Interna (*Internal Barrier Layer Capacitor-IBLC*). A ideia básica do modelo proposto é de que o grão do material corresponde a um semicondutor, e a condutividade é impedida apenas pelo contorno de grão, o qual atua como camada fina de bloqueio e isolante, como esquematizado na Figura 13.

**Figura 13.** Esquema do modelo de Camada Capacitiva de Barreira Interna (Internal Barrier Layer Capacitor-IBLC).



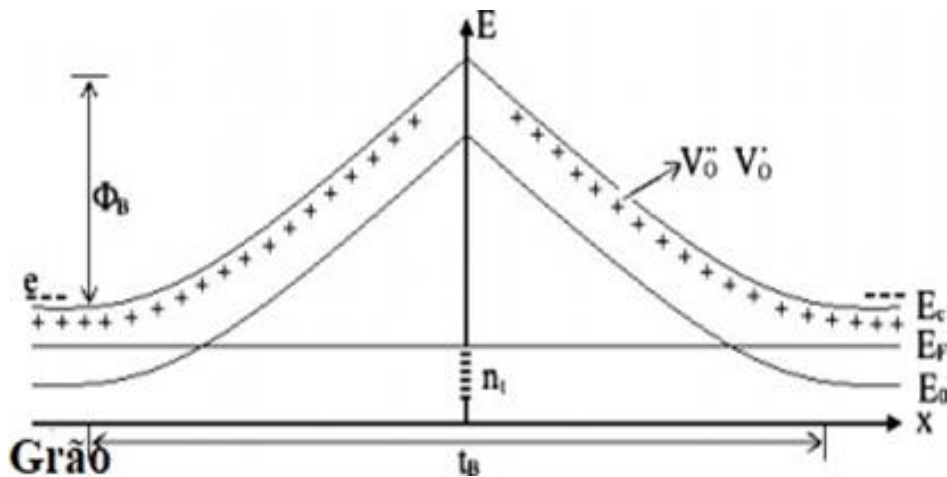
Elaborada pelo autor.

Ainda que este modelo seja adequado para explicar a elevada constante dielétrica, existem outras configurações de contato, como contorno-grão; eletrodo- contorno, etc., as quais

em vez de gerar um aumento na permissividade elétrica do material não produzem qualquer efeito, conforme citado por (COHEN et al., 2003).

A presença de contornos isolantes, e grãos semicondutores como foi introduzido na Figura 13 é gerada o que se conhece como barreira Schottky. (ZANG et al., 2005) baseados no trabalho de (HOWER; GUPTA, 1979) para o ZnO, propuseram um modelo de barreira do tipo Schottky esquematizado na Figura 14, onde  $n_t$  é a densidade de cargas retidas por unidade de área e  $\Phi_B$  representa a altura da barreira,  $t_B$  é o tamanho da zona de depleção, onde o relaxamento dielétrico está relacionado à vacâncias de oxigênio monoionizadas  $V^{\bullet}$  ou duplamente ionizadas  $V^{\bullet\bullet}$ , com  $E_c$ ,  $E_f$ ,  $E_o$  como as energias da banda de condução, de Fermi e do doador, respectivamente.

**Figura 14.** Dupla barreira de Schottky proposta para o CCTO.



Adaptada do trabalho de (ZANG et al., 2005)

Assim, o CCTO configura-se como um material multifuncional para diversas aplicações tecnológicas devido a suas propriedades dielétricas, varistoras, fotoluminescente e sensora (FELIX et al., 2012; FOSCHINI et al., 2013, 2016; HUANG et al., 2013b; NI et al., 2006; OLIVEIRA et al., 2017; SHEN; CHIOU; HO, 2008), visto que este material pode ser preparado por diferentes técnicas de processamento (ALMEIDA et al., 2009; BENDER; PAN, 2005a; JESURANI et al., 2013; JIN et al., 2007; MARCHIN; GUILLEMET-FRITSCH; DURAND, 2008; YANG; WANG; LIU, 2014), bem como uso de diferentes dopagens que afetam as propriedades (HUTAGALUNG; OOI; AHMAD, 2009; JESURANI et al., 2013; KWON et al., 2008; LERET et al., 2007; LI et al., 2007b; NI; CHEN, 2009). É importante destacar ainda o papel do  $\text{Cu}^{2+}$ , que influencia no crescimento do grão e na geração de vacâncias de oxigênio, afetando as propriedades mencionadas acima, as quais permitem explicar a complexa multifuncionalidade do sistema (FANG; MEI; HO, 2006; NI et al., 2006; PIRES et al., 2006; SHAO et al., 2006, 2007).

A Figura 15 apresenta um estudo bibliométrico sobre os trabalhos envolvendo o CCTO nos últimos 10 anos, mostrando um aumento nas pesquisas nos últimos anos, além disso, o estudo mostra o Brasil no quinto lugar entre os países que mais estudam este material. A porcentagem de trabalhos envolvendo filmes é maior, no entanto, pó e *bulk* apresentam uma proporção significativa nas pesquisas que envolvem o CCTO.

**Figura 15.** Estudo bibliométrico sobre o CCTO indicando (a) publicações por ano (b) publicações por país, (c) e (d) percentual de artigos de CCTO preparado na forma de pós, bulks e filmes

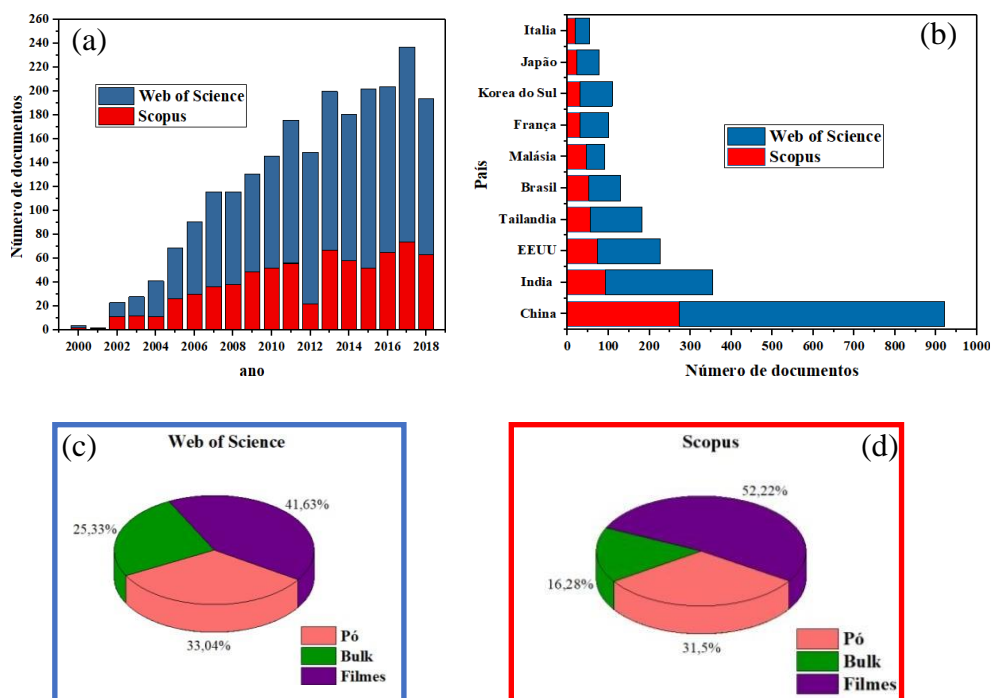
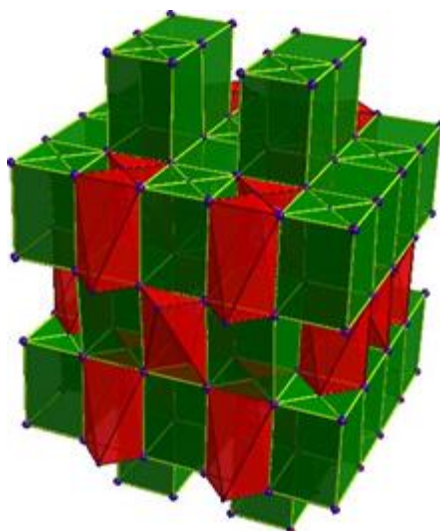


Figura elaborada pelo autor

### 2.3. O $\text{Sr}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{TiO}_3$ (SCTO)

O  $\text{Sr}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{TiO}_3$  (SCTO) é um óxido cerâmico com estrutura perovskita, a qual apresenta grupo espacial *Ibmm*, e sistema cristalino ortorrômbico derivado da não estequiometria do  $\text{SrTiO}_3$  quando o  $\text{Ca}^{2+}$  se encontra ocupando o mesmo sítio atômico que o  $\text{Sr}^{2+}$ , produzindo mudanças no volume do hexaedro, conforme como relatado na literatura (MISHRA et al., 2006) e ilustrado na Figura 16.

**Figura 16.** Estrutura cristalina de  $\text{Sr}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{TiO}_3$  com identificação dos respectivos poliedros de coordenação: hexaedros de estrôncio (Verde); octaedros de titânio (Vermelho).



Elaborada pelo autor.

O  $\text{SrTiO}_3$  é um sistema que apresenta excelente resposta ferroelétrica (BICKEL et al., 1989a; JANG et al., 2010; SIRENKO et al., 2000). De acordo com a literatura, a estrutura cristalina deste sistema é cúbica com grupo espacial  $Pm3m$  a temperatura ambiente e apresenta uma transição de fase para tetragonal com grupo espacial  $I4/mcm$  acima da temperatura 105 K (MISHRA et al., 2002). No entanto, este tipo de transformações de fase também ocorre quando há mudanças estequiométricas na estrutura. Desta forma, o sistema  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ , com  $0,09 \leq x < 0,36$  e tratado a temperatura ambiente, apresenta estrutura ortorrômbica com grupo espacial  $Ibmm$  (MISHRA et al., 2006), caso do SCTO, material que tem sido pouco explorado na literatura e de interesse desta pesquisa.

Na Figura 17 se apresenta um estudo bibliométrico para os sistemas perovskitas com  $\text{Sr}^{2+}$  e  $\text{Ca}^{2+}$  ocupando posições atômicas semelhantes. Nesta pode ser observada que o número de pesquisas envolvendo este sistema é baixa ainda quando comparada com os trabalhos envolvendo o CCTO, o que chama o interesse para o estudo das suas propriedades. Também é possível ver que o Brasil está entrando na lista dos 10 países que mais desenvolvem pesquisas relacionadas a este material, sendo as cerâmicas na forma de pós as mais estudadas (MOREIRA, 2010).

**Figura 17.** Estudo bibliométrico sobre os sistemas perovskita com  $\text{Sr}^{2+}$  e  $\text{Ca}^{2+}$  ocupando o mesmo sitio atômico, indicando (a) publicações por ano (b) publicações por país, (c) e (d) artigos envolvendo estes materiais preparados na forma de pós, bulks e filmes.

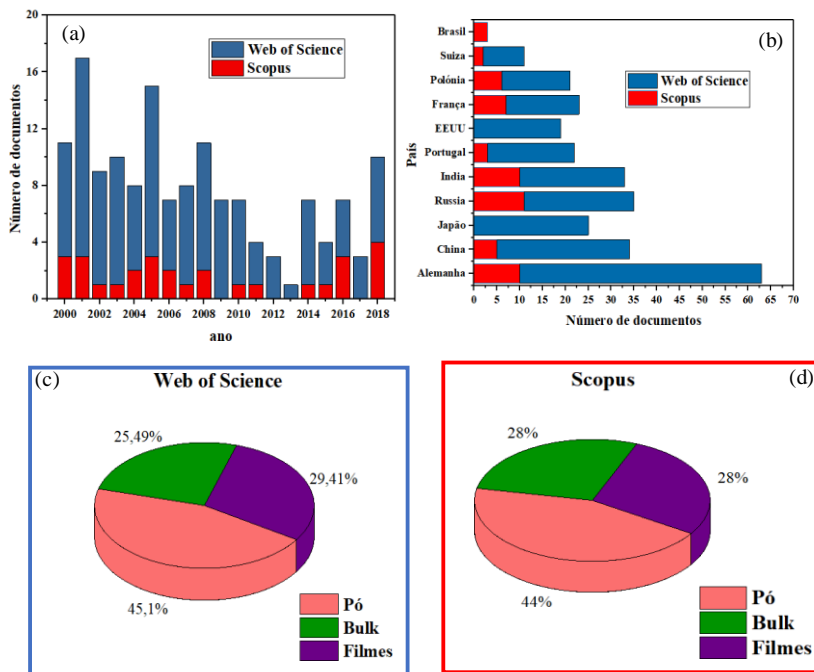


Figura elaborada pelo autor.



## 2.4. Estudos envolvendo resposta fotoluminescente

Existem poucos trabalhos envolvendo a resposta fotoluminescente do CCTO (FOSCHINI et al., 2013; MOURA et al., 2013b; OLIVEIRA et al., 2012, 2013b; PARRA et al., 2008; SEQUINEL et al., 2014). (MOURA et al., 2013b) mostraram que a maior emissão fotoluminescente no CCTO ocorreu quando os pós foram tratados termicamente entre 500°C e 900°C. Estes autores correlacionaram o resultado com a estrutura semicristalina do material. O material tratado termicamente abaixo de 500°C apresentou estrutura amorfa, enquanto que acima de 900°C é completamente cristalino. Entretanto, (SEQUINEL et al., 2014) compararam dois métodos de deposição de filmes *spin coating* e método de pressão mostrando que, a resposta fotoluminescente é influenciada pelo método de síntese, e o tipo de deposição implementada. No aumento da pressão atmosférica aplicada ao sistema no momento da deposição do filme influenciou a resposta fotoluminescente. Quando modificada a pressão dentro do sistema são geradas mudanças na energia da banda proibida devido às alterações nos poliedros de coordenação de  $\text{TiO}_6$ , sendo notada no espectro fotoluminescente como um aumento na emissão do vermelho no CCTO. Mais recentemente, (MOURA et al., 2016) estudaram a relação ordem- desordem do sistema CCTO quando dopado com  $\text{Zr}^{4+}$ , e mostraram que um aumento na quantidade de  $\text{Zr}^{4+}$  produz uma diminuição na banda proibida. Isto favoreceu o transporte de carga, principalmente entre elétrons dos diferentes poliedros de coordenação  $\text{CaO}_{12}$ ,  $\text{TiO}_6$  e  $\text{CuO}_4$ . (HUANG et al., 2017) mostraram que a substituição de  $\text{Ca}^{2+}$  pelo  $\text{Sr}^{2+}$  apresentou um deslocamento na emissão verde com o aumento da quantidade de  $\text{Sr}^{2+}$  de 530 nm para 560 nm.

Os estudos envolvendo a resposta fotoluminescente nos sistemas cerâmicos à base de  $\text{Sr}^{2+}$ , tais como o  $\text{SrTiO}_3$ , são numerosos. No entanto, somente nas últimas décadas tornou-se um material de estudo para esta propriedade, devido à redução do *band gap* e aumento dos portadores de carga (YAMADA; KANEMITSU, 2010). (LONGO et al., 2008; SOUZA et al., 2012) mostraram que a partículas com morfologia cúbica obtidas a partir do método de síntese hidrotermal micro-ondas geram na resposta fotoluminescente do  $\text{SrTiO}_3$  um deslocamento para região do vermelho, indicando um aumento na ocorrência de defeitos rasos ou profundos presentes na banda proibida.

(JIA; XU; RIVERA, 2003) estudaram a resposta fotoluminescente no sistema cerâmico  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$  com  $x = 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,35; 0,4; 0,45; 0,5; 0,7; 0,8$  e  $1,0$ . Além disso, o sistema foi dopado com  $\text{Pr}^{3+}$ , o que influenciou a formação da estrutura tetragonal. Com o aumento da quantidade de  $\text{Ca}^{2+}$  foram observadas mudanças na estrutura cristalina passando de cúbica com grupo espacial  $Pm3m$  ( $0 < x < 0,05$ ) para tetragonal  $I4/mcm$  ( $0,1 < x < 0,35$ ), em seguida para ortorrômbico com grupo espacial  $Bmmb$  ( $0,44 < x < 0,55$ ) e, finalmente, a uma estrutura ortorrômbica com grupo espacial  $Pmna$  ( $0,6 < x < 1,0$ ). A emissão no vermelho foi diminuída, sendo praticamente substituída por uma emissão azul. Entre as outras pesquisas desenvolvidas com o sistema  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$  sendo  $x = 0,5$ , encontram-se a adição de diferentes elementos terras raras, tais como  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$  e  $\text{Pr}^{3+}$ , todos com estrutura ortorrômbica do tipo  $Bmmb$ . Para a dopagem com  $\text{Sm}^{3+}$  a emissão foi mais próxima da região do amarelo e a máxima emissão foi gerada para 0,5% em massa de dopante. Este resultado foi diferente daquele com composições dopadas com  $\text{Pr}^{3+}$  já que apresentaram uma emissão mais próxima do vermelho e máxima emissão com 0,1% em massa. Quando dopado com  $\text{Dy}^{3+}$ , a emissão foi mais próxima à luz branca, indicando uma contribuição de diferentes emissões do espectro eletromagnético

visível e contribuindo para a resposta fotoluminescente (VIDYADHARAN et al., 2014, 2016a, 2016b).

À exceção de (JIA; XU; RIVERA, 2003), não foram encontrados outros trabalhos que estudem a resposta fotoluminescente do sistema  $\text{Sr}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{TiO}_3$  em seu estado puro ou dopado, precisando ainda ser melhor explorada.

Outros pesquisadores têm estudado a resposta fotoluminescente de compostos à base de CCTO ou STO buscando encontrar um sistema com boa propriedade fotocatalítica (HAN et al., 2019; SURESHKUMAR et al., 2018; THI MAI OANH et al., 2018), entendendo que a resposta fotocatalítica está relacionada com a resposta do material a emissão e absorção da luz. (OLIVEIRA et al., 2017) mostraram que pós do composto cerâmico CCTO/CTO preparados pelo método de reação em estado sólido com diferentes tempos de moagem apresentam uma resposta fotoluminescente em torno dos 450 nm, sendo que quanto menor a intensidade menor tamanho de partícula. (PAL et al., 2019) prepararam compostos de CCTO com nitreto de carbono grafítico (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; CN) e encontraram melhor resposta fotoluminescente e fotocatalítica. Nenhum estudo até o momento, em compósitos envolvendo o SCTO foram relatados, exceto o trabalho do nosso grupo, no qual foi estudada a resposta fotoluminescente para adições de  $\text{Sr}^{2+}$  no sistema CCTO, e que deu partida para este trabalho. A Tabela 1 mostra um resumo dos trabalhos envolvendo a resposta fotoluminescente dos sistemas anteriormente tratados.

**Tabela 1.** Lista de alguns estudos recentes com relação a resposta fotoluminescente para sistemas cerâmicos baseados nos sistemas CCTO e SCTO.

Ano	Sistema	Contribuição	Referencia
2019	g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> - CaCu <sub>3</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	A formação do composto produz uma redução no <i>band-gap</i> do sistema, apresentando uma alta atividade na degradação de 96% de azul de metileno por 1 hora com luz LED	(PAL et al., 2019)
2018	CaCu <sub>3-x</sub> Sr <sub>x</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	Houve presença da emissão azul, para as amostras com baixo teor de Sr <sup>2+</sup> associada a defeitos profundos, no caso das outras emissões são causadas por defeitos rasos	(ORREGO et al., 2018)
2018	CaCu <sub>3</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	Os autores mostram que a presença de vacâncias de oxigênio, são associados a defeitos a modificações na estrutura cristalina, apresentando aumento na emissão no azul.	(FELIX et al., 2018)
2017	CaCu <sub>3</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>12</sub> dopado com Sr <sup>2+</sup>	Aumento de Sr <sup>2+</sup> no sistema gera um aumento da emissão no verde.	(HUANG et al., 2017)

2015	$\text{Sr}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{TiO}_3:\text{Sm}^{3+}$	Os autores mostraram que a aumento na adição de $\text{Sm}^{3+}$ produz uma transição da emissão verde, passando pelo amarelo e incrementando a emissão amarelo-laranja associado ao aumento de defeitos rasos.	(VIDYADHARAN et al., 2015)
------	---	---	----------------------------

Tabela elaborada pelo autor

## 2.5. Estudos envolvendo a resposta dielétrica

Diferentes pesquisas vêm sendo realizadas envolvendo a técnica de espectroscopia de impedância para análise da resposta elétrica do CCTO (BENDER; PAN, 2005b; JUMPATAM et al., 2016; LI et al., 2010a, 2011; THOMAS et al., 2015). Entre as mais recentes encontra-se o trabalho de (BOONLAKHORN et al., 2018), em que foram introduzidas quantidades de 0,025 e 0,2 de  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Nb}^{5+}$  no lugar do titânio, e obtiveram redução da perda dielétrica a baixas frequências e altas constantes dielétricas (da ordem de  $10^4$ ). (SAHU et al., 2017) relataram uma permissividade elétrica colossal ( $10^5$ ) no CCTO, reafirmando a existência de mecanismos intrínsecos e extrínsecos como uma explicação para estes valores tão elevados. (SRIPAKDEE et al., 2019) encontram recentemente que a diminuição de  $\text{Cu}^{2+}$  no CCTO e aumento de  $\text{Zn}^{2+}$  produz uma diminuição na perda dielétrica, por causa da segregação de  $\text{TiO}_2$  no contorno de grão a qual favorece a resistência do contorno de grão.

Em sistemas envolvendo  $\text{Sr}^{2+}$  na sua estrutura, a condutividade está estritamente ligada à presença de vacâncias de oxigênio (TRABELSI et al., 2017). (SINGH;

BHATTACHARYYA; OMAR, 2017) estudaram a condutividade elétrica do SrTiO<sub>3</sub> retirando Sr<sup>2+</sup> e colocando Ce<sup>3+</sup> na faixa de 0-0.15. Eles verificaram que o aumento de Ce<sup>3+</sup> gera um incremento na resistividade dos contornos de grão, produzindo uma alta barreira do tipo Schottky. Não foram encontradas pesquisas sobre o comportamento dielétrico do sistema Sr<sub>0,75</sub>Ca<sub>0,25</sub>TiO<sub>3</sub>. Alguns autores têm focado sua pesquisa na avaliação das propriedades dielétricas de compostos cerâmicos baseados no CCTO (EREMINA et al., 2016; LI et al., 2016; SAKTHISABARIMOORTHI et al., 2018; TANG et al., 2017b). Na Tabela 2 são apresentados alguns trabalhos nos quais é estudada a resposta dielétrica do CCTO e SCTO, e entretanto, os estudos são muito limitados envolvendo compósitos CCTO/SCTO.

**Tabela 2.** Lista de alguns estudos recentes com relação a resposta dielétrica para sistemas cerâmicos baseados nos sistemas CCTO e SCTO.

Ano	Sistema	Contribuição	Referencia
2019	CaCu <sub>3</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>12</sub> Dopado com Zn <sup>2+</sup>	Obteve-se segregação de TiO <sub>2</sub> ao substituir Cu <sup>2+</sup> pelo Zn <sup>2+</sup> gerando um aumento na resistência do contorno de grão e diminuição na perda dielétrica.	(SRIPAKD EE et al., 2019)
2019	SrCu <sub>3</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	Obteve-se uma elevada constante dielétrica na ordem de 10 <sup>4</sup> colocando-o como um possível material para aplicação em relaxores.	(PARIDA et al., 2019)

2018	CaCu <sub>3</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>12</sub> com grafeno	Diminuição da temperatura de sinterização do CCTO, obtendo sistemas com permissividades negativas, isto com o aumento de grafeno no sistema	(DU et al., 2018)
2018	Sr <sub>1-x</sub> Ca <sub>x</sub> TiO <sub>3</sub>	Os autores mostraram uma diminuição na permissividade elétrica com o aumento de Ca <sup>2+</sup> , a amostra com x = 0,4 apresentou estabilidade na permissividade dielétrica, mesmo com mudança de temperatura, fazendo este sistema Interessante para aplicações com sistemas piezoelétricos livres de chumbo.	(LAASRI et al., 2017)
2017	CaCu <sub>3</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>12</sub> dopado com F <sup>-</sup>	Com aumento no teor de F <sup>-</sup> houve um aumento no tamanho do grão e da resistência do contorno de grão e diminuição da resistência do grão, gerando um sistema com baixa perda e alta constante dielétrica.	(JUMPAT AM et al., 2017)
2016	Sr <sub>1-x</sub> Ca <sub>x</sub> TiO <sub>3</sub>	Aumento de Ca <sup>2+</sup> gera diminuição do grão, assim como diminuição na simetria do sistema. Com aumento da concentração de Ca <sup>2+</sup> no sistema há diminuição de permissividade dielétrica.	(DUAN et al., 2016)

Tabela elaborada pelo autor

## 2.6. Estudos envolvendo a resposta não-ohmica no CCTO e SCTO

São recorrentes as pesquisas que estudam a resposta não ôhmica no CCTO e poucos ou quase inexistentes nos sistemas com estrutura perovskita com  $\text{Sr}^{2+}$  e  $\text{Ca}^{2+}$  compartilhando sítio atômico na sua estrutura. O primeiro trabalho que relata a resposta não-ohmica no CCTO corresponde ao realizado por (CHUNG; KIM; KANG, 2004), Neste, além de mostrar um elevado coeficiente de não linearidade, foi provada a existência de barreiras de potencial ativas entre os respectivos grãos do sistema, explicando a excelente propriedade. Recentemente (DUAN et al., 2016) mostraram que a dopagem com  $\text{Zr}^{4+}$  e  $\text{Y}^{3+}$  geram um sistema varistor com baixa corrente de fuga ( $\alpha = 4,7$ ) e um campo elétrico de ruptura maior que para o CCTO puro (XU et al., 2019). Outros autores mostraram que o  $\text{Cu}^{2+}$  não estequiométrico no CCTO produz uma diminuição na corrente de fuga e um aumento no coeficiente de não linearidade. (SUN et al., 2018) mostraram que pequenas mudanças no  $\text{Cu}^{2+}$  do CCTO, acompanhada com aumento da temperatura produz varistores com baixo coeficiente de não linearidade e alto campo elétrico de ruptura. Poucos são os trabalhos estudando a resposta non-ôhmica do SCTO. Na Tabela 3 apresenta alguns trabalhos dos últimos anos envolvendo o estudo da propriedade não-ohmica em filmes e *bulks* cerâmicos nos sistemas CCTO, SCTO (ou estequiometrias próximas) e diferentes compostos a partir destes.



**Tabela 3.** Lista de alguns estudos recentes com relação a resposta não-ohmica para sistemas cerâmicos baseados nos sistemas CCTO e SCTO.

Ano	Sistema	Contribuição	Referencia
2019	$\text{CaCu}_{2.95}\text{Zn}_{0.05}\text{Ti}_{3.95}\text{Zr}_{0.05}\text{O}_{12}$	A presença de $V_{\text{cu}}$ '' produz um aumento no coeficiente de não linearidade (4,2), e uma baixa corrente de fuga 193 $\mu\text{A}$ para filmes finos deste sistema.	(XU et al., 2019)
2019	$\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}/\text{TiO}_2$	Foram sinterizados compostos cerâmicos com altos valores de campo elétrico de ruptura $20\text{kVcm}^{-1}$ e coeficiente de não linearidade de 54.	(SWATSITANG; PROMPA; PUTJUSO, 2018)
2019	$\text{SrCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	Mostrou emissão termo-iônica dominando a condução do grão.	(PARIDA et al., 2019)
2018	$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ dopado com $\text{Si}^{2+}$	Encontrou-se um coeficiente de não- linearidade de 5,88 e uma densidade de corrente de 200 $\mu\text{Acm}^{-2}$	(RHOUMA et al., 2017)
2017	$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12} - \text{MgTiO}_3$	Filmes depositados por RF- <i>sputtering</i> do composto cerâmico CCTO-MTO apresentaram um	(XIAO; LI; ZHANG, 2018)

		crescimento no coeficiente de não linearidade.	
--	--	--	--

Tabela elaborada pelo autor

## 2.7. Estudos envolvendo a resposta sensora em sistemas CCTO e SCTO

Recentemente (NATKAEO et al., 2018) mostraram que a dopagem de CCTO com partículas de Ag melhora a detecção de H<sub>2</sub>S (0,2-10 ppm), gás altamente tóxico. Da mesma forma (BOONTUM et al., 2018) mostraram que adições entre 1,5% a 7,3% de Ni no CCTO melhoram a sensibilidade dos filmes preparados pelo método de síntese de sol-gel com relação a detecção de H<sub>2</sub>S. (FELIX et al., 2016) mostraram o comportamento tipo-n para filmes de CCTO preparados pelo método dos precursores poliméricos, apresentando alta sensibilidade e seletividade para gases oxidantes.

Outros autores relataram a resposta sensora de compósitos cerâmicos baseados no CCTO. (OLIVEIRA et al., 2017) mostraram que o compósito cerâmico CCTO/CTO é também um semicondutor tipo-n com boa sensibilidade e tempo de resposta para atmosferas de CO e O<sub>2</sub>. (AHMADIPOUR et al., 2018) encontraram que compostos cerâmicos de CCTO e Zn conseguem detectar pequenas concentrações de gás de acetona apresentando alta sensibilidade e seletividade. Isto constata a pouca pesquisa acerca de sensores de gás envolvendo CCTO, SCTO e compostos cerâmicos baseados nestes sistemas, tornando mais uma vez este trabalho relevante tanto no âmbito acadêmico como tecnológico. Na Tabela 4 são apresentados alguns

trabalhos com relação as fases estudadas e compostos cerâmicos que analisam a resposta sensora, e principalmente estes sistemas como sensores de gás.

**Tabela 4.** Lista de alguns estudos recentes com relação a resposta sensora para sistemas cerâmicos baseados nos sistemas CCTO e SCTO.

Ano	Sistema	Contribuição	Referência
2019	CaCu <sub>3</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>12</sub> dopado com partículas de Ag	A presença de partículas de Ag melhora a detecção de H <sub>2</sub> S (0,2-10 ppm)	(BOONTUM et al., 2018)
2019	SrTiO <sub>3-x</sub>	Encontrou-se um comportamento de semicondutor tipo-p para gás de etanol.	(TRABELSI et al., 2019)
2018	Compostos CCTO-ZnO	Os filmes com 10% de Zn mostraram alta seletividade e seletividade a gás de acetona	(AHMADI POUR et al., 2018)
2017	SrTiO <sub>3-x</sub>	Os pesquisadores mostraram que aumento de vacâncias de oxigênio, produzem diminuição na resistência térmica, mostrando este sistema com comportamento semicondutor.	(SOBOLEV et al., 2017)

2016	$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	Foram sintetizados filmes pelo método dos precursores poliméricos, na resposta sensora mostrou ser um semicondutor tipo-n com alta seletividade e sensibilidade para gases oxidantes.	(FELIX et al., 2016)
------	---	---	----------------------

Tabela elaborada pelo autor

### 3. OBJETIVOS

#### 3.1. Objetivo principal

Sintetizar cerâmicas à base de  $\text{CaCu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  com  $x = 0,00; 0,15; 0,30$  e  $3,00$  na forma pós e *bulks* pelo método de reação em estado sólido e filmes finos densos e porosos pelo método de *RF-sputtering* para análise das respostas óptica, dielétrica, não ôhmica e sensora.

#### 3.2. Objetivos específicos

- Sintetizar cerâmicas na forma de pós e *bulks* do sistema  $\text{CaCu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  com  $x = 0,0; 1,5; 0,30$  e  $3,0$  pelo do método de reação em estado sólido;
- Estudar a resposta fotoluminescente nos pós cerâmicos de  $\text{CaCu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  e a resposta dielétrica e não ôhmica nas cerâmicas na forma de *bulks*;
- Analisar e comparar a estrutura a longo alcance nos pós, *bulks* e filmes por meio da técnica difratometria de raios X utilizando refinamento Rietveld e estudar sua microestrutura com microscopia eletrônica de varredura de forma a estabelecer correlações entre a estrutura, microestrutura e propriedades dos diferentes materiais;
- Depositar filmes finos densos e porosos pela técnica de *RF-sputtering* à base de  $\text{CaCu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  e analisar a resposta dielétrica e não ôhmica nos filmes densos e a resposta sensora nos filmes porosos determinando a sensibilidade, seletividade e tempo de resposta para monóxido de carbono e oxigênio

## **4. MATERIAIS E MÉTODOS.**

### **4.1. Cerâmicas na forma de pó**

#### **4.1.1. Síntese**

Pós cerâmicos à base de  $\text{CaCu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  com  $x = 0,00; 0,15; 0,30$  e  $3,00$ , foram preparados pelo método de reação em estado sólido. Os reagentes usados foram  $\text{CaCO}_3$  (Aldrich),  $\text{CuO}$  (Aldrich),  $\text{TiO}_2$  (Aldrich) e  $\text{SrCO}_3$  (Aldrich), todos eles com 99,99% de pureza. Para homogeneizar os pós, os reagentes foram misturados mecanicamente em moinho rotatório durante 24 horas usando um pote de polietileno com esferas de zircônia estabilizada com ítria e álcool isopropílico. Após a mistura os pós foram colocados em uma capela por 2 horas e levados para estufa durante 12 horas a  $150^\circ\text{C}$  como parte do processo de secagem. Os pós foram desaglomerados em almofariz de ágata e passados por uma peneira de malha 200 mesh ( $75\ \mu\text{m}$ ). Posteriormente foram calcinados a  $1050^\circ\text{C}$  durante 12 horas (ORREGO et al., 2018). Depois do processo de calcinação, foram submetidos novamente a moagem em moinho rotatório por um período de 12 horas para quebra de possíveis pescoços formados durante a calcinação, secos e peneirados em peneira com malha 200 mesh.

#### **4.1.2. Caracterizações**

A análise de fases dos pós cerâmicos foi realizada utilizando-se a técnica de difratometria de raios x mediante um difratômetro rotatório com radiação  $\text{Cu-K}\alpha$ . A análise foi

realizada na faixa de 10° a 120° com passo de 0,02°, e o refinamento Rietveld foi realizado usando o software GSAS na sua versão livre (GSAS). As fases foram identificadas usando as fichas da *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD) e as estruturas cristalinas foram obtidas utilizando-se os softwares Mercury 3.8 e Diamond 4.40 em suas versões livres. A caracterização por espectroscopia Raman foi realizada em um equipamento LabRAM iHR550 Horiba Jobin Yvon spectrometer. Como fonte de excitação utilizou-se um laser de 514 nm de comprimento de onda e 1 cm<sup>-1</sup> de resolução espectral, acoplado a um detector CCD. Foram realizadas 40 varreduras na faixa de 50 – 1000 cm<sup>-1</sup>. Foi usada microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (FE-MEV) para determinar a morfologia e o tamanho das partículas usando o software *ImageJ* na sua versão acadêmica.

Os espectros fotoluminescentes foram construídos com os dados obtidos de um monocromador térmico monospec<sup>27</sup> Jarrel-Ash e um fotomultiplicador Hamamatsu R446. Foi usado um laser Coherent Innova com comprimento de onda de 350,7 nm, correspondente a uma energia de 2,57 eV e com 200 mW de potência. Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente. Para cada espectro foi feita a respectiva deconvolução encontrando a proporção das respectivas emissões usando o software Origin, o qual a partir dos espectros fotoluminescentes das respectivas coordenadas para ser colocadas no diagrama cromatográfico CIE.

## **4.2. Cerâmicas na forma de *bulk***

### **4.2.1. Síntese**

Os pós preparados por reação em estado sólido, cuja metodologia foi descrita no item 4.1.1 foram conformados na forma de pastilhas cilíndricas com diâmetro de 12 mm e espessura de 1,2 mm pela técnica de prensagem uniaxial de efeito simples usando uma pressão

de 20 MPa. Utilizou-se 5% de álcool polivinílico (PVA) e 3% de água como ligante e plastificante, respectivamente, para obter corpos cerâmicos à verde livres de trincas e imperfeições. Após o processo de conformação os corpos cerâmicos foram sinterizados em duas etapas. A primeira para eliminar o PVA a 450°C por 1 hora, a uma velocidade de 1°C/min. Na segunda etapa as cerâmicas foram levadas as respectivas temperaturas de sinterização, sendo 1100°C para as amostras com  $x = 0,00$ ; 0,15 e 0,30 e 1350°C para as amostras com  $x = 3,00$ ; temperaturas que foram obtidas a partir de trabalho prévio realizado pelo nosso grupo de pesquisa (GONZALEZ, 2015) de forma a garantir cerâmicas densas.

#### 4.2.2. Caracterizações

As fases cristalinas dos corpos cerâmicos na forma de *bulk* foram analisadas por meio de difratometria de raios X (DRX) no difratômetro Advange D8 (42 kV/ 120 mA) com radiação Cu-K $\alpha$ . Realizou-se a análise em uma faixa de 10° a 120° com passo de 0,02, e o refinamento Rietveld foi realizado usando o software, Topas na sua versão acadêmica. As fases foram identificadas usando as fichas da *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD). As estruturas cristalinas foram obtidas utilizando-se os softwares Mercury 3.8 e Diamond 4.40 em suas versões livres. A microestrutura das pastilhas cerâmicas foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando um microscópio da marca Zeiss, ebol S15 no modo de elétrons secundários e retroespalhados. Para esta análise foi necessário um lixamento com um conjunto de lixas de SiC com número 300, 600, 1000 e 1500. O polimento foi realizado com pasta de diamante e seguido por um ataque térmico, 100°C abaixo da temperatura de sinterização. O tamanho médio de grão foi determinado com auxílio do programa *ImageJ* na



sua versão livre. A massa específica e a porosidade aparente foram determinadas pelo método de Arquimedes.

As propriedades elétrica e dielétrica foram estudadas usando uma configuração do tipo capacitor Au/  $\text{CaCu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  /Au. Os eletrodos de ouro foram depositados sobre as superfícies das pastilhas usando DC *sputtering* à temperatura ambiente. A permissividade elétrica ( $\epsilon'$ ) e a perda dielétrica ( $\tan\delta$ ) foram determinadas por meio de medidas de espectroscopia de impedância utilizando um analisador de resposta de frequência Metrohm Autolab B.V.model PGSTAT128N para uma faixa de 1 Hz a 1MHz com 100 mV. Os valores foram obtidos a partir das equações (15-18) obtendo-se primeiro a capacitância real e imaginária, conforme indicado nas equações (16-17).

$$C' = \frac{Z''}{\omega|Z|} \quad (15)$$

$$C'' = \frac{Z'}{\omega|Z|} \quad (16)$$

Foi necessário deixar todas as amostras com a mesma espessura ( $d = 1$  mm) e área do eletrodo ( $A = 2,86$  mm<sup>2</sup>), permitindo assim determinar a permissividade real e imaginária a partir das equações (17-18).

$$\epsilon' = \frac{C'd}{\epsilon_0 A} \quad (17)$$

$$\epsilon'' = \frac{C''d}{\epsilon_0 A} \quad (18)$$

A perda dielétrica é definida como o produto da expressão (17) e (18). Os circuitos equivalentes foram obtidos no software Zview e comparados com os dados experimentais. A

capacitância e a resistência em paralelo foram obtidas com base nas simulações mostradas nas equações (19) e (20):

$$G_p = \frac{1}{R_{gb}} + C_t \omega^2 \frac{\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (19)$$

e

$$C_p = C_{gb} + C_t \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (20)$$

onde,  $G_p$  é a condutividade total,  $C_p$  a capacitância total e  $\tau = C_t R_t$  é a vida útil média das armadilhas.  $R_{gb}$  e  $C_{gb}$  podem ser determinados a partir dos valores de condutância e capacitância nos limites de frequências muito baixas e muito altas, respectivamente, conforme as equações 22 e 23:

$$G_{tot} \Big|_{\omega \rightarrow 0} = \frac{1}{R_{gb}} \quad (21)$$

e

$$C_p \Big|_{\omega \rightarrow \infty} = C_{gb} \quad (22)$$

A dependência total de capacitância com relação à frequência é afetada pela presença de armadilhas de grande profundidade. Mais especificamente, as armadilhas profundas esperadas implicam um elemento de impedância chamado de elemento de fase constante (CPE). Este é um elemento distribuído simples que pode ser produto das não-homogeneidades microscópicas do material, defeitos e sub-níveis existentes no *band gap* (ANAPPARA et al., 2003; HÜLSER et al., 2005).

As medidas J vs E foram obtidas utilizando-se uma fonte de tensão Keithley, modelo 237 pulsada e estabilizada, com tensão variando entre 0 e 1100 V a 10 mA, com tempo de 0,5 s entre ponto e ponto. Os diferentes parâmetros como coeficiente de não linearidade ( $\alpha$ ),

corrente de fuga  $I_f$  e o campo elétrico de ruptura  $E_b$  foram determinados a partir das expressões (3) e (4). A Figura 18 mostra um fluxograma com todo o procedimento anteriormente descrito.

**Figura 18.** Fluxograma descrevendo as etapas do processamento envolvendo a síntese por reação em estado sólido, assim como as respectivas caracterizações realizadas nos pós e nas cerâmicas na forma de *bulks*.

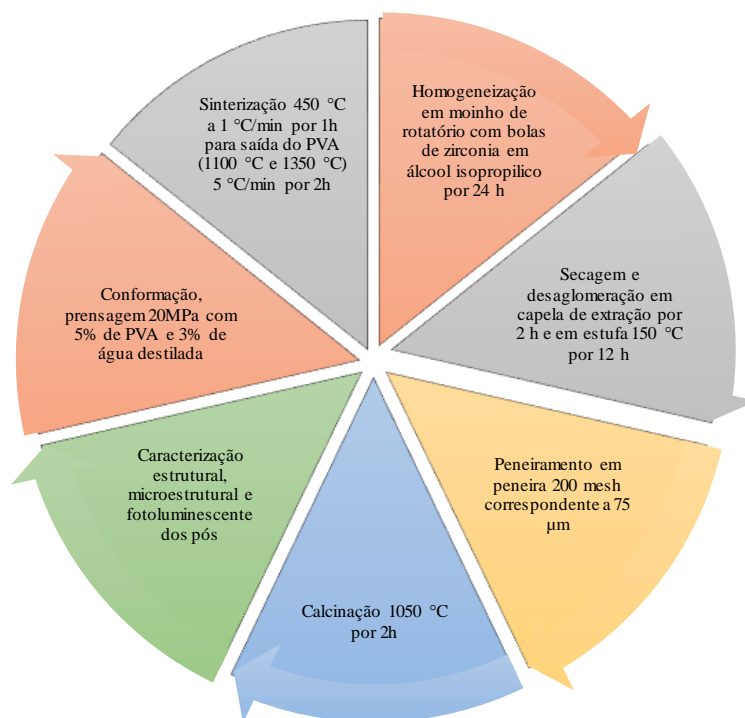


Figura elaborada pelo autor.

### 4.3. Filmes finos obtidos pela técnica *RF- sputtering*

#### 4.3.1. Preparação dos alvos

Os pós utilizados na fabricação dos alvos foram preparados pelo método de reação em estado sólido e compactados no molde mostrado na Figura 19. Aplicou-se uma pressão de

800 MPa para obtenção de uma cerâmica a verde cilíndrica com diâmetro de 59,57mm e espessura de 6 mm. Foi necessário em torno de 30g de material para cada composição e aditivos como água destilada (3%) e PVA (8%) com relação à massa usada. Com menores quantidades de PVA os alvos apresentaram trincas e delaminações. Da mesma forma, com menores quantidades de material os alvos, após sinterizados, mostraram uma geometria curvada. Depois do processo de conformação os alvos foram sinterizados nas mesmas condições que as cerâmicas na forma de *bulk*, estes foram levados até a temperatura de sinterização, para poder obter as dimensões requeridas.

**Figura 19.** Partes do molde usado para a fabricação dos alvos e suas respectivas medidas

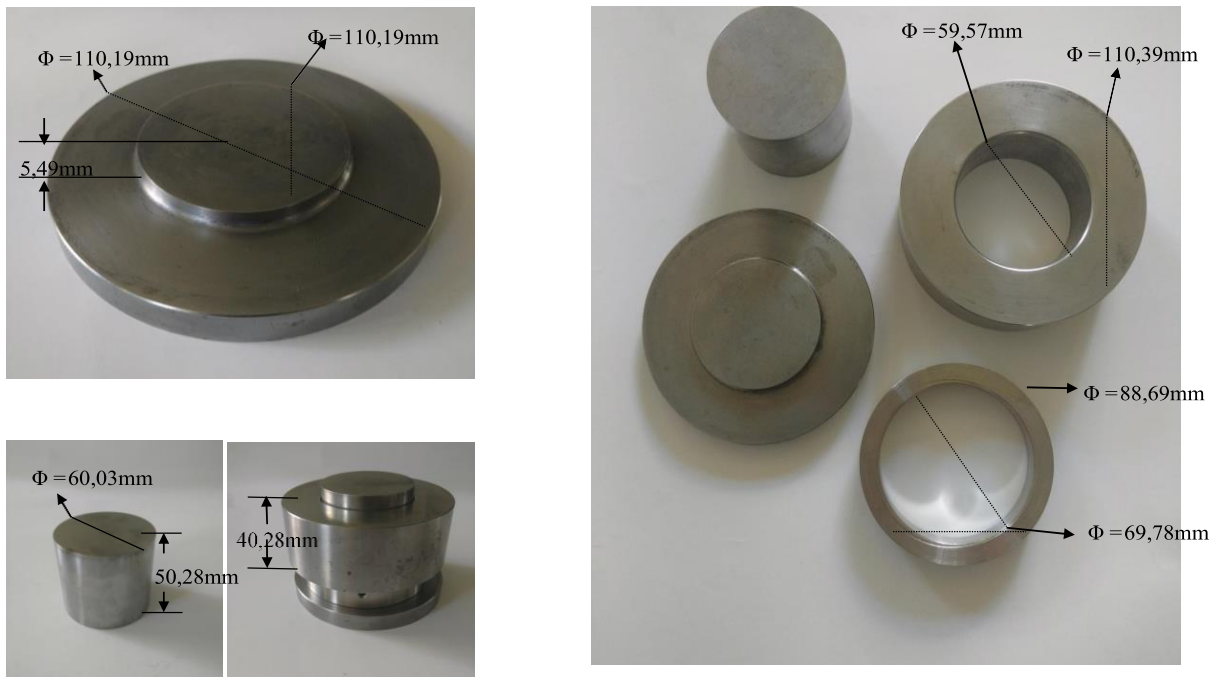


Figura elaborada pelo autor.

### 4.3.2. Deposição de filmes densos e porosos por *RF-sputtering*

Para a obtenção dos filmes, primeiramente os substratos de Si foram limpos com água destilada, acetona e álcool isopropílico. Os substratos limpos foram colocados na câmara do *RF-Sputtering* e foi aplicado vácuo até alcançar uma pressão de  $5 \times 10^{-5}$  torr. Atingida esta pressão, a potência do reator foi elevada de forma gradativa (de 10W em 10W) até uma potência máxima de 100W, necessária para o início da deposição. Uma primeira camada de 100 nm de Ti foi colocada para otimizar a adesão da camada de platina (100nm), resultando em um substrato de Si/Ti/Pt.

Após a obtenção do substrato, foi realizada a deposição dos filmes com espessura de aproximadamente 200 nm de acordo com outros trabalhos envolvendo filmes finos e depositados por *RF-sputtering* (Figura 20) (FOSCHINI et al., 2016; PARRA et al., 2008) (que se encontra no Centro de Tecnologia da Informação (CTI) na cidade de Campinas-SP) das composições de  $\text{CaCu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$   $x = 0,00$  e  $x = 0,15$ .

**Figura 20.** RF-sputtering utilizado para a deposição dos filmes finos

1. Fonte para ligar o sistema (*RF-Sputtering*)
2. Sistema de abertura e fechamento dos canhões
3. Sistema de controle temperatura dentro da câmara.
4. Bomba de vácuo
5. Bomba alto vácuo
6. Câmera
7. Canhões ( sistema para três alvos)
8. Conjunto de válvulas para controle do vácuo dentro da câmara.
9. Controladores de pressão dentro da câmara
10. Controlador de espessura, e indicador de ativação de canhões.
11. Controladores de potência
12. Fonte para ligação bomba de alto vácuo
13. Conjunto de mangueiras responsáveis da refrigeração dos canhões

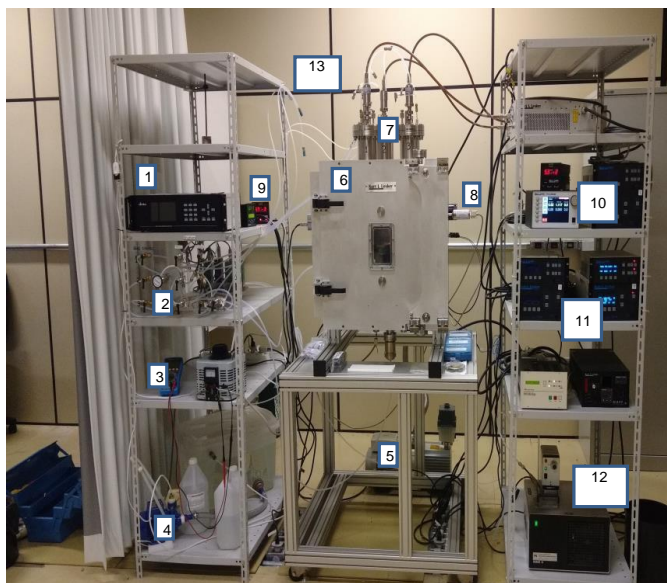


Figura elaborada pelo autor.

Foram depositados 6 filmes de cada composição, todos à temperatura ambiente dentro da câmara. Para efeito de comparação, de cada composição foram deixados dois dos filmes sem tratamento térmico após a deposição, outros dois foram tratados a 250°C por 2 horas em forno tipo mufla modelo EDG-3000, e ainda outros dois filmes foram tratados a uma temperatura de 600°C por 2 horas, a finalidade deste tratamento térmico foi comparar mudanças no comportamento do filme com relação a estrutura e microestrutura. As temperaturas escolhidas foram 250°C por ser a temperatura aproximada da câmara do *RF-Sputtering* quando a deposição foi feita com a câmara aquecida. 600°C foi escolhida conforme trabalhos relatados na literatura (AHMADIPOUR; AIN; AHMAD, 2016; FOSCHINI et al., 2013, 2016; JOANNI et al., 2008; MOURA et al., 2016). Finalmente foi colocada uma camada de eletrodos circulares de platina sobre todos os filmes densos e atuando como eletrodo superior, sendo a camada de platina depositada antes da deposição dos sistemas estudados faz o papel o eletrodo inferior

como mostrado na Figura 21. A deposição dos filmes porosos foi executada da mesma forma, porém usando pressão de  $5 \times 10^{-2}$  torr. Com relação aos eletrodos nos filmes porosos, outra configuração foi proposta. Nesta foi depositado uma camada de Pt sobre substrato de alumina altamente polida, logo foi realizada uma trilha com um laser e finalmente colocada depositado os sistemas propostos em formato circular como mostrado na Figura 21.

**Figura 21.** Configurações dos eletrodos nos filmes para realização das medidas elétricas (a) Filmes densos, com eletrodos inferior e superior de Pt (b) Filmes porosos, ilustrando trilhas de Pt.

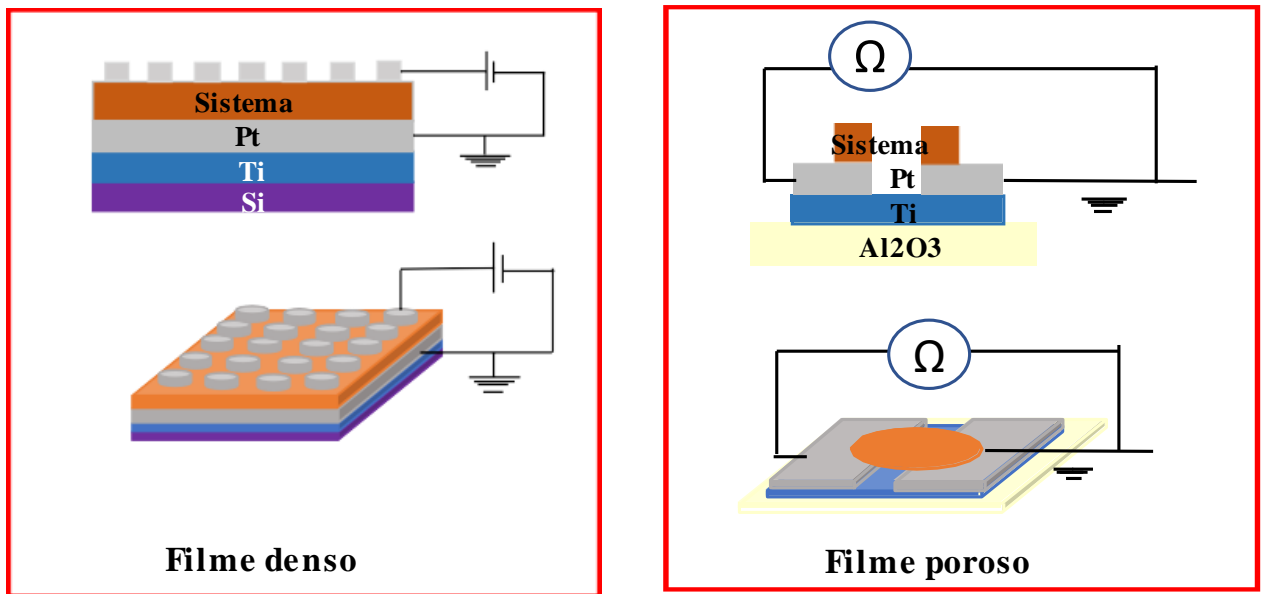


Figura realizada pelo autor

#### 4.3.3. Caracterização dos filmes

As micrografias serão realizadas nas composições na forma de filme foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura com emissão de campo (FEG-SEM) utilizando o

equipamento FEG-VP JEOL, localizado no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC) no Instituto de Química de Araraquara-UNESP. Com auxílio do software ImageJ na sua versão livre foi analisada a microestrutura e espessura dos filmes. A permissividade elétrica ( $\epsilon'$ ) e a perda dielétrica ( $\tan\delta$ ) foram determinadas por meio de medidas de espectroscopia de impedância utilizando um analisador de resposta de frequência Metrohm Autolab B.V.model PGSTAT128N para uma faixa de 1 Hz a 1MHz com 100 mV. Os valores foram obtidos a partir das equações (15-18) obtendo-se primeiro a capacitância real e imaginária, conforme indicado nas equações (15-16). As medidas sensoras foram realizadas em atmosfera de CO e O<sub>2</sub> a uma temperatura de 340°C, temperatura escolhida por apresentar maior sensibilidade nessa condição. Uma foto do equipamento utilizado para as medidas sensoras é mostrada na Figura 22 e um resumo na forma fluxograma do procedimento utilizado na fabricação dos filmes está esquematizado na Figura 23.

**Figura 22.** Equipamento usado para realização de medidas sensoras e suas respectivas partes.



Figura elaborada pelo autor.



**Figura 23.** Fluxograma resumindo o procedimento na obtenção dos filmes densos e porosos de  $\text{CaCu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  com  $x = 0,00$  e  $x = 0,15$



Figura realizada pelo autor.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Cerâmicas na forma de pó

#### 5.1.1. Difratometria de raios X

A Figura 24 apresenta os padrões de difração de raios X e o refinamento Rietveld, onde pode ser observado a partir da curva azul equivalente à diferença entre o difratograma experimental e o teórico, uma aproximação significativa entre os dados observados ( $Y_{obs}$ ) e os calculados ( $Y_{cal}$ ) em todas as quatro composições, aparecendo apenas pequenas discrepâncias causadas por diferenças entre as intensidades dos picos observados para as amostras e os calculados com relação às respectivas fichas cristalográficas. A composição com  $x = 0,00$  (Figura 24a) apresentou apenas a fase CCTO (ficha ICSD 91-097), correspondente a uma estrutura do tipo perovskita cúbica com o grupo espacial  $Im\bar{3}$ . A composição com  $x = 3,00$  (Figura 24d) apresentou apenas a fase SCTO (ficha ICSD 19-0332) com estrutura perovskita ortorrômbica e grupo espacial  $Ibmm$  conforme relatado na literatura (MISHRA et al., 2002). As composições com  $x = 0,15$  e  $0,30$  apresentaram uma mistura das fases CCTO, CTO e SCTO (Figura 24b-c).

A partir do método de refinamento Rietveld investigou-se a estrutura cristalina de todas as composições analisadas mediante a determinação dos parâmetros de rede e a posição atômica. No caso do CCTO, os resultados mostraram que os poliedros de coordenação de  $TiO_6$  são fortemente inclinados e os cátions de  $Cu^{2+}$  formam um quadrado planar com oxigênios nos vértices, por outro lado, o átomo de  $Ca^{2+}$  se encontra coordenado por 12 átomos de oxigênio conforme ilustrado na Figura 25.

**Figura 24.** Difratogramas para pós cerâmicos de  $\text{CaCu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  com (a)  $x = 0,00$ ; (b)  $x = 0,15$ ; (c)  $x = 0,30$  e (d)  $x = 3,00$ .

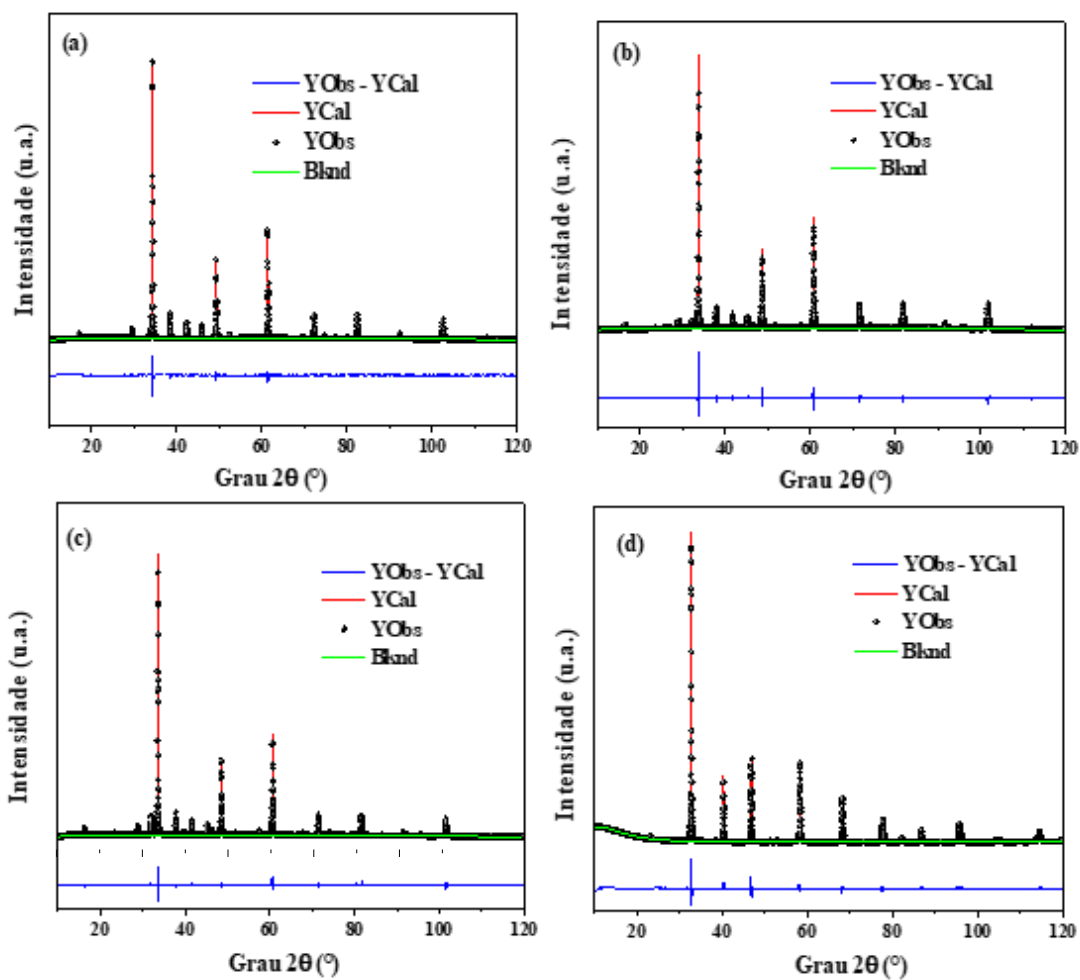


Figura elaborada pelo autor.

**Figura 25.** Estrutura cristalina correspondente ao  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  identificando os poliedros de coordenação.

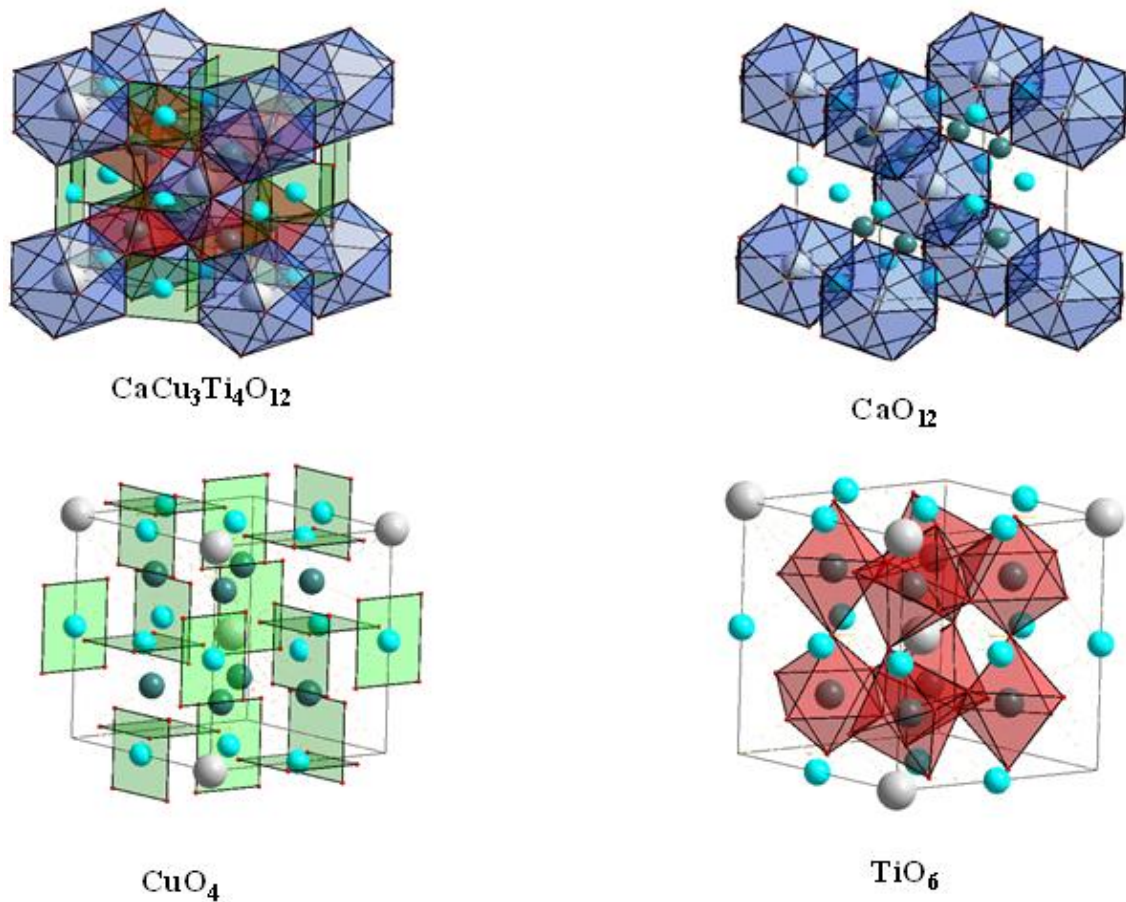


Figura elaborada pelo autor.

A Figura 26 corresponde a composição com  $x = 3,00$  e apresenta dois tipos de *cluster*. Os poliedros de coordenação de  $\text{TiO}_6$  no SCTO encontram-se totalmente em posição vertical quando comparados aos do CCTO e os poliedros correspondentes a Sr/Ca encontram-se compartilhando arestas e faces, o que pode gerar stress na rede cristalina.

**Figura 26.** Estrutura cristalina correspondente ao SCTO identificando os poliedros de coordenação

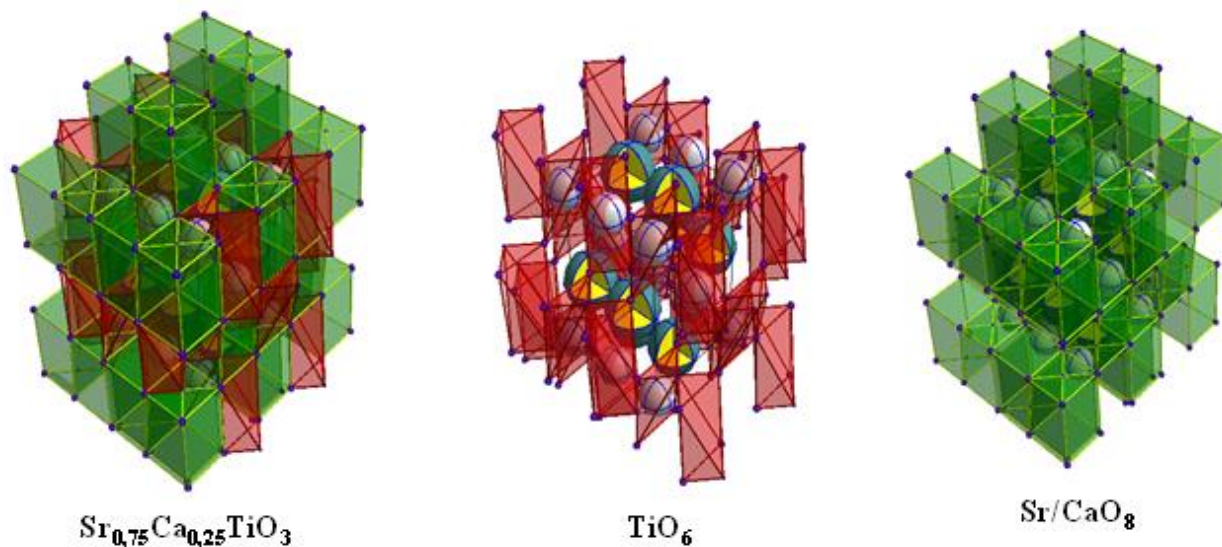


Figura realizada pelo autor.

Na tabela 5 são apresentados os dados do refinamento e a porcentagem das fases. A composição com  $x = 0,15$  apresenta as fases CCTO (96,52%) e SCTO (3,58%) indicando que  $\text{Sr}^{2+}$  excede os limites de solução sólida. A composição com  $x = 0,30$  apresentou três fases em equilíbrio: CCTO (72,48%), SCTO (7,90%) e CTO (19,62%). Por outro lado, as composições com  $x = 0,00$  e  $x = 3,00$  apresentaram as fases puras de CCTO e SCTO, respectivamente.

Os parâmetros do refinamento apresentados na Tabela 5, foram comparados com as cartas padrões ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*), utilizando o *software TOPAS* (Bruker AXS GmbH, Karlsruhe Germany). A qualidade dos difratogramas foi verificada a partir dos parâmetros  $R_p$  (*R-pattern*), o qual quantifica a diferença entre os dados observados e

calculados ponto a ponto e  $R_{wp}$  (*R-weighted pattern*), o índice que melhor reflete o refinamento, por ponderar o resíduo de forma que os dados de intensidade mais alta sejam mais importantes do que dados de baixa intensidade. Outro indicador avaliado foi o  $R_{exp}$  (*R-expected*) que avalia a qualidade dos dados, de modo que quanto maior o ruído ou maior quantidade de picos de menor intensidade, maior o  $R_{exp}$ . O GOF (*goodness-of-fit*), relaciona a qualidade do ajuste entre os difratogramas calculado e observado, avalia a qualidade do refinamento do modelo estrutural para cada uma das fases, e finalmente foi analisado o parâmetro  $R_{Bragg}$ , descrito como função das intensidades integradas dos picos. Todos estes parâmetros devem ter valores entre 1 e 100, sendo que para um refinamento ideal os valores devem tender a 1. Assim, de todas as amostras a composição com  $x = 3,00$  foi a que teve valores mais elevados, o que pode ser justificado pelo compartilhamento de sítios entre os átomos de  $Ca^{2+}$  e  $Sr^{2+}$ , produzindo defeitos e deformações na estrutura devido a diferença entre os raios iônicos dos átomos envolvidos.

**Tabela 5.** Parâmetros obtidos a partir do refinamento Rietveld dos pós cerâmicos de  $\text{CaCu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  com  $x = 0,00; 0,15; 0,30$  e  $3,00$ .

Composição	$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$		$\text{Sr}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{TiO}_3$				$\text{CaTiO}_3$				Valores Rietveld		
	Porcentagem (%)		Porcentagem (%)				Porcentagem (%)				$R_p$	$R_{wp}$	$\chi^2$
	a (Å)	Volume (Å <sup>3</sup> )	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Volume (Å <sup>3</sup> )	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Volume (Å <sup>3</sup> )			
<b>x = 0,00</b>	100		0				0				3,74	5,15	4,935
	7,394	404,26	0	0	0	0	0	0	0	0			
<b>x = 0,15</b>	96,52		3,48				0				3,65	5,40	4,770
	7,422	408,87	5,487	5,489	7,760	233,74	0	0	0	0			
<b>x = 0,30</b>	72,48		7,90				19,62				3,19	4,46	3,659
	7,422	408,83	5,485	5,501	7,591	235,01	5,246	5,270	7,419	205,10			
<b>x = 3,0</b>	0		100				0				7,66	9,97	10,67
	0	0	5,495	5,495	7,790	235,51	0	0	0	0			

Tabela realizada pelo autor

### 5.1.2. Espectroscopia Raman

A Figura 27 apresenta os espectros Raman das amostras estudadas. Foram encontrados 13 modos diferentes (P1-P13) associados aos poliedros de coordenação de  $\text{TiO}_6$ , os quais têm sido relatados em estruturas do tipo perovskita (KOITZSCH et al., 2002). Os modos P7 ( $445 \text{ cm}^{-1}$ ), P8 ( $506 \text{ cm}^{-1}$ ) e P9 ( $572 \text{ cm}^{-1}$ ) correspondem a estados vibracionais associados aos movimentos nos poliedros de coordenação. As simetrias Tg (referentes a mudanças na estrutura cristalina) e Ag (associadas ao estresse no eixo  $c$  da estrutura) produzidas pelos referidos modos são observadas nos espectros das composições  $x = 0,00$  (Figura 27a),  $x = 0,15$  (Figura 27b) e  $x = 0,30$  (Figura 27c). Além disso, os modos P7 e P8 apresentam deslocamento para uma emissão de alta energia na região azul, causada por um estresse produzido no eixo  $c$  da estrutura cristalina, que por sua vez é gerado pela introdução de  $\text{Sr}^{2+}$  com raio iônico ( $1,26 \text{ \AA}$ ), maior quando comparado ao do  $\text{Cu}^{2+}$  ( $0,73 \text{ \AA}$ ) (ALMEIDA et al., 2009; TENNE et al., 2004). (TENNE et al., 2001) observaram que as mudanças no modo P8 evidenciam uma transformação de fase de uma estrutura cúbica a uma ortorrômbica coincidindo com os resultados de difratometria de raios X, no qual foi identificada uma estrutura cúbica para o sistema CCTO e uma ortorrômbica para o sistema SCTO. Os 13 modos vibracionais foram observados no espectro da composição com  $x = 3,00$  sugerindo que o SCTO é um sistema de menor simetria (estrutura ortorrômbica) em relação à estrutura cúbica (CCTO). Além disso, a partir dos dados do refinamento e da simulação da estrutura, foi possível observar que o sistema SCTO apresenta poliedros de coordenação compartilhados pelas arestas e faces gerando stress na estrutura cristalina. Por outro lado, é necessário salientar que o modo localizado próximo de  $549 \text{ cm}^{-1}$  (P7) é relacionado ao modo fonônico TO4, geralmente encontrado na estrutura ortorrômbica de SCTO (TENNE et al., 2001). Os modos P12-P13 ( $740 \text{ cm}^{-1}$  e  $802$



$\text{cm}^{-1}$ ) são denominados modos acústicos, e não estão associados a estrutura cristalina. Como pode ser observado na Figura 25, as amostras com  $x = 0,00$ ;  $x = 0,15$  e  $x = 0,30$  apresentaram os três modos fundamentais, correspondentes ao  $\text{TiO}_6$ , e não há muita mudança entre os espectros, no entanto, nota-se que o modo correspondente a P5 diminui, o que pode ser explicado pela redução do número de graus de liberdade para o movimento de alguns átomos devido à existência de mais átomos na estrutura pela à adição de  $\text{Sr}^{2+}$ .

**Figura 27.** Espectros Raman para pós cerâmicos de  $\text{CaCu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  com (a)  $x = 0,00$ ; (b)  $x = 0,15$ ; (c)  $x = 0,30$  e (d)  $x = 3,00$  destacando os principais modos e alguns eventos relacionados ao poliedro de coordenação de  $\text{TiO}_6$ .

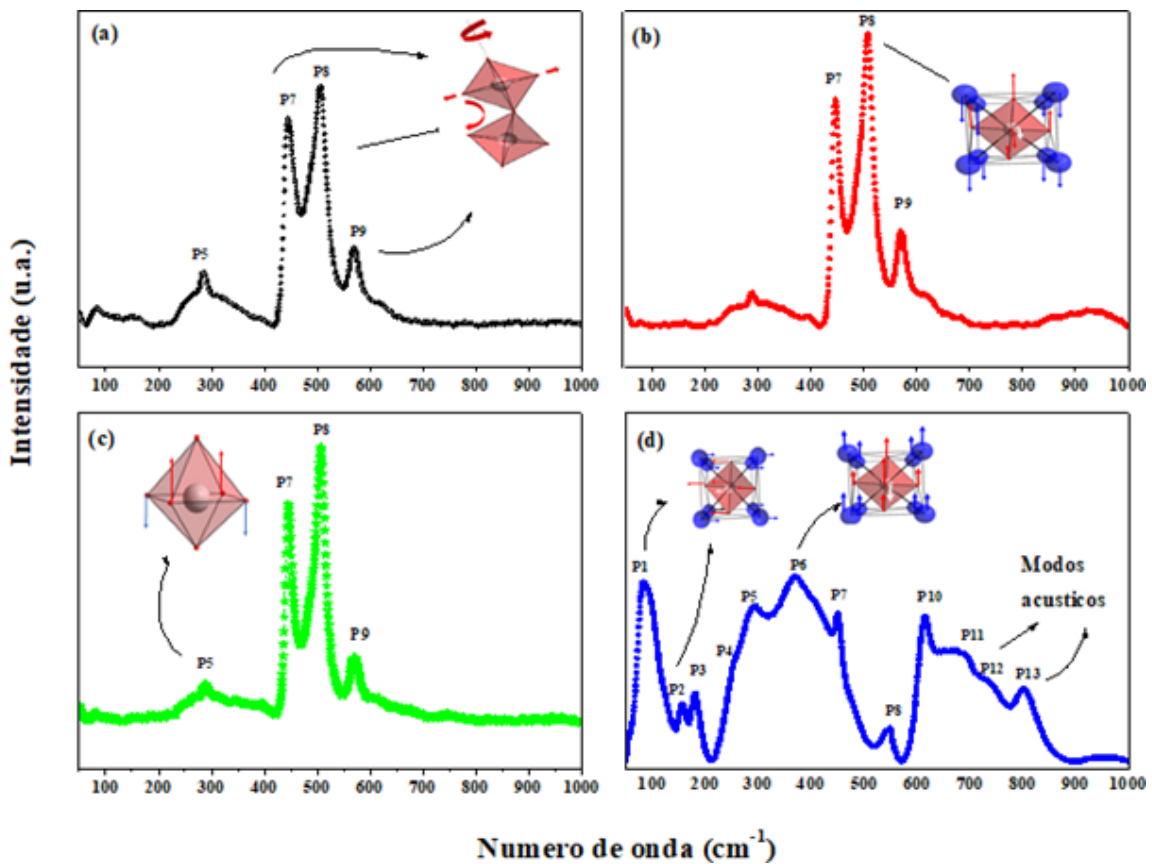


Figura elaborada pelo autor.

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

Na Figura 28 são apresentadas as micrografias dos pós calcinados a 1050°C e sua respectiva distribuição de tamanho de partícula. A Figura 28a, correspondente à composição  $x = 0,00$  a qual apresentou partículas com tamanho médio de 1,05  $\mu\text{m}$ , e morfologia preferencialmente cúbica. A composição com  $x = 0,15$  (Figura 28b) apresentou partículas com tamanhos em torno de 0,49  $\mu\text{m}$  e com presença de aglomerados. A composição com  $x = 0,30$  (Figura 28c) apresentou maior formação de aglomerados devido à diminuição do tamanho de partícula, o que levou ao aumento da área superficial e morfologia preferencialmente arredondada e, finalmente, na composição com  $x = 3,00$  (Figura 28d) foram observadas partículas com tamanho em torno de 0,05  $\mu\text{m}$  e, conseqüentemente, altamente aglomeradas. Desta forma, a adição de  $\text{Sr}^{2+}$  no sistema é responsável pelas mudanças morfológicas e pela diminuição no tamanho das partículas. (KIM; KANG, 2011) justificaram que a emissão no verde está associada com o tamanho de partícula, as quais sendo maiores apresentam emissões mais intensas no verde. (HRYCIW et al., 2004) mostram que partículas menores apresentam absorvância em comprimentos de onda menores e baixas intensidades, o que também ficou evidente no trabalho de (ORREGO et al., 2018) no qual foi encontrada uma absorvância próxima dos 600 nm para o CCTO e absorção perto dos 320 nm para o SCTO.

**Figura 28.** Micrografias dos pós cerâmicos de  $\text{CaCu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  com (a)  $x = 0,00$ ; (b)  $x = 0,15$ ; (c)  $x = 0,30$  e (d)  $x = 3,00$ .

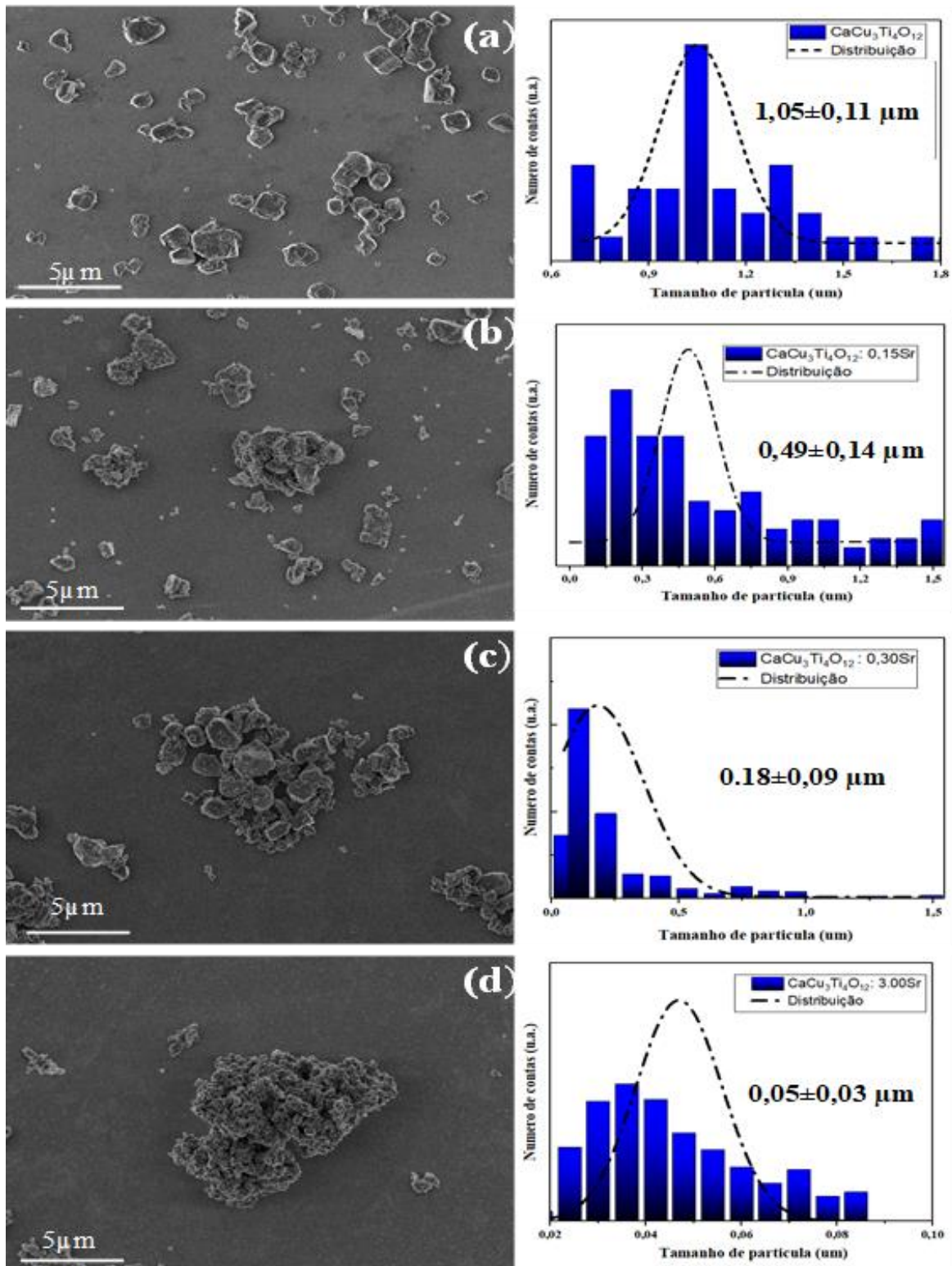


Figura elaborada pelo autor.

#### 5.1.4. Espectroscopia de fotoluminescência

A Figura 29 apresenta as curvas de fotoluminescência das composições tratadas a 1050°C e ilustra os efeitos sobre os pós cerâmicos de  $\text{CaCu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  modificados com  $\text{Sr}^{2+}$ . Como pode ser observado, a amostra com  $x = 0,00$  apresentou uma ampla proporção da emissão no azul e no verde, como já relatado por outros autores com relação ao CCTO (MOURA et al., 2016; OLIVEIRA et al., 2012; PARRA et al., 2008). A emissão próxima à região do azul (450 nm - 470 nm) é devido à presença de vacâncias de oxigênio produzidas em óxidos ternários com alterações na temperatura, conforme os trabalhos de T. Badapanda e LS Cavalcante (BADAPANDA et al., 2009; CAVALCANTE et al., 2009), assim como correspondente a sistemas com morfologia cúbica, tal como foi relatado por (PAUL et al., 2018). A introdução de  $\text{Sr}^{2+}$  no sistema produz uma diminuição na emissão do azul, o que está associado à mudança na morfologia das partículas, bem como à diminuição do tamanho de partícula, como observado nas amostras com  $x = 0,15$ ;  $x = 0,30$  e  $x = 3,00$ ; também responsável pela redução da emissão no verde (500 nm - 565 nm) conforme sugerido por (KIM; KANG, 2011). Por outro lado, segundo relatado por outros pesquisadores, a diminuição desta emissão com o aumento de  $\text{Sr}^{2+}$  é consequência da diminuição das cargas aprisionadas, assim como da menor interação elétron-buraco e da não recombinação do doador-aceitador (ZHANG et al., 2017). Ainda na Figura 28, pode ser observada a presença da emissão no laranja para a amostra com  $x = 0,00$ ; a qual aumenta para a amostra com  $x = 0,15$ , o que de acordo com L.H. Oliveira (OLIVEIRA et al., 2016) é atribuído à deficiência de  $\text{Cu}^{2+}$ , que para este trabalho é semelhante ao excesso de  $\text{Ca}^{2+}$  levado à formação de CCTO/CTO e como consequência gerando aumento de defeitos profundos.

**Figura 29.** Espectros fotoluminescentes para pós cerâmicos de  $\text{CaCu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  com (a)  $x = 0,00$ ; (b)  $x = 0,15$ ; (c)  $x = 0,30$  e (d)  $x = 3,00$ .

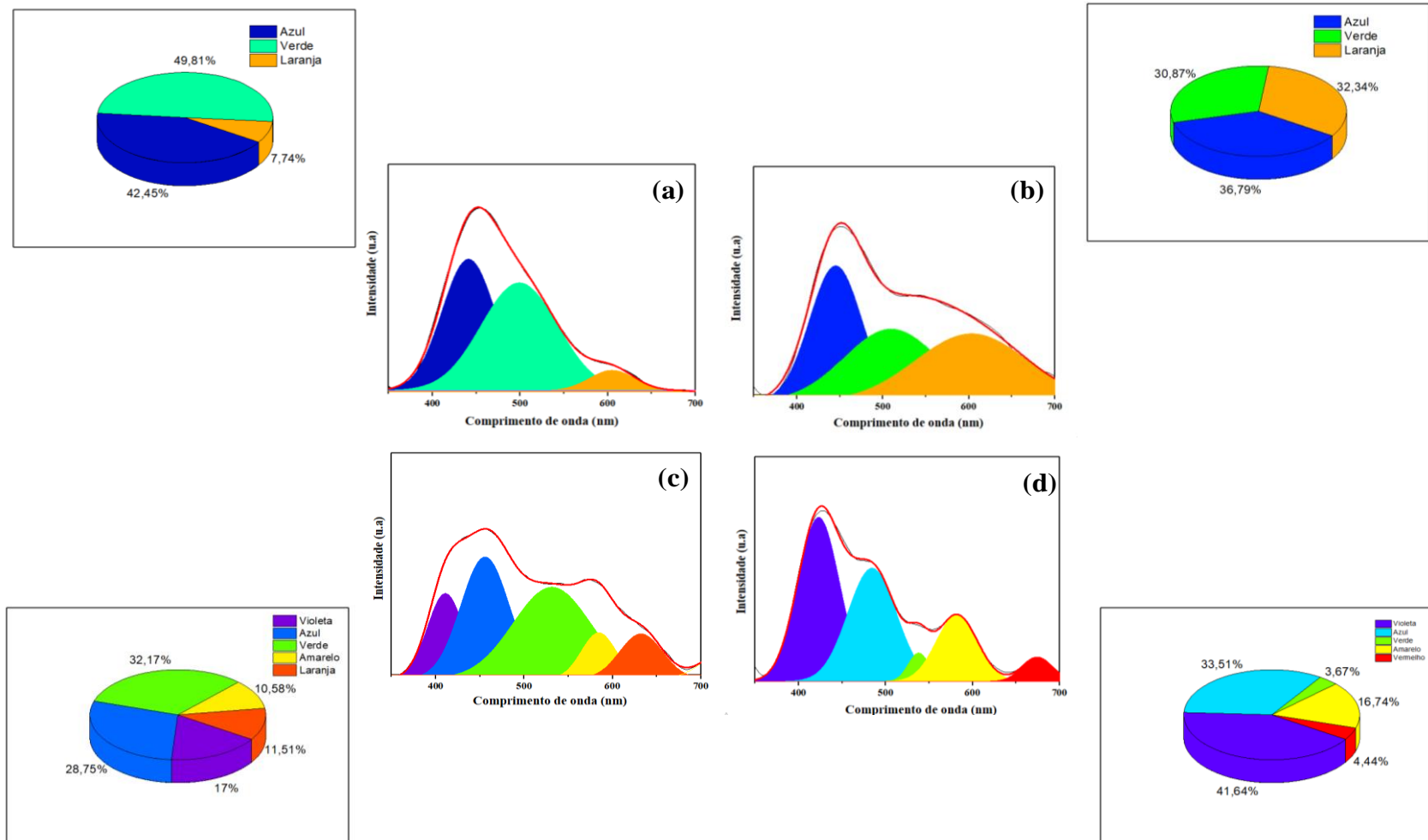


Figura elaborada pelo autor.

Dessa forma, as amostras com  $x = 0,30$  e  $x = 3,00$  apresentaram emissões nas regiões do violeta explicadas pela presença de defeitos rasos na banda proibida (CAVALCANTE et al., 2009). Da Figura 29 é possível observar a diminuição na emissão laranja entre as amostras  $x = 0,15$  e  $x = 0,30$ , e seu deslocamento tanto para a região do vermelho como para a região do amarelo na amostra com  $x = 3,00$ , como consequência do aumento de defeitos rasos e eliminação dos defeitos profundos, como esquematizado na Figura 30.

**Figura 30.** Representação esquemática com formação de defeitos rasos e profundos com adição de  $\text{Sr}^{2+}$  para o sistema  $\text{CaCu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (a)  $x = 0,00$ ; (b)  $x = 0,15$ , (c)  $x = 0,30$  e (d)  $x = 3,00$ .

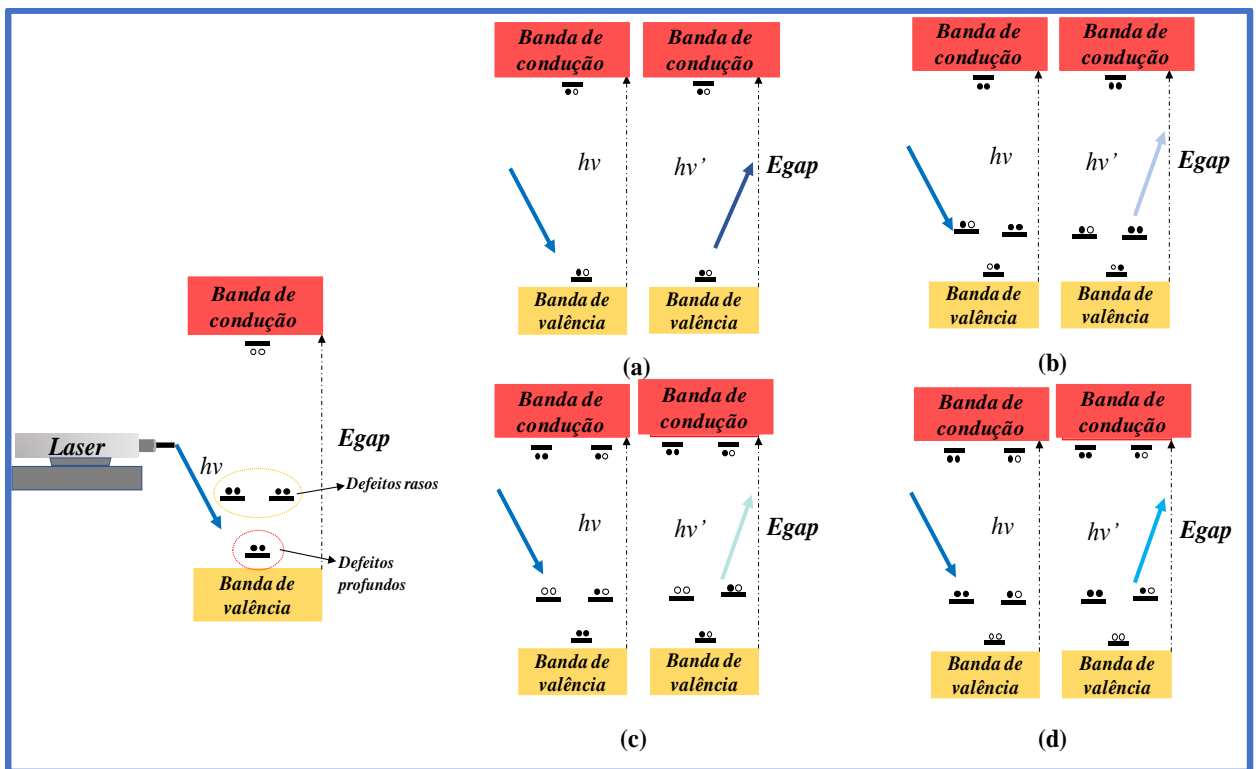


Figura elaborada pelo autor.

Os resultados deste estudo revelaram uma influência positiva dos íons  $\text{Sr}^{2+}$  nas propriedades ópticas. Esta substituição produz em princípio um aumento na banda proibida como apresentado no trabalho de (ORREGO et al., 2018), estimulando a presença de defeitos rasos e profundos atribuídos a vacâncias de oxigênio, o que permite a emissão fotoluminescente em diferentes comprimentos de onda. Todas as amostras possuem emissão na região do azul devido à introdução do  $\text{Sr}^{2+}$ , que causa estresse na estrutura cristalina e é associado a um estado de desordem entre os poliedros de coordenação, conforme corroborado por espectroscopia Raman e DRX.

Paralelamente, a Figura 31 apresenta o gráfico da *Commission Internationale de l'Éclairage* (CIE), o qual define as três cores primárias e a respetiva percepção do olho humano. Como pode-se observar a amostra com  $x = 0,00$  apresenta uma percepção no olho humano mais próxima do azul, com adição de  $\text{Sr}^{2+}$  ( $x = 0,15$  e  $x = 0,30$ ) houve um deslocamento da cor para uma percepção visual mais branca e a composição com  $x = 3,00$  mostrou uma percepção visual mais avermelhada, no entanto, todas próximas da região do azul. Esta percepção só é observada quando as amostras foram irradiadas com uma luz ultravioleta ou próximo à fonte de luz com a que foi realizada a medida de resposta fotoluminescente.

**Figura 31.** Digrama de cromaticidade indicando a percepção de cor para as amostras de  $\text{CaCu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  sendo B:  $x = 0,00$ ; C:  $x = 0,15$ ; D:  $x = 0,30$ ; E:  $x = 3,00$ .

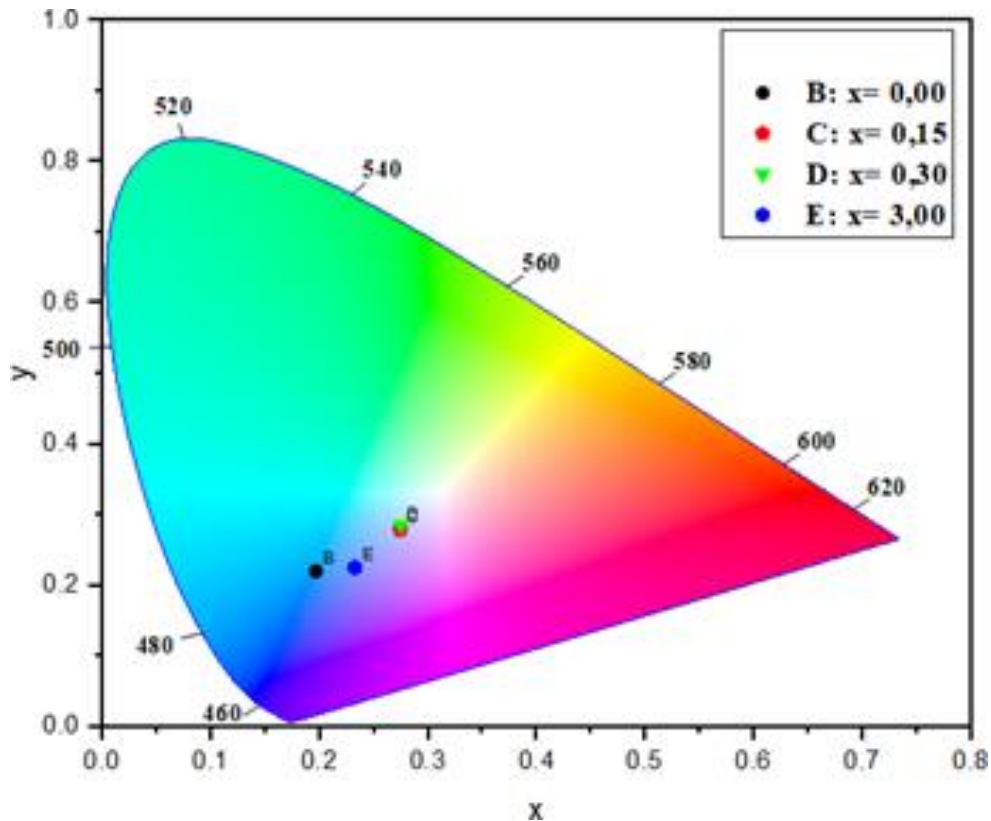


Figura elaborada pelo autor.

## 5.2. Cerâmicas na forma de bulk

De acordo com estudos prévios do nosso grupo, foram escolhidas as temperaturas de sinterização de  $1100^{\circ}\text{C}$  para as composições com  $x = 0,00$ ,  $x = 0,15$  e  $x = 0,30$ ; e  $1350^{\circ}\text{C}$  para a composição com  $x = 3,00$  (GONZALEZ, 2015). É necessário a escolha de duas temperaturas de sinterização para obter cerâmicas densas o qual é um requisito visando o uso em dielétricos e varistores. Quando se usa a temperatura de sinterização de  $1100^{\circ}\text{C}$ , as amostras com  $x = 3,00$  geram cerâmicas com densidades inferiores a 90%, enquanto que o uso da temperatura de sinterização de  $1350^{\circ}\text{C}$ , as amostras com  $x = 0,00$ ,  $0,15$  e  $0,30$  fundem.



### 5.2.1. Difractometria de raios X

A Figura 32 (a-d) apresenta os padrões de difração de raios X para todas as amostras na forma de *bulk*, indicando amostras com alta cristalinidade. Pode-se observar que a amostra  $x = 0,00$  (Fig. 32a) apresentou apenas a fase  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (CCTO), ICSD *Crystallographic Information File code* 91096, correspondente a uma estrutura perovskita cúbica com o grupo espacial *Im-3*. Por outro lado, a amostra  $x = 3,00$  (Fig. 32d) apresentou a fase  $\text{Sr}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{TiO}_3$  (SCTO), código ICSD 182762, com estrutura tetragonal e grupo espacial *I4/mcm*, como já relatado por outros pesquisadores (LI et al., 2007a; RANJAN; PANDEY, 2001; YANG; ZHANG, 2014). As amostras com  $x = 0,15$  e  $x = 0,30$ , (Fig. 32b- c), apresentaram uma mistura CCTO/SCTO com pequenas alterações na estequiometria, conforme resultados mostrados na Tabela 6. Na literatura é aceito que a formação do composto cerâmico CCTO/ $\text{CaTiO}_3$  (CCTO/CTO) é devido a mudanças estequiométricas entre  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  no sistema CCTO (ABU et al., 2016; KIM et al., 2007; SCHMIDT et al., 2013). Propõe-se aqui que a coexistência dessas fases nas condições intermediárias possa ser explicada em duas etapas: em primeiro lugar à remoção de  $\text{Cu}^{2+}$  produz a formação da fase CTO; e, em um segundo momento o  $\text{Sr}^{2+}$  entra nos sítios de  $\text{Ca}^{2+}$  das fases CTO e CCTO. Como apresentado na Tabela 6, nas amostras com  $x = 0,00$ ,  $0,15$  e  $0,30$  o CCTO é a fase principal, enquanto na amostra  $x = 3,00$  somente há presença do SCTO, sendo este, um sistema com fase pura.

**Figura 32.** Difratogramas de raios X para cerâmicas na forma de bulk para o sistema  $\text{CaCu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  com (a)  $x = 0,00$ ; (b)  $x = 0,15$ ; (c)  $x = 0,30$  e (d)  $x = 3,00$ .

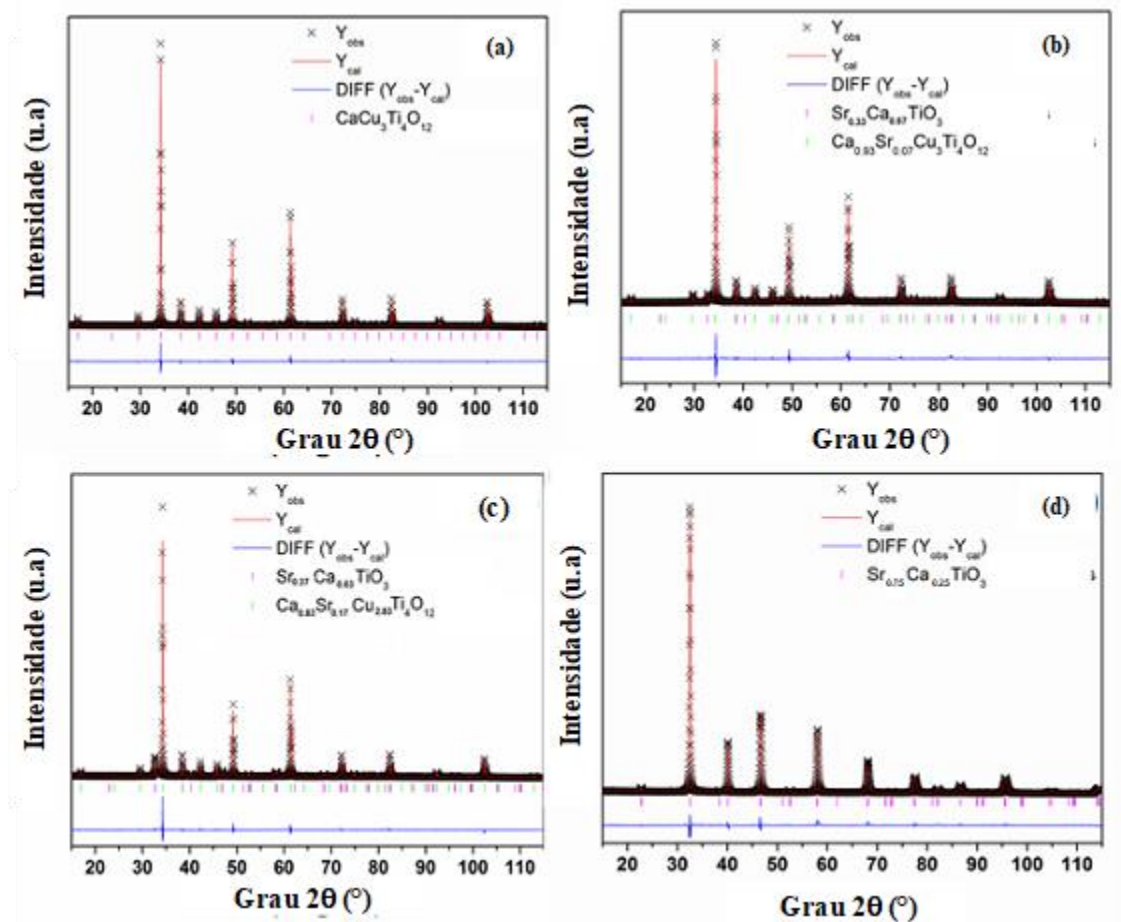


Figura elaborada pelo autor.

Assim mesmo, pode ser observado nas amostras com  $x = 0,00$  e  $x = 0,15$  na Tabela 6 que, o parâmetro de rede para a fase CCTO aumenta, com aumento no teor de  $\text{Sr}^{2+}$ , provavelmente efeito em consequência da entrada de  $\text{Sr}^{2+}(1,13\text{Å})$  no lugar do  $\text{Ca}^{2+}(0,99\text{Å})$ . Este também é observado, e ainda mais evidente, na fase SCTO, podendo ser explicado pela maior quantidade de  $\text{Sr}^{2+}$  ocupando os sítios de  $\text{Ca}^{2+}$ , como resultado de mudanças no grupo

especial  $Pbnm$ ,  $I4/mcm$  ou  $Pm3m$  conforme relatado na literatura (CARPENTER et al., 2006; MANIK; PRADHAN, 2006; YAMANAKA; HIRAI; KOMATSU, 2002). Os demais parâmetros expostos na Tabela 6 ( $\chi^2$ ,  $R_{wp}$  e  $R_{exp}$ ) indicam um refinamento adequado, uma vez que os valores são baixos e todos convergem conforme relatado na literatura.

**Tabela 6.** Parâmetros obtidos a partir do refinamento Rietveld das cerâmicas na forma de *bulk* para o sistema  $CaCu_{3-x}Sr_xTi_4O_{12}$  com  $x = 0,00; 0,15; 0,30$  e  $3,00$ .

Teor de $Sr^{2+}$	Estequiometria	Parâmetro de rede (Å)	wt (%)	$R_{Bragg}$ (%)	$\chi^2$	$R_{wp}$ (%)	$R_{exp}$ (%)
x = 0,00	$CaCu_3Ti_4O_{12}$	7,4009 (2)	100	2,67	1,66	3,96	2,34
x = 0,15	$Ca_{0,93}Sr_{0,07}Cu_{2,96}Ti_4O_{12}$ $Sr_{0,33}Ca_{0,67}TiO_3$	7,3949 (5)	94,6(3)	3,22	1,36	5,04	3,72
		5,4865 (7)	5,4 (3)	1,27			
		7,7430 (2)					
x = 0,30	$Ca_{0,83}Sr_{0,17}Cu_{2,83}Ti_4O_{12}$ $Sr_{0,63}Ca_{0,37}TiO_3$	7,4059 (3)	90,8	3,01	1,82	4,55	2,49
		5,4897(7)	(3)	2,69			
		7,7490 (2)	9,2 (3)				
x = 3,00	$Sr_{0,75}Ca_{0,25}TiO_3$	5,497 (1) 7,795 (3)	100	2,51	1,82	5,71	3,13

Tabela realizada pelo autor.

### 5.2.3. Análise microestrutural

A Figura 33 apresenta as micrografias obtidas por FEG-MEV a partir de elétrons retroespalhados para as diferentes composições. O tamanho médio de grão foi obtido pelo método dos interceptos, mesmo que algumas das composições tenham apresentado mistura de fase, determinou-se o tamanho médio dos grãos de forma geral conforme os dados relatados na

Tabela 7. A densidade das amostras foi obtida pelo método de Arquimedes e comparada com as densidades teóricas calculadas a partir dos parâmetros de refinamento, mostrando cerâmicas densas e indicando que as temperaturas de sinterização escolhidas foram adequadas.

A composição com  $x = 0,00$  (Figura 31 a) apresentou grãos homogêneos correspondentes à fase CCTO. A amostra com  $x = 0,15$  (Figura 31b) evidencia um elevado crescimento de grão, produzido provavelmente pela deficiência de  $\text{Cu}^{2+}$ , e com grãos menos arredondados. O aumento da fase SCTO na composição com  $x = 0,30$  (Figura 31c) influência na redução do tamanho médio do grão, sendo associado com o efeito *pining*, já discutido por alguns autores na literatura (JO; KIM; KIM, 2005; KIM et al., 2007)]. Finalmente, a composição com  $x = 3,00$  (Figura. 31d) para a fase pura de SCTO, mostrou grãos arredondados e baixa porosidade.

**Figura 33.** Micrografias por microscopia eletrônica de varredura das cerâmicas na forma de *bulk* à base de  $\text{CaCu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  com (a)  $x = 0,00$ ; (b)  $x = 0,15$ ; (c)  $x = 0,30$  e (d)  $x = 3,00$ .

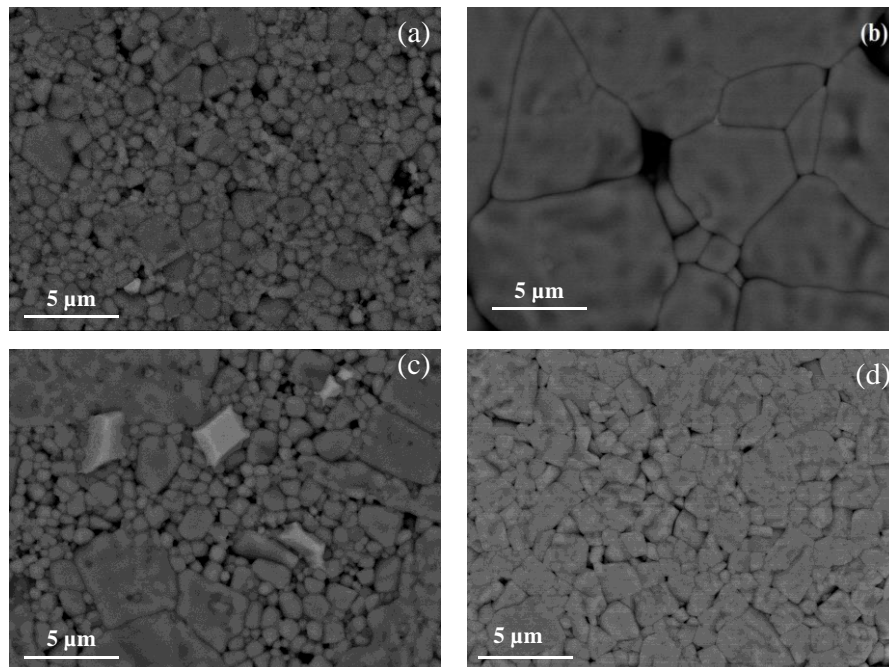


Figura elaborada pelo autor

**Tabela 7.** Tamanhos de grão e densidades obtidas pelo do método de Arquimedes para as cerâmicas na forma de bulk.

Teor de Sr <sup>2+</sup>	Tamanho médio de grão geral (µm)	Densidade (%)
x=0,00	1,24	95,61
x=0,15	10,96	98,74
x=0,30	3,59	95,87
x=3,00	2,24	95,71

Tabela elaborada pelo autor

Os EDS das amostras com x = 0,00 e x = 3,00 são apresentados na Figura 34 e confirmam a fase pura para estas duas composições, corroborando os resultados de DRX.

**Figura 34.** Análise de EDS sobre as amostras de CaCu<sub>3-x</sub>Sr<sub>x</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> com x = 0,00 e x = 3,00; indicando com vermelho grãos onde foi encontrado fase CCTO e azul indicando grãos com fase SCTO.

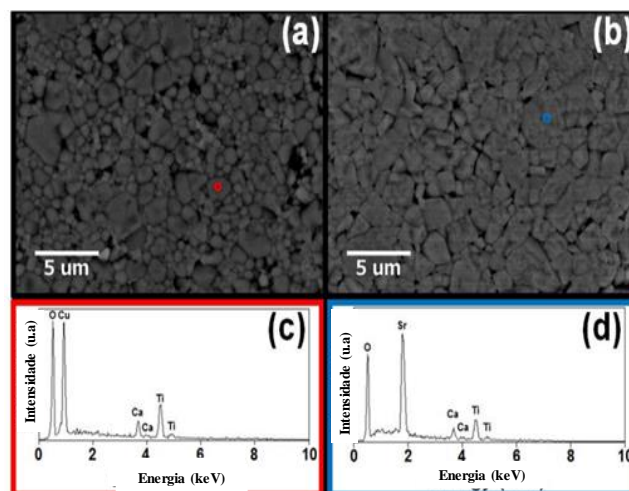


Figura elaborada pelo autor

Os resultados obtidos pela técnica EDS são apresentados na Figura 35, mostrando que as amostras com  $x = 0,15$  apresentaram grãos de duas fases, conforme apontado pelo refinamento Rietveld. Na amostra com  $x = 0,30$ , além de detectar as duas fases de CCTO e SCTO, como demonstrado pela análise de DRX, foi observada também a presença da fase CuO que, deve ser inferior a 5% em massa, uma vez que não foi uma fase detectada por DRX. Por outro lado, pode constatar-se que o  $\text{Sr}^{2+}$  se encontra entre os elementos encontrados nesse sistema, o que implica que a fase majoritária (CCTO) alterações na sua estequiometria corroborando os resultados obtidos pelo refinamento Rietveld.

**Figura 35.** Análise de EDS das amostras de  $\text{CaCu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  com  $x = 0,15$  e  $x = 0,30$ ; indicando com vermelho os grãos onde foi encontrado fase CCTO com alguns traços de  $\text{Sr}^{2+}$  e azul indicando os grãos com a fase SCTO e amarelo grãos correspondentes à fase CuO.

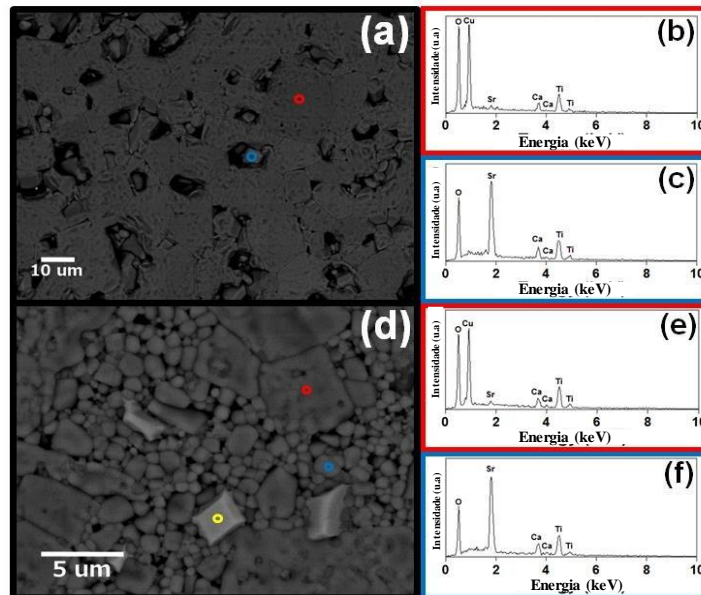


Figura elaborada pelo autor.

### 5.2.3. Análise da resposta dielétrica.

A Figura 36 apresenta as curvas da permissividade dielétrica vs frequência para cada composição. Para composição  $x = 0,00$ ; a permissividade dielétrica foi da ordem de  $10^4$  com uma perda dielétrica de 0,04 a 10 kHz. Esse comportamento é semelhante ao relatado em outros trabalhos de pesquisa com o sistema CCTO (SUBRAMANIAN et al., 2000; YANG; WANG; LIU, 2014). Por outro lado, a composição com  $x = 0,15$  apresentou maior permissividade dielétrica se comparada à composição de CCTO ( $x = 0,00$ ), e o valor permanece constante na faixa de frequências de 1Hz a 100kHz. O aumento da constante dielétrica para a amostra com  $x = 0,15$  é associado ao crescimento dos grãos, conforme mostrado na Figura 33b e discutido por outros pesquisadores (BOONLAKHORN et al., 2017; CAPSONI et al., 2004). Na composição com  $x = 0,30$  houve uma diminuição na permissividade dielétrica se comparada à composição  $x=0,15$ ; provavelmente devido a redução do tamanho médio dos grãos. No entanto, a composição  $x = 0,30$  apresentou um valor de permissividade dielétrica maior que a composição com  $x = 0,00$ . Todavia, a composição com  $x = 3,00$  apresentou uma permissividade menor, da ordem de  $10^2$  quando comparada com as outras composições, e que está relacionada com a presença de  $Sr^{2+}$ , apresentando características isolantes típicas de sistemas baseados no  $SrTiO_3$  e  $CaTiO_3$ , assim como de sistemas cerâmicos com menor constante dielétrica, conforme indicado em alguns artigos científicos (BICKEL et al., 1989b; CAPSONI et al., 2004; YANG et al., 2017a; ZHU et al., 2011).

**Figura 36.** Gráficos de permissividade dielétrica em função da frequência para cerâmicas na forma de *bulk* do sistema à base de  $\text{CaCu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  com (a)  $x = 0,00$ ; (b)  $x = 0,15$ ; (c)  $x = 0,30$  e (d)  $x = 3,00$ .

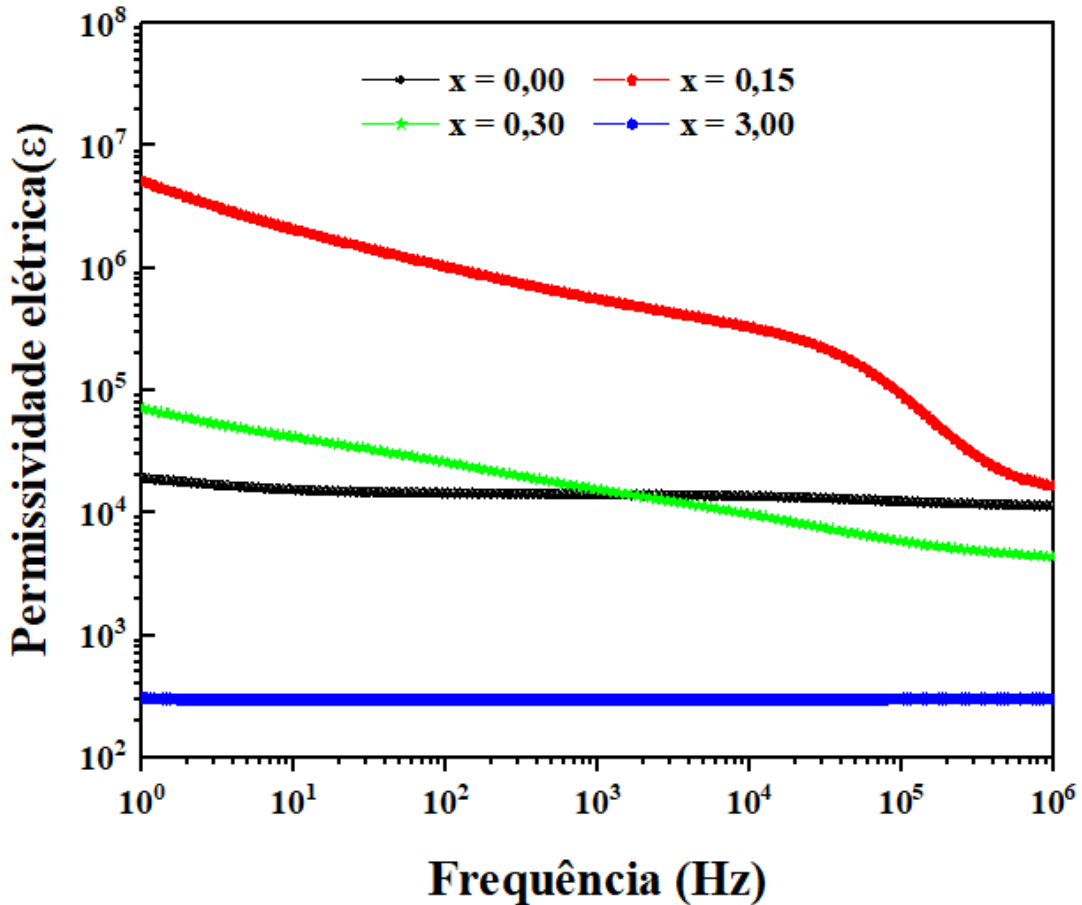


Figura elaborada pelo autor.

A Figura 37 apresenta a perda dielétrica para as diferentes composições. Observa-se baixa perda dielétrica para  $x = 0,00$ . Por outro lado, as composições  $x = 0,15$  e  $0,30$  apresentaram perdas dielétricas grandes, que podem ser atribuídas a defeitos produzidos no material devido a saída de  $\text{Cu}^{2+}$  e entrada de  $\text{Sr}^{2+}$ . Além disso, a composição  $x = 3,00$  apresentou uma baixa perda dielétrica, constante em uma ampla faixa de frequência.



**Figura 37.** Gráficos de perda dielétrica em função da frequência para cerâmicas na forma de bulk do sistema à base de  $\text{CaCu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  com (a)  $x = 0,00$ ; (b)  $x = 0,15$ ; (c)  $x = 0,30$  e (d)  $x = 3,00$ .

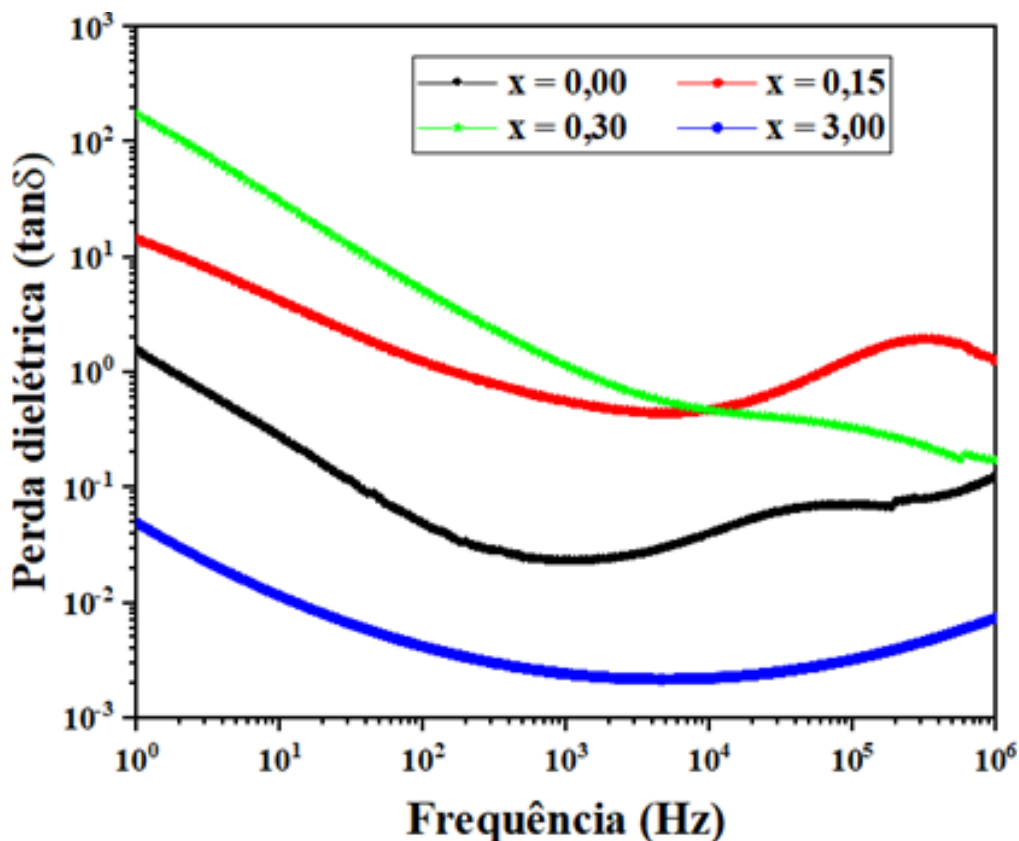


Figura elaborada pelo autor

Na figura 38 são apresentados os gráficos da capacitância em paralelo e o resultado simulado usando o programa ZView. Para a simulação correta destes, foi necessário, no caso das fases puras simular o equivalente a três circuitos, um para o grão, outro para o contorno de grão e um para o eletrodo. Com relação as composições que apresentaram duas fases, foi necessário simular um conjunto de circuitos em serie, correspondentes aos respectivos grãos, e contornos de grão das diferentes fases, para os eletrodos foi suficiente com simular um circuito entendendo que eles fazem um sanduiche com os respectivos grãos e contornos. Nos gráficos

das simulações pode ser observado que a capacitância de contorno de grão ( $C_p \rightarrow$  altas frequências) para as amostras com  $x = 0,00$ ;  $x = 0,30$  e  $x = 3,00$  é baixa com relação à amostra  $x = 0,15$  a qual apresentou a maior constante dielétrica. Por outro lado, a presença de defeitos como produto de mudanças estruturais se localiza próximos aos contornos de grãos (FLEIG; MAIER, 1998; MARK E. ORAZEM; BERNARD TRIBOLLET, 2017; SI et al., 2002), os quais são esquematizados na simulação por elementos de fase constante (CPE), cujos valores são apresentados na Tabela 8 vale a pena também esclarecer que o parâmetro  $\alpha$  não é o mesmo que o coeficiente de não linearidade, determinado para varistores, neste caso trata-se de um fator que indica qual é o caráter do CPE, sendo 0 um CPE com comportamento resistivo, e 1 com comportamento capacitivo.

**Figura 38.** Capacitância em paralelo, teórica e experimental versus frequência de  $\text{CaCu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  para amostras: (a)  $x = 0,00$ ; (b)  $x = 0,15$ ; (c)  $x = 0,30$  e (d)  $x = 3,00$ .

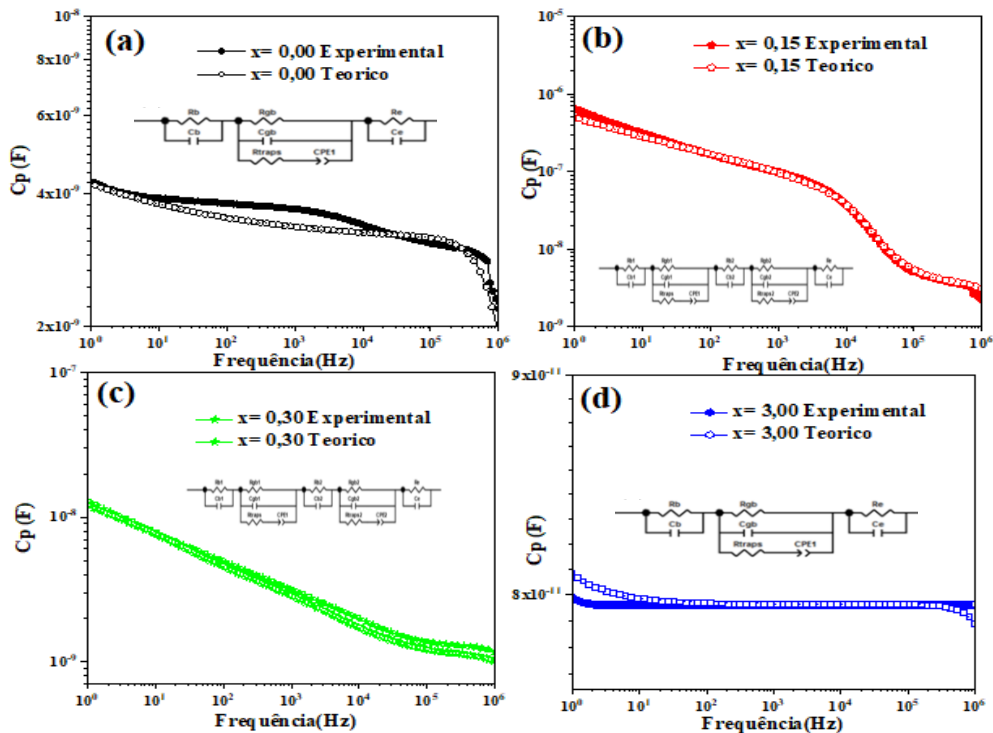


Figura elaborada pelo autor.

Segundo a literatura, a perda dielétrica é proporcional à capacitância dos contornos de grão e inversamente proporcional à sua resistência (THOMAS et al., 2015). Em concordância com isto, pode ser dito que o incremento na perda dielétrica para a amostra com  $x = 0,30$  é associada ao aumento da capacitância do contorno de grão da fase CCTO. Analogamente, a menor perda dielétrica das amostras que apresentaram essa redução se deve ao aumento da resistência do contorno de grão, a qual aumenta com maiores percentuais da fase SCTO no sistema. Este comportamento surge como resultado da presença de grãos condutores e contornos de grão resistivos, o que já foi explicado e discutido pelo modelo IBLC (FLEIG; MAIER, 1998; ZHENG et al., 2011).

O valor de  $R_{gb}$  para cada fase foi obtido em  $\omega \rightarrow 0$ , este é apresentado na Tabela 8, acompanhado das respectivas simulações, como mostra a Figura 39. A resistência de contorno de grão para a amostra com  $x=0,00$  é em torno de  $10^8$ . Nas composições com  $x = 0,15$  e  $x = 0,30$ ; foi evidenciada uma diminuição devido à presença de duas fases nestes sistemas, no entanto, esta resistência começa ser maior com o crescimento na proporção da fase SCTO, de tal forma que para a amostra com  $x = 3,00$  houve uma grande resistência de contorno de grão o que levou a ter baixa resposta dielétrica.

**Figura 39.** Resistência em paralelo para amostras de  $\text{CaCu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  para : (a)  $x = 0,00$ ; (b)  $x = 0,15$ ; (c)  $x = 0,30$  e (d)  $x = 3,00$ .

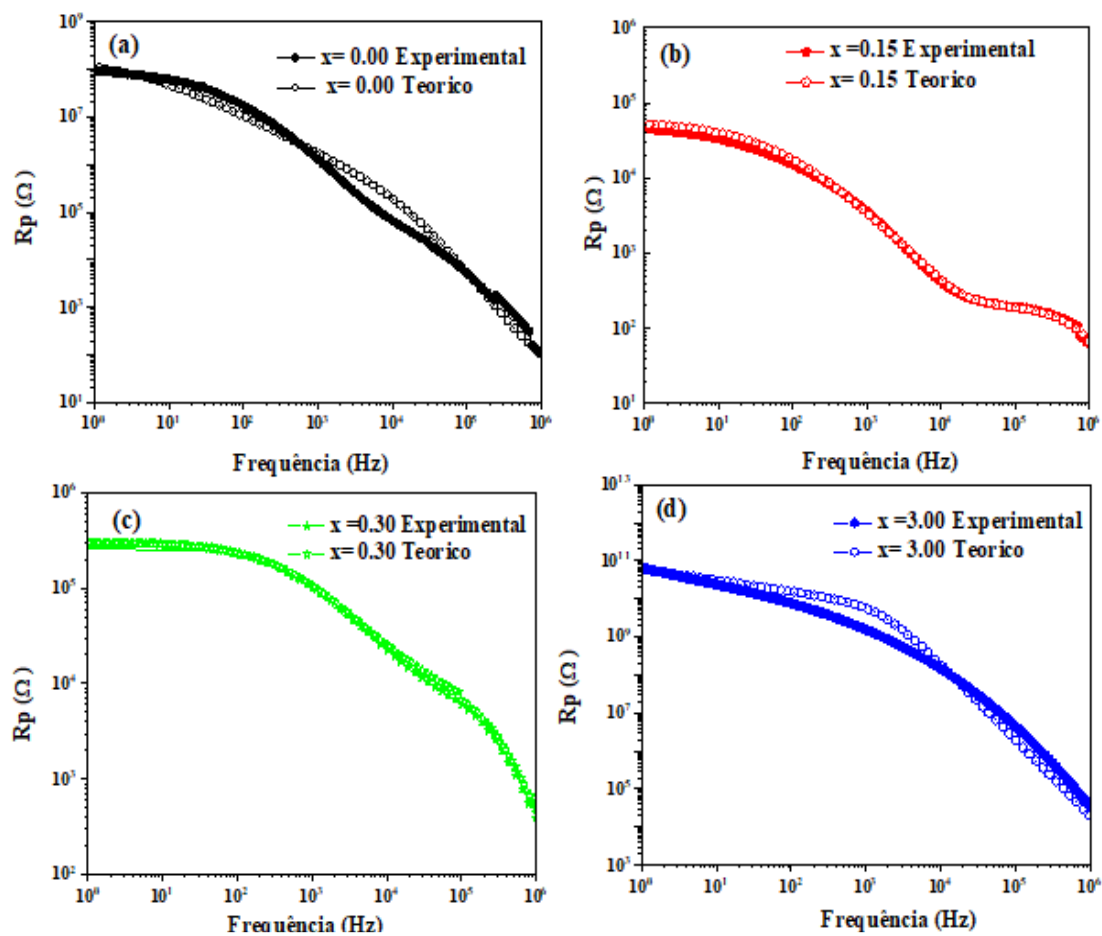


Figura elaborada pelo autor.

**Tabela 8.** Parâmetros obtidos a partir de simulações de Espectroscopia de Impedância (IS) de amostras de  $\text{CaCu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ( $0,00 \leq x \leq 3,00$ ).

Teor $\text{Sr}^{2+}$	fase 1 (CCTO)									fase 2 (SCTO)						
	Re	Ce	Rgb	Cgb	Rtraps	CPE	$\alpha$	Gb	Rb	Rgb	Cgb	Rtraps	CPE	$\alpha$	Gb	Rb
x = 0,00	1	1,00E-05	1,45E+08	2,86E-09	6,00E+02	1,82E-09	0,9	5,00E-12	4,00E+01	-	-	-	-	-	-	-
x = 0,15	1	1,00E-05	5,60E+04	6,80E-08	9,00E+02	8,50E-07	0,7	1,20E-12	8,00E+00	1,57E+02	5,00E-09	9,00E+02	1,30E-09	1,0	1,00E-12	1,00E+01
x = 0,30	1	1,00E-05	2,91E+05	1,72E-09	4,00E+03	2,10E-08	0,74	1,20E-12	1,00E+01	1,00E+04	5,44E-09	1,70E+03	2,00E-07	0,7	1,00E-12	3,00E+01
x = 3,00	1	1,00E-05	-	-	-	-	-	-	-	9,30E+11	7,96E-11	1,00E+02	1,02E-11	0,3	2,00E-12	2,00E+02

Tabela elaborada pelo autor.

#### 5.2.4. Análise da resposta não ôhmica.

A Figura 40 apresenta gráficos de densidade de corrente vs campo elétrico para todas as amostras. Pode-se observar uma diminuição no campo elétrico de ruptura ( $E_b$ ) e no coeficiente de não linearidade ( $\alpha$ ), além de um aumento da corrente de fuga ( $I_l$ ) para as amostras  $x = 0,15$  e  $x = 0,30$  quando comparadas com a amostra CCTO pura ( $x = 0,00$ ), o que é coerente com a alta permissividade apresentada por estas amostras, corroborando as características antagônicas destas duas propriedades (JUMPATAM; THONGBAI, 2016; SAHU et al., 2018; SHOAR ABOUZARI et al., 2009; SINGH; MOHAPATRA; AGRAWAL, 2009). Por outro lado, a amostra  $x = 3,00$  apresentou um aumento no campo elétrico de ruptura ( $E_b$ ) e coeficiente de não linearidade ( $\alpha$ ), bem como uma diminuição na corrente de fuga ( $I_l$ ). O insert na Figura 40 mostra a resistência dos grãos obtida a partir do coeficiente angular da curva tensão vs corrente. Pode-se observar que aumentando-se o percentual de  $\text{Sr}^{2+}$ , reduz-se a resistência associada aos grãos das amostras  $x = 0,15$  e  $0,30$ , quando comparadas com  $x = 0,00$ ; enquanto, para a amostra  $x = 3,00$ , um aumento na resistência do grão é obtido.

O aumento do campo elétrico de ruptura para a amostra  $x = 3,00$  está associado com o aumento da fase SCTO, o que foi demonstrado através das simulações para esta amostra (Tabela 8). Houve um aumento nos valores de  $R_{gb}$  causando a redução da corrente de fuga. Portanto, os diferentes fatores que poderiam explicar o comportamento elétrico das amostras com valores de  $\text{Sr}^{2+}$  menores que  $0,30$  são os seguintes: (1) a fase CCTO como sistema principal, dominando o caráter dielétrico para esses sistemas; (2) íons  $\text{Sr}^{2+}$  ocupando os sítios de  $\text{Ca}^{2+}$  como mostrado na análise de DRX, influencia a condutividade do grão, tornando-o menos resistivo para as amostras com  $x=0,15$  e  $0,30$  quando comparado ao CCTO ( $x = 0,00$ ) e; (3) o aumento da capacitância dos contornos de grão, que está intimamente

relacionado ao aumento da perda dielétrica desses sistemas. Por outro lado, pode-se propor que, para amostras com maior concentração de  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $x = 0,30$ , a fase predominante é SCTO, que apresenta um comportamento mais resistivo, favorecendo a formação de sistemas com propriedade não-ôhmica.

**Figura 40.** Campo elétrico versus densidade de corrente (E-J) de  $\text{CaCu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ , ( $0,00 \leq x \leq 3,00$ ) com gráficos inseridos de tensão versus corrente (V-I).

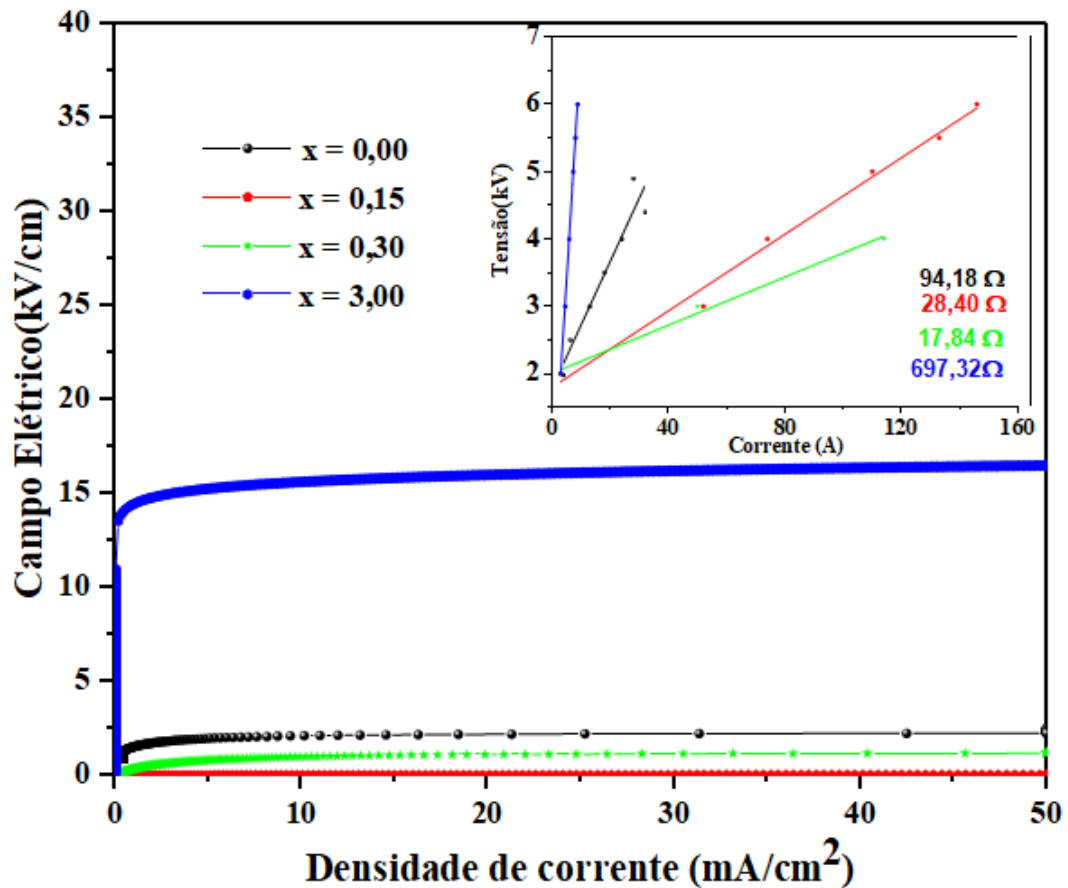


Figura elaborada pelo autor.

Na Tabela 9 encontram-se todos os valores obtidos a partir das medidas de impedância e da resposta não-ôhmica para todas as amostras, mostrando que o aumento de  $\text{Sr}^{2+}$  favorece na diminuição da corrente de fuga, a qual se encontra associada a diminuição da perda dielétrica dos sistemas.

**Tabela 9.** Parâmetros obtidos a partir das medidas de impedância e curvas de J vs E.

Teor de $\text{Sr}^{2+}$	Permissividade dielétrica (1 kHz)	Perda dielétrica (10 kHz)	$\alpha$	$E_b$ (kV/cm)	$I_l$
					( $\mu\text{A}$ )
<b>x = 0,00</b>	13653	0,04	5,7	1,9	312,58
<b>x = 0,15</b>	327979	0,483	2,48	0,06	885,08
<b>x = 0,30</b>	10013	0,458	1,7	0,82	567,44
<b>x = 3,00</b>	251	0,002	9,76	15,26	12,35

Tabela elaborada pelo autor.

Na Figura 41 é apresentado graficamente um resumo, salientando o efeito da influência do  $\text{Sr}^{2+}$  na estrutura, microestruras e propriedade dielétrica e não ôhmicas dos respectivos sistemas, como pode ser observado, é notável o efeito do  $\text{Sr}^{2+}$  na mudança da microestrutura produzindo grãos com morfologias e tamanhos diferentes, assim como da estrutura do sistema, onde se partiu de um sistema puro de CCTO, passando por um compósito cerâmico composto por as fases CCTO e SCTO em diferentes proporções, e chegando novamente a um sistema puro, correspondente a fase SCTO. Além disso pode concluir que as



amostras que apresentaram como fase maioritária o CCTO, obtiveram promissórios resultados para aplicações em dielétricos e capacitores, e as amostras com maior presença da fase SCTO evidenciou a partir dos parâmetros coeficiente de não linearidade e corrente de fuga significativos resultados para aplicação em varistores.

**Figura 41.** Resumo gráfico a partir dos resultados obtidos para cerâmicas de  $\text{CaCu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ , com  $x = 0,00$   $x = 0,15$   $x = 0,30$   $x = 3,00$ .

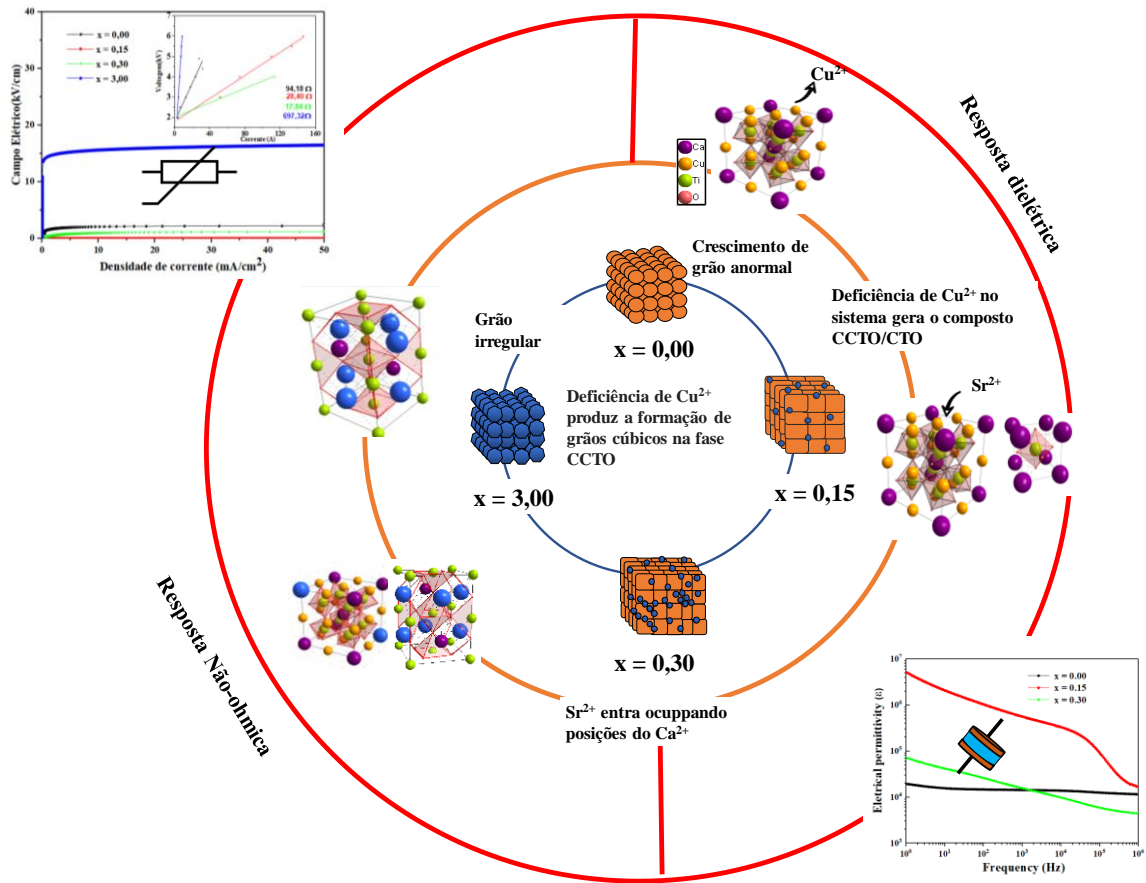


Figura elaborada pelo autor

### 5.3. Filmes Finos

#### 5.3.1. Filmes densos

##### 5.3.1.1. Análise estrutural

Na Figura 42 são apresentados os difratogramas de raios X correspondentes aos filmes densos depositados por *RF-sputtering*. Nos filmes obtidos a partir do alvo de CCTO (Figura 42a), depositados com a câmara aquecida a 250 °C, existe presença de picos correspondentes a fase CCTO e outros correspondentes a TiO<sub>2</sub>, isto pode ser explicado por duas suposições: a primeira está relacionada com a energia dentro da câmara quando esta é aquecida, gera a possibilidades de existir maior número de colisões entre as espécies da câmara e o alvo, produzindo formação de outras fases. A segunda possibilidade é devido a que a deposição é gerada pelos átomos desprendidos após múltiplas colisões, por tanto, existe maior probabilidade de formação de fases secundárias, principalmente tratando-se de um sistema com três cátions. Já para os filmes depositados a temperatura ambiente, mas tratados termicamente a 250°C houve presença da fase CCTO, no entanto, aparecem traços da fase CTO, o qual pode ser explicado por uma possível deficiência de Cu<sup>2+</sup> o qual já foi relatado na literatura para pós e *bulks* (KIM et al., 2008; LI et al., 2011), o qual neste tipo de deposição é mais provável de acontecer pois não é possível controlar a razão de átomos de Cu<sup>2+</sup> depositados depois da colisão. No caso do filme depositado em temperatura ambiente mas tratado a 600°C foi obtida a fase pura de CCTO tal qual obtida por (FOSCHINI et al., 2016).

**Figura 42.** Difratomogramas obtidos para os filmes finos densos depositados por *RF-sputtering* para  $\text{CaCu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  com (a)  $x = 0,00$  (CCTO) e (b)  $x = 0,15$  e, sendo D 250°C (Depositado com câmara aquecida 250°C), 250°C e 600°C (Filmes depositados a temperatura ambiente mas tratados a 250°C e 600°C respectivamente).

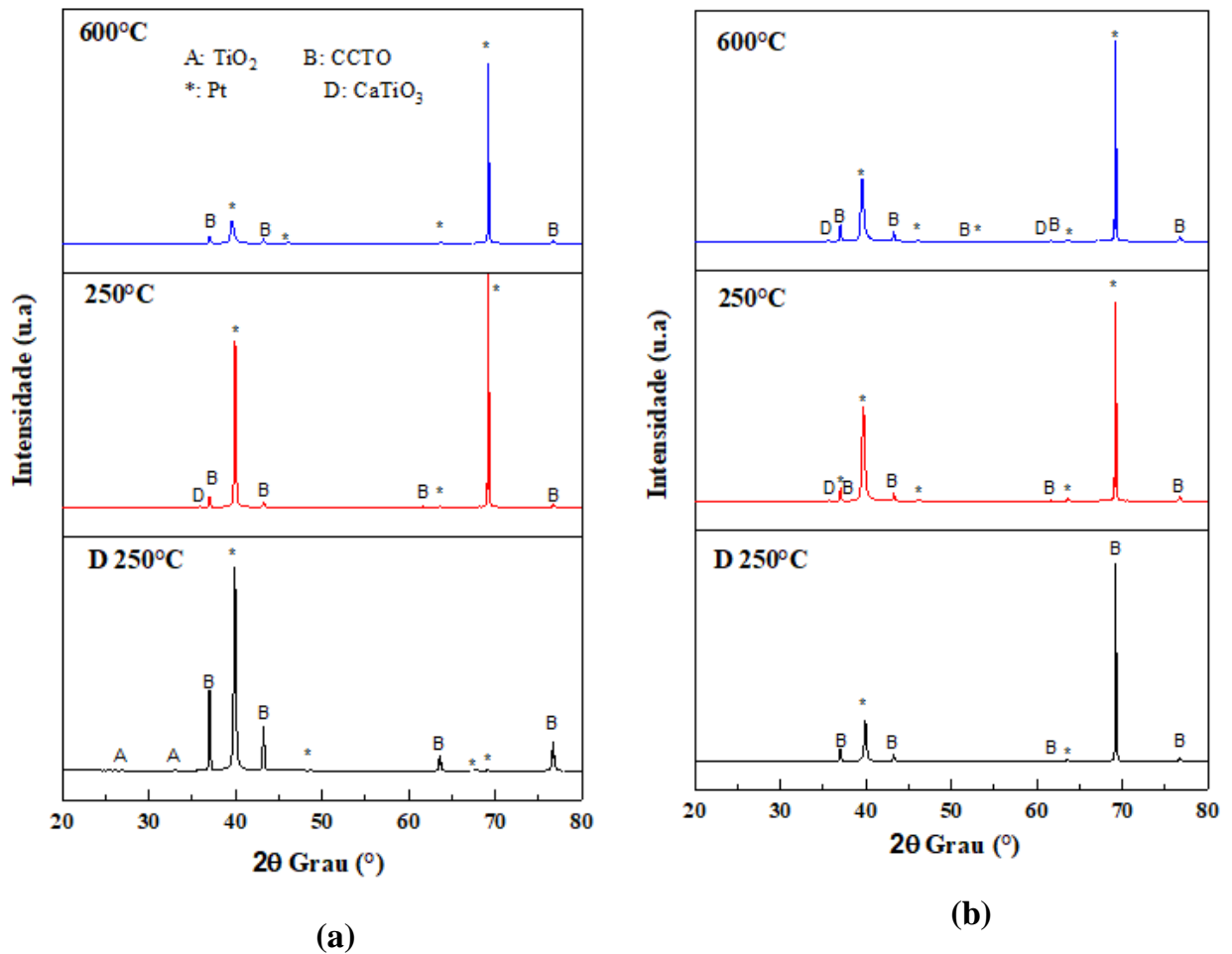


Figura elaborada pelo autor.

A partir da análise dos difratogramas dos filmes depositados a partir do alvo com  $x=0,15$  (Figura 42b) conclui-se que não houve formação da fase  $\text{TiO}_2$ , quando depositados em câmara aquecida, o que pode ser associado à adição de  $\text{Sr}^{2+}$ , que gera uma energia de ligação maior com átomos de Ti evitando a formação desta fase. Nos filmes tratados a 250°C, foi

identificada a presença da fase CTO o qual como foi discutido para a fase pura pode ser devido a deficiência de  $\text{Cu}^{2+}$ .

### **5.3.1.2. Análise microestrutural**

A Figura 43, mostra as micrografias obtidas para os filmes densos de CCTO depositados pela técnica de *RF-sputtering*. A Figura 43(a), correspondente ao filme depositado com a câmara aquecida, mas sem tratamento térmico, apresentou baixa porosidade, grãos com tamanho médio de 30 nm e morfologia arredondada. Nos filmes depositados a temperatura ambiente e tratados a temperatura de 250°C (Figura 43b) os grãos apresentam formas mais alongadas e tamanho médio aproximado de 70 nm, crescimento de grão produzido pelo tratamento térmico, além disso é possível notar a presença de pontos brilhantes ao longo da amostra, possivelmente carregamento de elétrons, conforme resultados obtidos usando difratometria de raios X. Os filmes tratados a 600°C (Figura 43c) apresentaram uma distribuição bimodal de grãos uma com tamanho médio de 200 nm os quais são alongados e outra com 10 nm.

**Figura 43.** Microestrutura de filmes densos para o sistema à base de  $\text{CaCu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  com  $x = 0,00$  tratados (a)  $250^\circ\text{C}$  dentro da câmara, (b) com tratamento térmico de  $250^\circ\text{C}$  por 2h e (c) com tratamento térmico de  $600^\circ\text{C}$ .

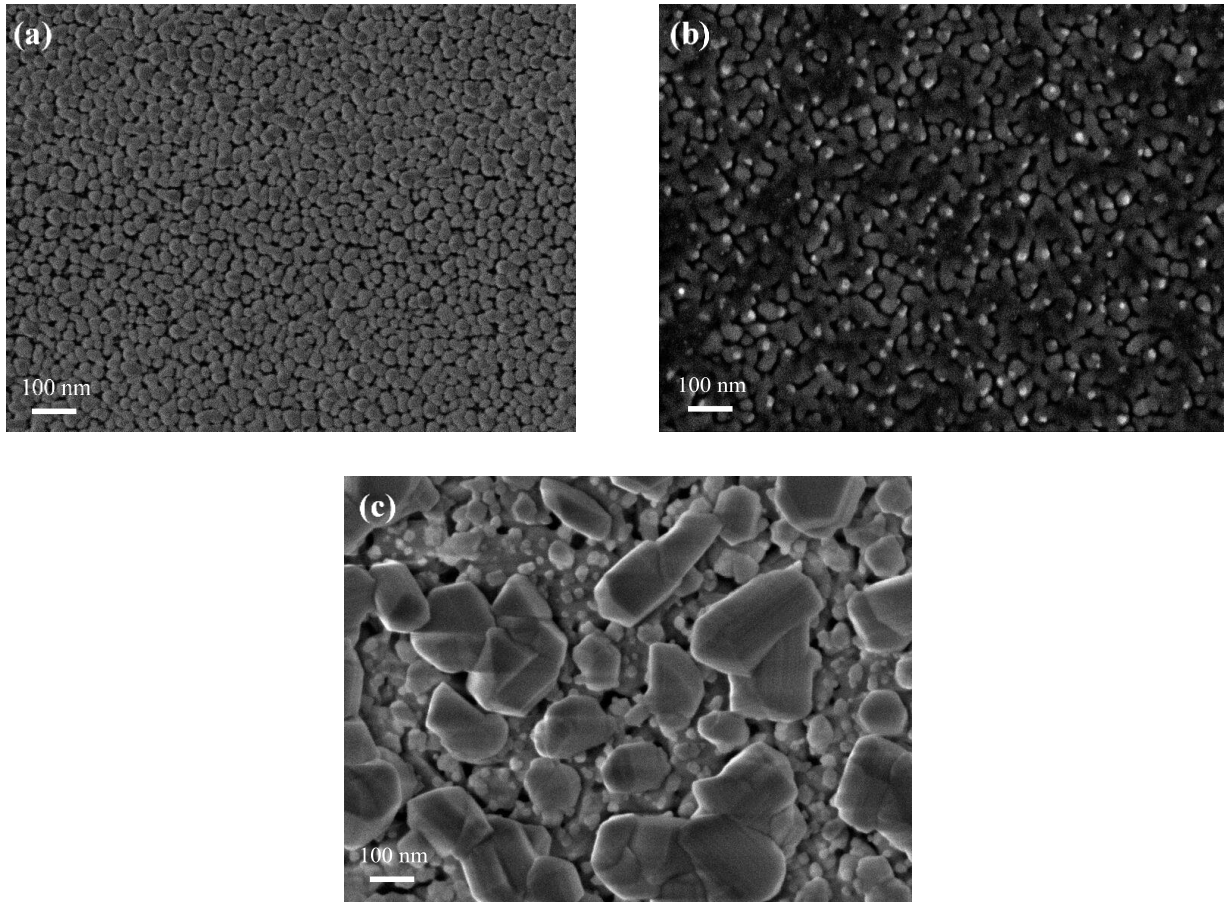


Figura elaborada pelo autor.

Na Figura 44 são apresentadas as micrografias para os filmes densos com composição  $x = 0,15$ . Pode-se observar que a adição de  $\text{Sr}^{2+}$  gera uma diminuição no tamanho dos grãos, inclusive nas composições tratadas termicamente (Figura 44b-c) quando comparada com a amostra com  $x = 0,00$  o qual também foi evidenciado para os pós cerâmicos onde a adição de  $\text{Sr}^{2+}$  gerou uma diminuição no tamanho da partícula. A análise microestrutural permite ainda inferir ser um filme com maior densidade quando comparados com os filmes de  $x = 0,00$ . O crescimento anormal do grão tanto para a amostra com  $x = 0,00$  como para  $x = 0,15$  quando

cristalizadas a 600°C segundo explicado por (TRIPATHY et al., 2017) possivelmente tem relação com a migração atômica das partículas para locais com menor energia de superfície que com ajuda do aumento de temperatura faz estas coalescer obtendo grãos maiores.

**Figura 44.** Microestrutura de filmes densos para o sistema à base de  $\text{CaCu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  com  $x = 0,15$  tratados (a) a 250°C dentro da câmara, (b) com tratamento térmico de 250°C por 2h e (c) com tratamento térmico de 600°C.

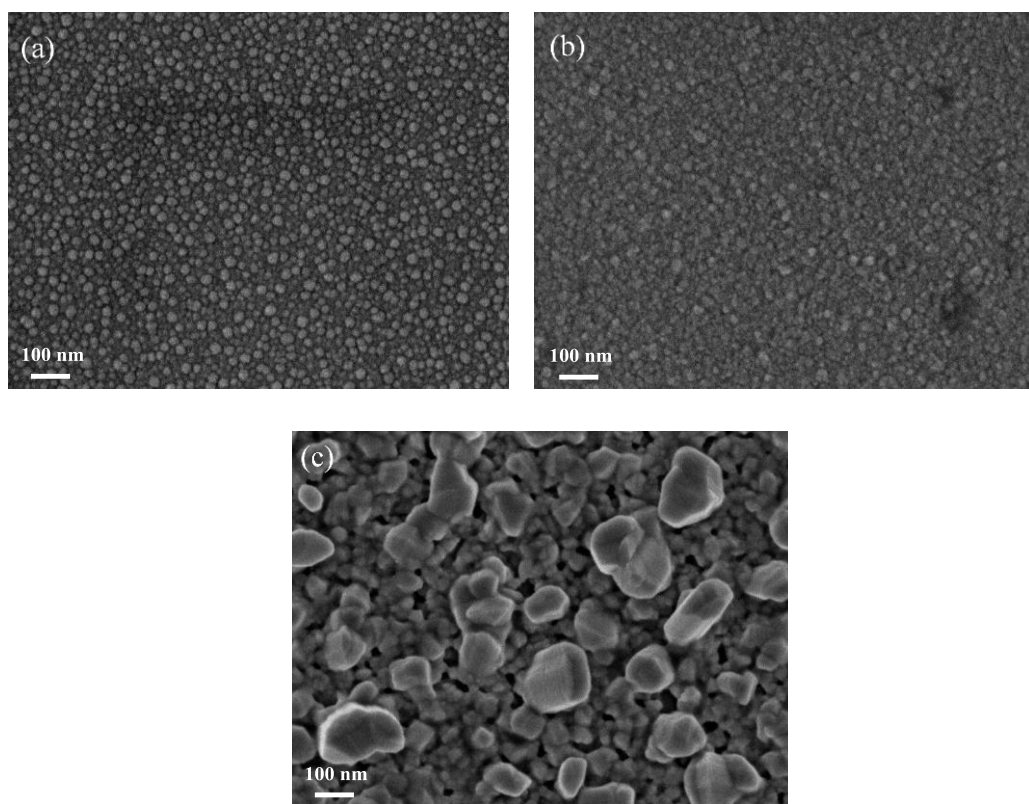


Figura elaborada pelo autor.

### 5.3.1.3. Análise elétrica por espectroscopia de impedância

A Figura 45 apresenta os resultados de espectroscopia de impedância realizados para os filmes finos densos depositados por *RF-sputtering*. De acordo com a Figura 45a,

correspondente à permissividade elétrica para a amostra com  $x = 0,00$ , esses filmes apresentam baixa permissividade quando comparada com outros trabalhos já publicados na literatura (FOSCHINI et al., 2013; TRIPATHY et al., 2017) o qual pode ser associado à espessura dos filmes (estimada contabilizando o tempo de deposição).

**Figura 45.** Curvas de permissividade elétrica (a-c) e perda dielétrica (b-d) para filmes finos depositados por *RF-sputtering* de  $\text{CaCu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  com  $x = 0,00$  e  $x = 0,15$  respectivamente.

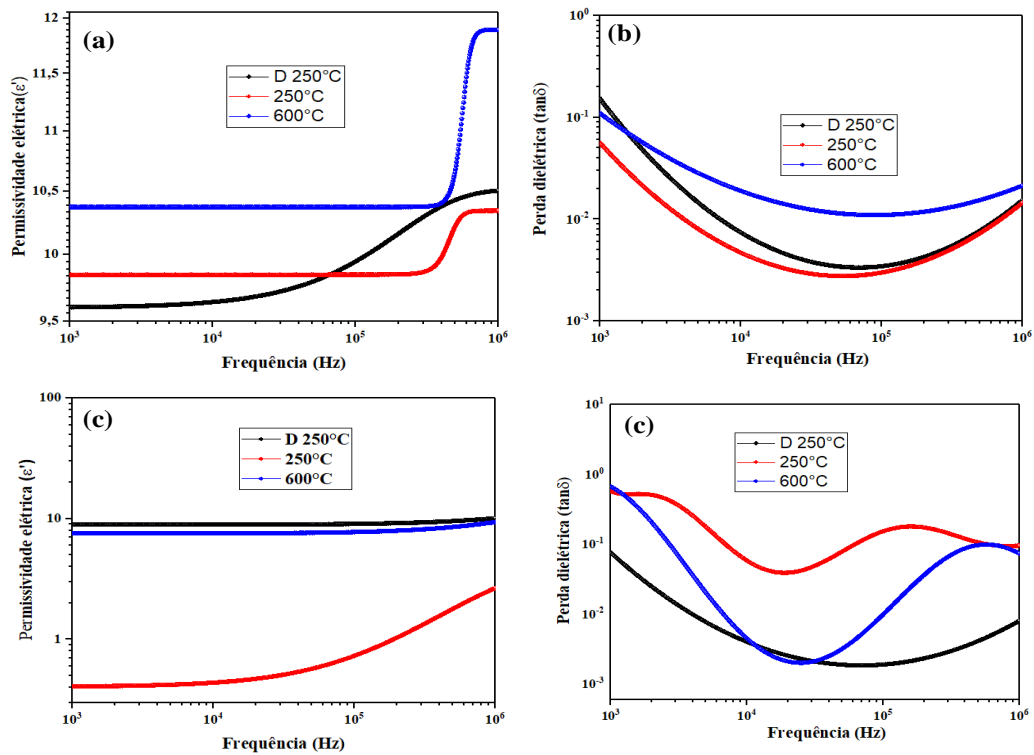


Figura elaborada pelo autor

A Tabela 10 exibe os valores de permissividade elétrica e perda dielétrica obtidos para os filmes. Baseando-se na espessura do filme (200nm) nosso resultado pode ser comparado com o trabalho de (FOSCHINI et al., 2013, 2016) que obtiveram filmes com espessura de 600nm e permissividades elétricas proporcionalmente maiores. Além disso, a permissividade dielétrica permanece constante ao longo de amplas faixas de frequência, o que é fundamental para aplicações eletrônicas. Os filmes de CCTO apresentaram valores de perda dielétrica baixos (Figura 45b), da ordem de  $10^{-2}$  para frequências de 10 kHz como apresentado na Tabela 10. É possível ainda, observar que os filmes apresentam relaxamento do tipo Debye.

**Tabela 10.** Dados obtidos por espectroscopia de impedância para filmes finos de finos depositados por *RF-sputtering* de  $\text{CaCu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  com  $x = 0,00$  e  $x = 0,15$ .

	<b>x = 0,00</b>			<b>x = 0,15</b>		
	<b>D 250°C</b>	<b>250°C</b>	<b>600°C</b>	<b>D 250°C</b>	<b>250°C</b>	<b>600°C</b>
<b>Permissividade elétrica (10 kHz)</b>	9,64	9,84	10,39	9,04	0,44	7,53
<b>Perda dielétrica (10 kHz)</b>	0,007	0,005	0,020	0,004	0,051	0,004

Tabela elaborada pelo autor.

Os mecanismos de relaxação apresentados para esta amostra são todos associados a polarização por saltos (*hopping polarization*)(CHENG et al., 2017). Por outro lado, o filme com composição  $x = 0,15$  (Figura 45c) apresentou valores de permissividade elétrica semelhantes aos da amostra com  $x = 0,00$ . No entanto, nota-se que o filme tratado termicamente



a 250°C apresentou uma diminuição na permissividade com relação à amostra que foi depositada na câmara aquecida, o que se deve à diminuição no tamanho de grão produzido pela presença de Sr<sup>2+</sup>, efeito que se faz mais evidente com o tratamento térmico. Outra explicação pode estar associada ao aumento da quantidade de defeitos, principalmente vacâncias de metal, as quais surgem devido ao possível compartilhamento de posição entre os cátions Sr<sup>2+</sup> e Ca<sup>2+</sup>, que leva à formação de V<sub>Ca</sub>” produzidas pela entrada de Sr<sup>2+</sup>, porém vale a pena dizer que vários outros eventos acontecem que podem promover aumento de vacâncias no sistema, como redução do Cu<sup>2+</sup> ou Ti<sup>4+</sup> como já reportado na literatura (LI et al., 2010b).

A amostra tratada termicamente a 600°C para x=0,15 apresentou uma permissividade elétrica menor que a amostra depositada na câmara aquecida, porém maior que a permissividade da amostra tratada termicamente a 250°C. Isso se deve ao aumento do tamanho de grão, conforme relatado na literatura (SINGH et al., 2014), e à presença de vacâncias de oxigênio produzidas pelo tratamento térmico. O aumento da temperatura no tratamento térmico faz que o aumento de vacâncias de oxigênio seja maior por tanto as amostras tratadas a temperatura de 250°C terá menor presença de vacâncias deste tipo, o que faz que estas cargas positivas se compensem com as negativas produzidas pelas vacâncias de metal, já no caso das amostras tratadas a 600°C, apresenta maior número de vacâncias de oxigênio favorecendo o aumento da permissividade dielétrica (LI et al., 2018). Também pode ser observado que as amostras começam apresentar aumento na permissividade elétrica dos filmes a altas frequências, o que pode estar associado a polarização atômica e a efeitos gerados pelo substrato (ÁLVAREZ-SERRANO et al., 2016).

Finalmente, a perda dielétrica em função da frequência para esta amostra (Figura 45d) apresentou baixas perdas dielétricas. Esse comportamento é mais evidente para as

amostras tratadas termicamente, e pode ser explicado pela presença de vários mecanismos de relaxação, sendo associados a polarização por saltos e à polarização orientacional (LEE et al., 2011; PANDA; TSENG, 2014).

### **5.3.2. Filmes porosos**

#### **5.3.2.1. Análise estrutural**

Na Figura 46, os difratogramas de raios X obtidos para os filmes porosos sintetizados por *RF-sputtering* mostram sistemas com alta cristalinidade. Nos filmes obtidos a partir do alvo com  $x = 0,00$  foram identificadas duas fases, sendo o CCTO a fase com o maior número de picos, enquanto alguns poucos coincidiram com a fase CTO. Diferente dos filmes densos, os filmes porosos foram depositados a temperatura ambiente, e não foram tratados termicamente. A análise do difratograma para a amostra com  $x=0,15$  permite identificar apenas a presença da fase CCTO. Entretanto, os átomos de  $\text{Sr}^{2+}$  podem ocupar os sítios do  $\text{Ca}^{2+}$ , produzindo mudanças na rede cristalina.

**Figura 46.** Difratomogramas de raios x dos filmes porosos de depositados por *RF-sputtering* de  $\text{CaCu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  com  $x = 0,00$  e  $x = 0,15$ .

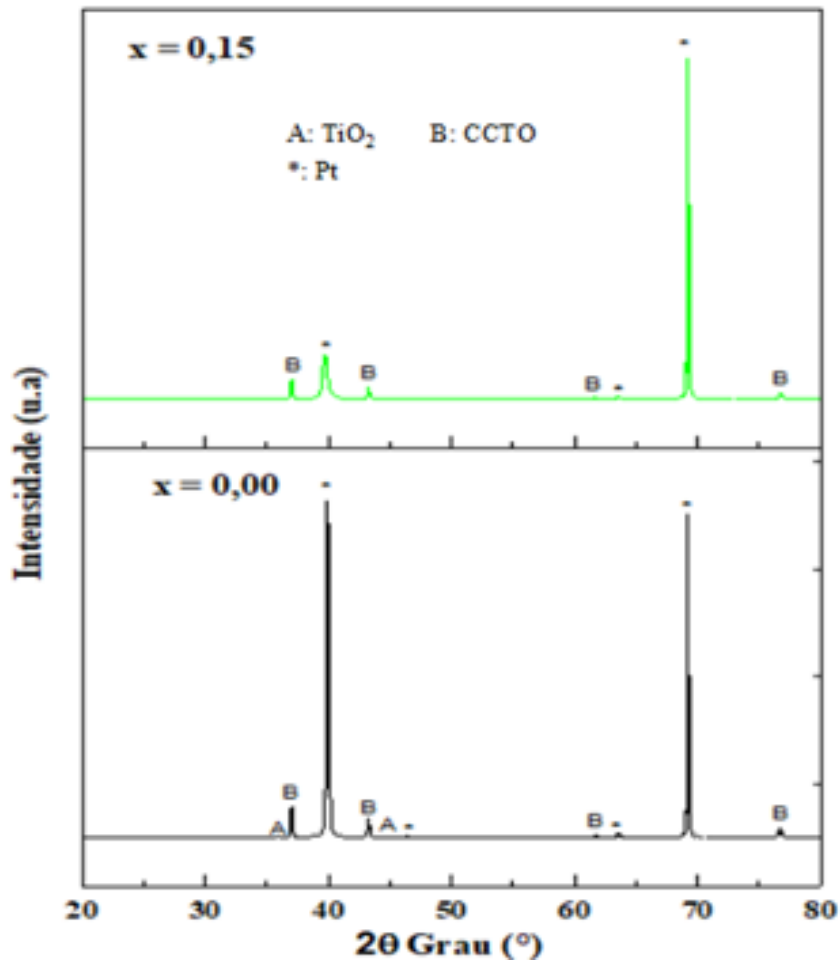


Figura elaborada pelo autor.

### 5.3.2.2. Análise microestrutural

Na Figura 47, são apresentadas as micrografias dos filmes finos de  $\text{CaCu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  para as composições  $x = 0,00$  Figura 47(a-b) e  $x = 0,15$  Figura 47(c-d). É possível observar que, para a composição com  $x = 0,00$  mostrou-se um filme com grãos menores quando comparado com o filme de  $x = 0,15$ . A composição com  $x = 0,15$  apresentou uma microestrutura porosa,

com grãos alongados como mostrado na micrografia da seção transversal, mostrando-se esféricos na superfície. Essa morfologia é interessante considerando-se aplicações em sensores de gás, uma vez que permite maximizar a área de superfície, quando comparada com a composição  $x = 0,00$ .

Figura 47. Microestrutura de filmes porosos para o sistema à base de  $\text{CaCu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  com  $x = 0,00$  e  $x = 0,15$ . (a) e (c) corresponde a morfologia da superfície do filme fino correspondente a  $x = 0,00$  e (b) e (d) filme fino correspondente a  $x = 0,15$

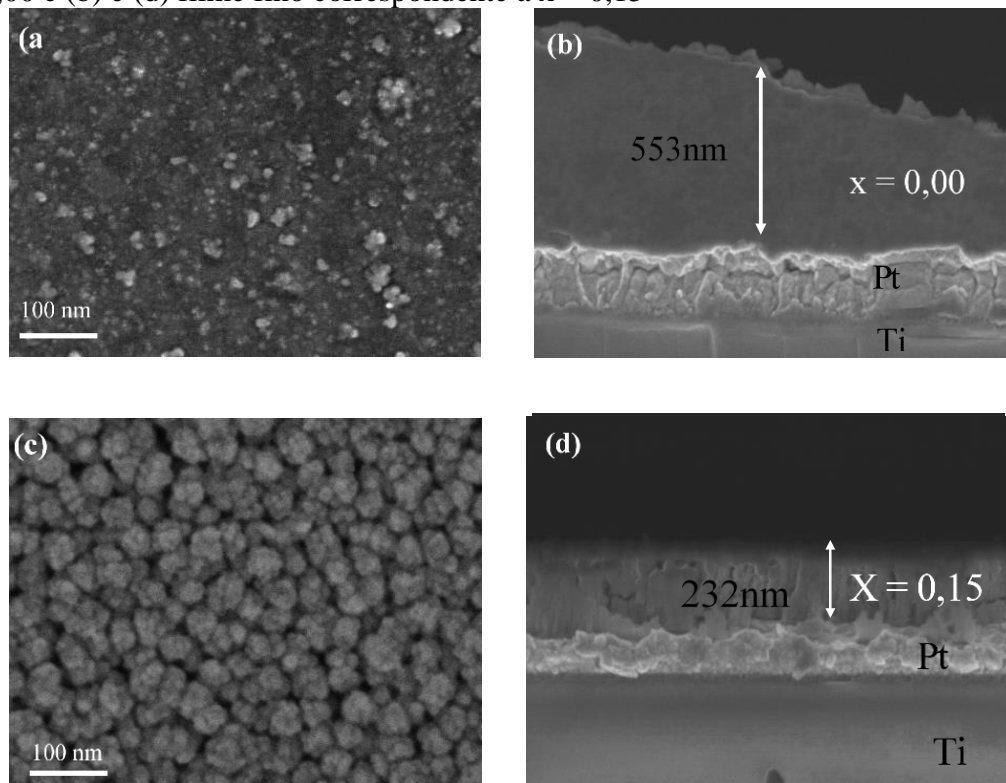


Figura elaborada pelo autor.

### 5.3.2.3. Resposta sensora

A Figura 48 apresenta os gráficos da mudança da resistência com relação à temperatura para os filmes finos porosos depositados por *RF-sputtering* com  $x = 0,00$  e  $x = 0,15$ . Pode se notar que a resistência diminui exponencialmente com o aumento de temperatura. Entretanto, a amostra com  $x = 0,15$  apresentou taxas de conversão maiores em comparação com a amostra com  $x = 0,00$  conforme a temperatura foi variada. Esse comportamento está relacionado com a sensibilidade do sensor, pois quanto maior for a taxa de conversão, mais sensível será o sensor.

**Figura 48.** Variação da resistência dos filmes finos porosos depositados por *RF-sputtering*  $\text{CaCu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  com  $x = 0,00$  e  $x = 0,15$  na presença de CO e  $\text{O}_2$

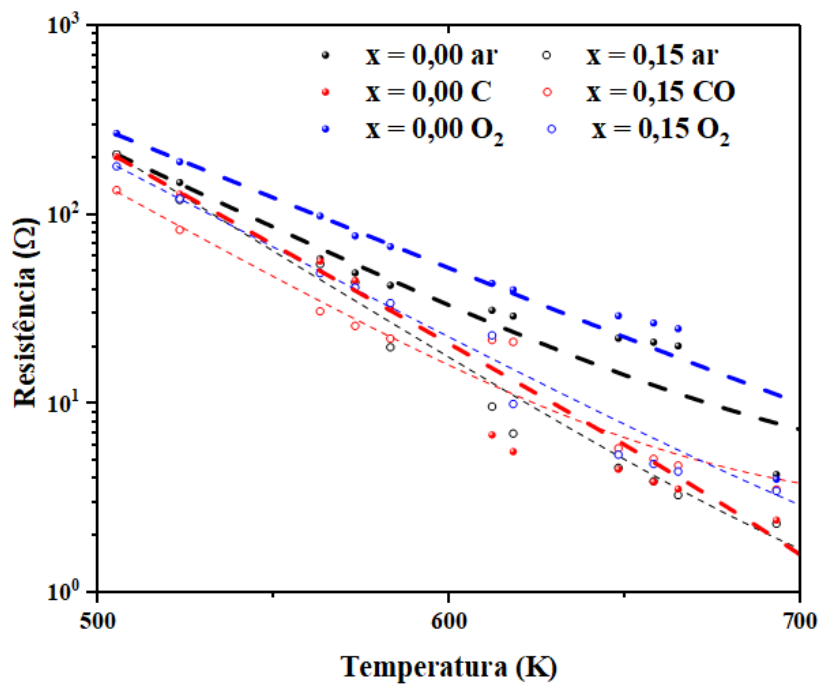


Figura elaborada pelo autor.

Na figura 49 são apresentados os gráficos de resistividade elétrica em função do inverso da temperatura. As energias de ativação para cada amostra nas diferentes atmosferas foram calculadas, e são apresentadas na Tabela 11. Analisando-se os gráficos, é possível notar que na presença dos gases monóxido de carbono e oxigênio (Figura 49a), observa-se um aumento na  $E_a$  do CCTO quando comparado com a resposta do sensor na atmosfera normal, o que está associado com a altura da barreira, conforme esperado para um material semicondutor do tipo-n, semelhante ao já relatado na literatura por outros pesquisadores (FELIX et al., 2016; JOANNI et al., 2008; PONCE et al., 2015). Nos filmes da composição  $x = 0,15$ , encontrou-se que a energia de ativação diminui em atmosfera de CO, e aumenta novamente quando exposto ao O<sub>2</sub>. Isso pode ser explicado pela adição de Sr<sup>2+</sup>, e excesso de Ca<sup>2+</sup> produzindo defeitos do tipo vacâncias de metal, e tornando a superfície carregada de oxigênios, que são desprendidos pela superfície, impedindo o contato entre a molécula de CO a superfície do CCTO, uma vez que somente haverá vacâncias de oxigênio produzidas pela temperatura de operação do sensor, como explicado por outros autores (FELIX et al., 2012; OLIVEIRA et al., 2017; PONCE et al., 2015).

**Figura 49.** Gráfico de logaritmo natural da resistividade vs o inverso da temperatura para determinar energia de ativação seguindo a equação de Arrhenius, de filmes de  $\text{CaCu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  com  $x = 0,00$  e  $x = 0,15$ .

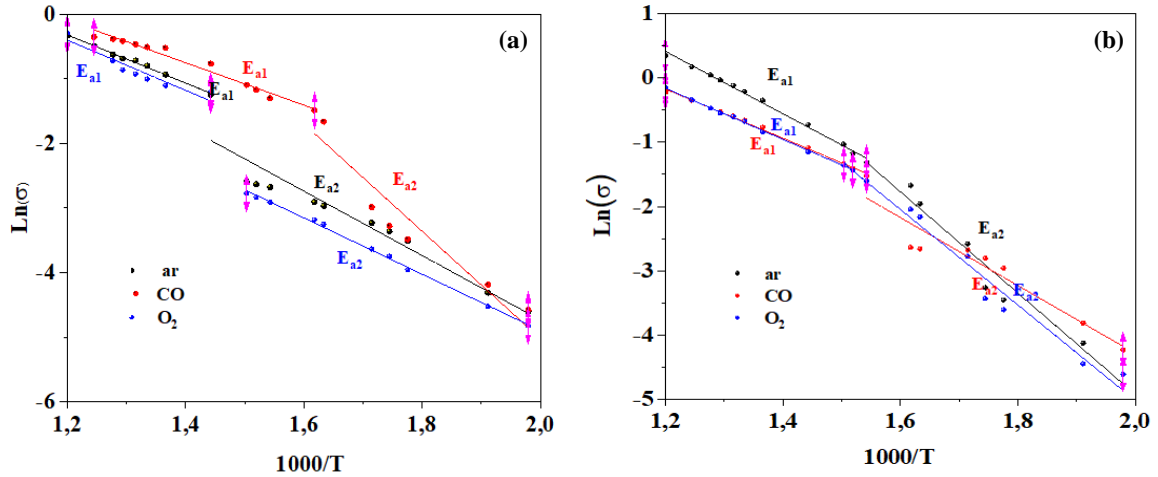


Figura Elaborada pelo autor.

**Tabela 11.** Energia de ativação para filmes finos de  $\text{CaCu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  com  $x = 0,00$  e  $x = 0,15$

	Ea(eV)	
	x = 0,00	x = 0,15
ar	$0,50 \pm 0,05$	$0,79 \pm 0,05$
CO	$0,83 \pm 0,11$	$0,53 \pm 0,06$
O <sub>2</sub>	$0,43 \pm 0,01$	$0,74 \pm 0,04$

Tabela elaborada pelo autor.

A Figura 50 apresenta o comportamento do sinal como função da temperatura para os filmes finos porosos depositados por *RF-sputtering*. Observa-se que o melhor sinal para os filmes com  $x = 0,00$  (Figura 50a) foi obtido na presença do gás  $\text{O}_2$ . Um sinal intermediário foi medido em atmosfera de CO a uma temperatura de  $300^\circ\text{C}$ . Por outro lado, os filmes de  $x = 0,15$

(Figura 50b) mostraram melhor sinal quando submetidos a atmosfera de CO e um sinal intermediário foi obtido em presença de O<sub>2</sub> a temperatura de aproximadamente 350°C. Para efeitos de comparação, a temperatura de 320°C foi escolhida para avaliar a resposta sensora dos filmes, uma vez que a essa temperatura existe resposta usando diferentes gases.

**Figura 50.** Gráfico de sinal vs temperatura para os diferentes gases, indicando a temperatura de teste da resposta sensora, sendo (a)  $x = 0,00$  e (b)  $x = 0,15$ .

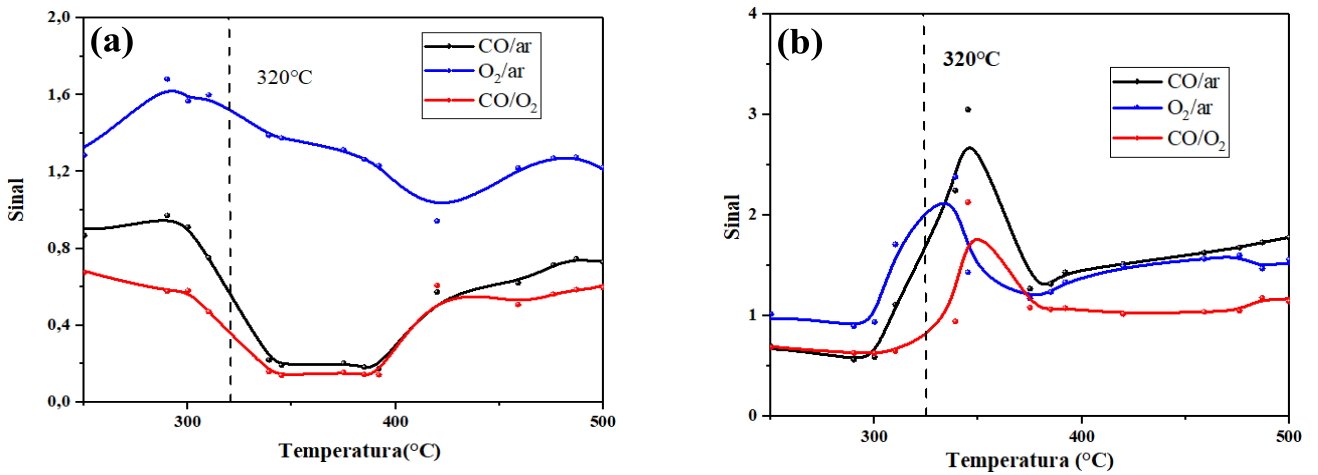


Figura elaborada pelo autor.

Na Figura 51 são apresentados os gráficos de resistência vs tempo para os filmes finos porosos submetidos a diferentes gases. De acordo com o discutido anteriormente o melhor sinal é observado para os filmes com  $x = 0,15$  em atmosfera de CO. Na Figura 51b, pode ser observada a resposta sensora para o oxigênio, a qual é baixa de acordo com o discutido na Figura 50.



**Figura 51.** Resposta sensora para filmes finos porosos de  $\text{CaCu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  com  $x=0,00$  e  $x = 0,15$ , sendo (a) injeção de CO e (b) injeção de  $\text{O}_2$ .

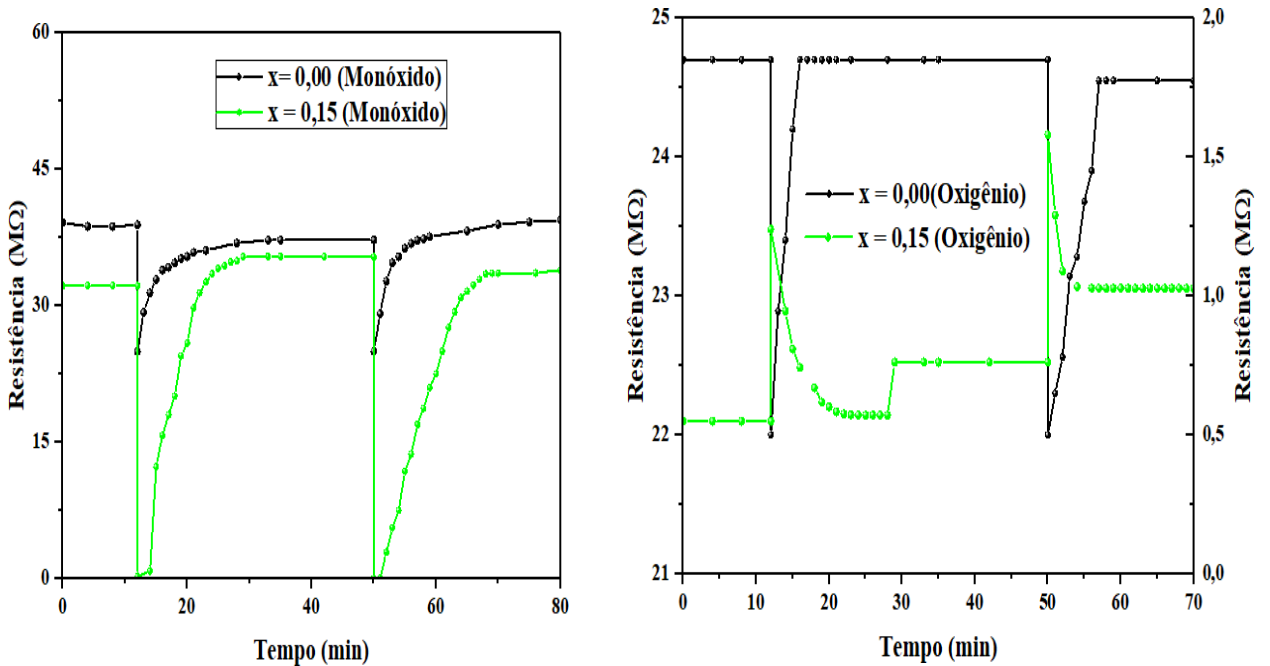


Figura elaborada pelo autor.

Esses resultados dão uma referência sobre o grau de seletividade para sensores preparados com estas composições. Ambos os sensores são mais seletivos para o gás monóxido. Os tempos de resposta e de recuperação foram analisados e apresentados na Tabela 12 nota-se também que com o aumento do número de ciclos diminui a resposta do sensor, o que fica evidente para os filmes com  $x = 0,15$ .

**Tabela 12.** Valores de tempo de resposta e tempo de recuperação para as diferentes configurações testadas na medida sensora.

	<b>Tempo de resposta ciclo I (s)</b>	<b>Tempo de recuperação ciclo I (s)</b>	<b>Tempo de resposta ciclo II (s)</b>	<b>Tempo de recuperação ciclo II (s)</b>
<b>x =0,00 Monóxido</b>	7	90	7	90
<b>x =0,15 Monóxido</b>	5,8	114	7,2	120
<b>x =0,00 Oxigênio</b>	9	24	12,6	42
<b>x =0,15 Oxigênio</b>	12,3	48	12,4	43

Tabela elaborada pelo autor.

## 6. CONCLUSÕES

Foram sintetizados pós cerâmicos à base de  $\text{CaCu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  com  $x = 0,00$ ;  $x = 0,15$ ;  $x = 0,30$  e  $x = 3,00$  pelo método de reação em estado sólido. Os resultados indicam que as composições  $x = 0,00$  e  $x = 3,00$ , tanto nos pós cerâmicos como nas cerâmicas na forma de *bulk*, apresentam unicamente as fases CCTO e SCTO, respectivamente. A partir dos parâmetros estatísticos e do coeficiente de ajuste ( $\chi^2$ ) e fator de estrutura do refinamento Rietveld, encontrou-se que a estequiometria  $\text{Sr}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{TiO}_3$  é a mais adequada para a fase SCTO, cuja estrutura é ortorrômbica com grupo espacial *Ibmm*. Para o material na forma de pós com  $x = 0,15$  e  $x = 0,30$  uma mistura entre as fases CCTO, CTO e SCTO foi obtida. Por outro lado, as cerâmicas na forma de *bulk* ( $x = 0,15$  e  $x = 0,30$ ) apresentaram combinações das fases CCTO e SCTO em proporções diferentes composição.

A partir da técnica de espectrometria Raman, aplicada nos pós cerâmicos, foram observados 13 modos vibracionais na amostra com  $x = 3,00$ . Esse resultado analisado conjunto com os dados de refinamento que permitiu determinar que a interação entre os poliedros de coordenação ocorre pelas arestas e faces. No sistema CCTO, foram identificados somente 3 modos vibracionais, e poliedros coordenados pelos vértices. Nas composições intermediárias foram evidenciados os três modos vibracionais, porém estes apresentaram deslocamentos quando comparados com os do CCTO, o qual está associado com mudanças na distância entre os átomos e mudanças nos graus de liberdade vibracional dos poliedros.

A resposta fotoluminescente do material na forma de pós mostrou que a emissão na região próxima do azul para as composições  $x = 0,00, 0,15$  e  $0,30$  está associada às vacâncias de oxigênio que são típicas de estruturas cúbicas. A composição com  $x = 3,00$  apresentou diferentes emissões no espectro visível, o que pode ser explicado pela presença de defeitos rasos e profundos na banda proibida. Além disso, com o aumento no teor de  $\text{Sr}^{2+}$ , foi constatada redução da emissão na região do verde como resposta do menor número de cargas presas e interações doador-receptor. Além disso, esse efeito está relacionado também com a diminuição do tamanho de partícula.

Em relação à resposta dielétrica e não-ôhmica das cerâmicas na forma de *bulk*, a introdução de  $\text{Sr}^{2+}$  produz um crescimento anormal dos grãos na composição com  $x = 0,15$ , provavelmente como um efeito causado pela saída do  $\text{Cu}^{2+}$ . Como consequência foi possível notar que a capacitância do contorno de grão para as composições com  $x = 0,15$  e  $x = 0,30$  aumentou, o que foi demonstrado pelos circuitos elétricos simulados, com os quais são explicadas a elevada constante dielétrica e alta perda dielétrica para estas amostras. Com relação à resposta não-ôhmica, a composição  $x = 0,30$  mostrou um aumento na resistência elétrica do

contorno de grão, o que sugere que este sistema tem potencial para ser aplicado para a produção de varistores. Todavia a composição  $x = 3,00$  apresentou um comportamento não-ôhmico com baixos valores de corrente de fuga em torno de 13  $\mu\text{A}$ ,  $\alpha \approx 10$  e elevados campos de ruptura, o que tem relação com sua origem a partir de sistemas como o  $\text{SrTiO}_3$ . Os filmes finos densos mostraram permissividades baixas comparadas com outros trabalhos relatados na literatura, principalmente, devido as espessuras que, no caso deste trabalho é aproximadamente 200 nm. Por outro lado, as perdas dielétricas foram baixas da ordem de  $10^{-2}$  -  $10^{-3}$ , quando comparadas com outras pesquisas, inclusive com as cerâmicas na forma de *bulks*. A partir da análise dos filmes finos porosos foram determinados dois comportamentos distintos a amostra com  $x=0,00$  apresentou comportamento tipo-n como relatado por outras pesquisas e os filmes finos porosos preparados com  $x = 0,15$  encontrou-se um comportamento tipo-p para os dois gases, com excelente sinal e seletividade com relação ao CO. Os tempos de resposta e recuperação foram próximos aos relatados na literatura para outros sistemas, inclusive aqueles de sensores comerciais.

## 7. TRABALHOS FUTUROS

As seguintes são as propostas para trabalhos futuros:

- Estudar a resposta sensora, dielétrica e não ôhmica de filmes finos de  $\text{CaCu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  com  $x = 0,30$  e  $x=3,00$ .
- Obter filmes finos das mesmas composições por métodos químicos.

- Estudar a resposta fotocatalítica dos cerâmicos de  $\text{CaCu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  com  $x=0,00, 0,15, 0,30$  e  $3,00$ .
- Sinterizar as cerâmicas na forma de *bulk* usando métodos alternativos de sinterização como: microondas e *Electric field-assisted flash sintering* e comparar a resposta dielétrica e não-ohmica com as cerâmicas sinterizadas em forno convencional.

## REFERENCIAS

ABU, M. J. et al. Phase structure, microstructure and broadband dielectric response of Cu nonstoichiometry  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramic. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 683, p. 579–589, 2016.

AHMADIPOUR, M. et al. High sensitivity and selectivity of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -ZnO composites towards acetone gas at room temperature. **Ceramics International**, v. 44, n. 6, p. 6904–6911, 2018.

AHMADIPOUR, M.; AIN, M. F.; AHMAD, Z. A. Effect of thickness on surface morphology, optical and humidity sensing properties of RF magnetron sputtered CCTO thin films. **Applied Surface Science**, 2016.

ALMEIDA, A. F. L. et al. Structural and electrical study of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (CCTO) obtained in a new ceramic procedure. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, 2009.

ÁLVAREZ-SERRANO, I. et al. Substrate-induced dielectric polarization in thin films of lead-free  $(\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_2\text{Mn}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_{6-\delta}$  perovskites grown by pulsed laser deposition. **Applied Surface Science**, v. 399, p. 387–395, 2016.

ANAPPARA, A. A. et al. Impedance spectral studies of sol-gel alumina-silver nanocomposites. **Acta Materialia**, v. 51, p. 3511–3519, 2003.

BADAPANDA, T. et al. Optical and dielectric relaxor behaviour of  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.75})\text{O}_3$  ceramic explained by means of distorted clusters. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 42, n. 17, 2009.

BENDER, B. A.; PAN, M. The effect of processing on the giant dielectric properties of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ . **Materials Science and Engineering: B**, v. 117, p. 339–347, 2005b.

BICKEL, N. et al. Ferroelectric relaxation of the  $\text{SrTiO}_3$  (100) surface. **Physical Review Letters**, v. 62, n. 17, p. 2009–2011, 1989a.

BOONLAKHORN, J. et al. Significantly improved non-Ohmic and giant dielectric properties of  $\text{CaCu}_{3-x}\text{Zn}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics by enhancing grain boundary response. **Ceramics International**, v. 43, n. 2, p. 2705–2711, 2017.

BOONLAKHORN, J. et al.  $(\text{Al}^{3+}, \text{Nb}^{5+})$  co-doped  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ : An extended approach for acceptor–donor heteroatomic substitutions to achieve high–performance giant–dielectric permittivity. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 38, n. 1, p. 137–143, 2018

BOONLAKHORN, J.; THONGBAI, P. Mg-doped  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  nanocrystalline powders prepared by a modified sol – gel method : Preparation , characterization , and their giant dielectric response. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 54, 2015.

BOONTUM, A. et al.  $\text{H}_2\text{S}$  sensing characteristics of Ni-doped  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  films synthesized by a sol-gel method. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 260, p. 877–887, 2018.

BUENO, P. R. et al. A polaronic stacking fault defect model for  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  material : an approach for the origin of the huge dielectric constant and semiconducting coexistent features e A Varela. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 055404, n. 42, p. 1–10, 2009.

CAPSONI, D. et al. Role of doping and CuO segregation in improving the giant permittivity of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ . **Journal of Solid State Chemistry**, v. 177, n. 12, p. 4494–4500, 2004.

CARPENTER, M. A. et al. Structural relationships and a phase diagram for  $(\text{Ca},\text{Sr})\text{TiO}_3$  perovskites. **Journal of Physics Condensed Matter**, v. 18, n. 48, p. 10725–10749, 6 dez. 2006.

CAVALCANTE, L. S. et al. Intense blue and green photoluminescence emissions at room temperature in barium zirconate powders. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 471, n. 1–2, p. 253–258, 2009.

CHAVES, M. R. et al. Mean Field Behaviour of  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ . **Basic Solid State Physics**, v. 503, p. 503–508, 1996.

CHEN, J. et al. Single-Crystal Thin Films of Cesium Lead Bromide Perovskite Epitaxially Grown on Metal Oxide Perovskite ( $\text{SrTiO}_3$ ). **Journal of the American Chemical Society**, v. 139, n. 38, p. 13525–13532, 2017.

CHENG, Y. et al. Dielectric polarization in electromagnetic wave absorption: Review and perspective. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 728, p. 1065–1075, 2017.

CHUNG, S. Y.; KIM, I. D.; KANG, S. J. L. Strong nonlinear current-voltage behaviour in perovskite-derivative calcium copper titanate. **Nature materials**, v. 3, n. 11, p. 774–778, 2004.

CLARKE, D. R. Varistor Ceramics. **Journal american ceramics society**, v. 82, n. 3, p. 485–502, 1999.

COHEN, M. H. et al. Extrinsic models for the dielectric response of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ . **Journal of Applied Physics**, v. 94, n. 5, p. 3299–3306, 2003.

- CRESPILLO, M. L. et al. Role of oxygen vacancies on light emission mechanisms in SrTiO<sub>3</sub> induced by high-energy particles. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 50, n. 15, p. 155303, 2017.
- DEY, A. Semiconductor metal oxide gas sensors: A review. **Materials Science and Engineering: B**, v. 229, p. 206–217, mar. 2018.
- DU, Y. et al. Low-temperature sintering Graphene/CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> nanocomposites with tunable negative permittivity. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 771, p. 699–710, 2018.
- DUAN, S. et al. High-frequency response in Sr<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> powders studied by terahertz time-domain spectroscopy. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 27, n. 6, p. 6318–6324, 2016.
- EREMINA, R. M. et al. Magnetic Properties of (SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>)<sub>x</sub>(CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>)<sub>1-x</sub> Composites. **Journal of Experimental and Theoretical Physics**, v. 123, n. 1, p. 127–133, 2016.
- FANG, T.; MEI, L.; HO, H. Effects of Cu stoichiometry on the microstructures, barrier-layer structures, electrical conduction, dielectric responses, and stability of CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>. **Acta Materialia**, v. 54, n. 10, p. 2867–2875, jun. 2006.
- FELIX, A. A. et al. Multi-functional properties of CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> thin films. **Journal of Applied Physics**, v. 112, n. 05512, p. 1–7, 2012.
- FELIX, A. A. et al. Gas sensing and conductivity relationship on nanoporous thin films: A CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> case study. **Thin Solid Films**, v. 604, p. 69–73, 2016.
- FELIX, A. A. et al. Probing the effects of oxygen-related defects on the optical and luminescence properties in CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 38, n. 15, p. 5002–5006, 2018.
- FLEIG, J.; MAIER, J. A Finite Element Study on the Grain Boundary Impedance of Different Microstructures. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 145, n. 6, p. 2081–2089, 1998.
- FOSCHINI, C. R. et al. CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> thin films with non-linear resistivity deposited by *RF-sputtering*. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 574, p. 604–608, 2013.
- FOSCHINI, C. R. et al. Rietveld analysis of CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> thin films obtained by *RF-sputtering*. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 27, n. 3, p. 2175–2182, 2016.
- GERBLINGER, J.; MEIXNER, H. Fast oxygen sensors based on sputtered strontium titanate. **Sensors and Actuators: B. Chemical**, v. 4, n. 1–2, p. 99–102, 1991.
- GONZALEZ, S. O. **FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CERÂMICAS MULTIFUNCAIONAIS 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**, 2015.

- GRABNER, L. Photoluminescence in SrTiO<sub>3</sub>. **Physical Review**, v. 177, n. 1964, 1969.
- HAN, J. et al. Synthesis of CdSe/SrTiO<sub>3</sub> nanocomposites with enhanced photocatalytic hydrogen production activity. **Applied Surface Science**, v. 467–468, n. August 2018, p. 1033–1039, 2019.
- HOWER, P. L.; GUPTA, T. K. A barrier model for ZnO varistors. **J. Appl. Phys.**, v. 50, n. 7, p. 4847–4855, 1979.
- HRYCIW, A. et al. Effects of particle size and excitation spectrum on the photoluminescence of silicon nanocrystals formed by ion implantation. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 222, n. 3–4, p. 469–476, 2004.
- HU, Y. et al. Fabrication and Characterization of Nano-Sized SrTiO<sub>3</sub>-Based Oxygen Sensor for Near Room-Temperature Operation. **IEEE Sensors Journal**, v. 5, n. 5, p. 825–832, 2005.
- HUANG, X. et al. Effect of semiconductive grain and microstructure on the dielectric properties of CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> ceramics with Sr<sup>2+</sup> doping. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 708, p. 1026–1032, 2017.
- HUANG, Y. et al. Giant dielectric permittivity and non-linear electrical behavior in CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> varistors from the molten-salt synthesized powder. **Ceramics International**, v. 39, n. 6, p. 6063–6068, 2013a.
- HUANG, Y. et al. Effect of holding time on the dielectric properties and non-ohmic behavior of CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> capacitor-varistors. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 24, n. 6, p. 1994–1999, 2013b.
- HÜLSER, T. P. et al. Nanostructured gas sensors and electrical characterization of deposited SnO<sub>2</sub> nanoparticles in ambient gas atmosphere. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 109, n. 1, p. 13–18, 2005.
- HUTAGALUNG, S. D.; OOI, L. Y.; AHMAD, Z. A. Improvement in dielectric properties of Zn-doped CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> electroceramics prepared by modified mechanical alloying technique. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 476, n. 1–2, p. 477–481, 2009.
- JANG, H. W. et al. Ferroelectricity in strain-free SrTiO<sub>3</sub> thin films. **Physical Review Letters**, v. 104, n. 19, p. 1–4, 2010.
- JESURANI, S. et al. Dielectric properties of Zr doped CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> synthesized by sol–gel route. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 551, p. 456–462, 2013.
- JIA, R. et al. Colossal breakdown electric field and dielectric response of Al-doped CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> ceramics. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, v. 185, n. 1, p. 79–85, 2014.
- JIA, W.; XU, W.; RIVERA, I. Effects of compositional phase transitions on luminescence of Sr<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub>:Pr<sup>3+</sup>. **Solid State Communications**, v. 126, n. 3, p. 153–157, 2003.



- JIN, S. et al. Synthesis of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramic via a sol-gel method. **Materials Letters**, v. 61, n. 6, p. 1404–1407, 2007.
- JO, W.; KIM, S.; KIM, D. Analysis of the etching behavior of ZnO ceramics. **Acta Materialia**, v. 53, p. 4185–4188, 2005.
- JOANNI, E. et al. P-type semiconducting gas sensing behavior of nanoporous rf sputtered  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  thin films. **Applied Physics Letters**, v. 92, n. 13, p. 132110, 2008.
- JUMPATAM, J. et al. Effects of  $\text{Mg}^{2+}$  doping ions on giant dielectric properties and. **Ceramics International**, v. 42, n. 14, p. 16287–16295, 2016.
- JUMPATAM, J. et al. Improved giant dielectric properties of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  via simultaneously tuning the electrical properties of grains and grain boundaries by F- substitution. **RSC Advances**, v. 7, n. 7, p. 4092–4101, 2017.
- JUMPATAM, J.; THONGBAI, P. Enhanced dielectric and non-ohmic properties in  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}/\text{CaTiO}_3$  nanocomposites prepared by a chemical combustion method. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 27, n. 11, p. 12085–12090, 2016.
- KADHIM, I. H.; HASSAN, H. A.; ABDULLAH, Q. N. Hydrogen Gas Sensor Based on Nanocrystalline  $\text{SnO}_2$  Thin Film Grown on Bare Si Substrates. **Nano-Micro Letters**, 2015.
- KIM, I. D. et al. Microsphere templating as means of enhancing surface activity and gas sensitivity of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  thin films. **Nano Letters**, v. 6, p. 193–198, 2006.
- KIM, K. M. et al. Microstructural evolution and dielectric properties of  $\text{SiO}_2$ -doped  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, n. 13–15, p. 3991–3995, jan. 2007.
- KIM, K. M. et al. Microstructural evolution and dielectric properties of Cu-deficient and Cu-excess  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics. **Materials Research Bulletin**, v. 43, n. 2, p. 284–291, 2008.
- KIM, Y.; KANG, S. Effect of particle size on photoluminescence emission intensity in ZnO. **Acta Materialia**, v. 59, n. 8, p. 3024–3031, 2011.
- KOITZSCH, A. et al. Antiferromagnetism in  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  studied by magnetic Raman spectroscopy. In: **Physical Review B**. [s.l: s.n.]. v. 65p. 052406.
- KOYAMA, Y. et al. Observation of coherent phonons in Ca-doped  $\text{SrTiO}_3$ : Doping-induced ferroelectric phase transition and ultraviolet-illumination effect. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 148, p. 1–4, 2009.
- KWAN CHI KAO. Electric Polarization and Relaxation. In: **Dielectric Phenomena in Solids**. [s.l: s.n.]. p. 89.
- KWON, S. et al. The effect of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  and  $\text{ZrO}_2$  doping on the dielectric properties of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ . **Materials Letters**, v. 62, n. 4–5, p. 633–636, 2008.

- LAASRI, H. A. et al. Investigation of  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$  ceramics dedicated to high-frequency lead-free components . **Functional Materials Letters**, v. 11, n. 05, p. 1850005, 2017.
- LEE, G. G. et al. The flexible non-volatile memory devices using oxide semiconductors and ferroelectric polymer poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene). **Applied Physics Letters**, v. 99, n. 1, p. 9–12, 2011.
- LERET, P. et al. Nonlinear I-V electrical behaviour of doped  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, n. 13–15, p. 3901–3905, 2007.
- LI, G.; YIN, Z.; ZHANG, M. Study on optical and dielectric properties of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  by first-principles calculation. **Materials Science and Engineering: B**, v. 150, n. 3, p. 163–167, 2008.
- LI, J.-Y. et al. Structure and electrical response of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics: Effect of heat treatments at the high vacuum. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 506, p. 1–4, 2010a.
- LI, J. et al. Towards enhanced varistor property and lower dielectric loss of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  based ceramics. **Materials and Design**, v. 92, p. 546–551, 2016.
- LI, J. et al. The modulation of oxygen vacancies by the combined current effect and temperature cycling in  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$  film. **AIP Advances**, v. 8, n. 5, p. 0–6, 2018.
- LI, R. et al. Sintering and characterization of  $\text{Ca}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{TiO}_3$  ceramics with sintering additive. **Materials Science and Engineering A**, v. 373, n. 1–2, p. 175–179, 2004a.
- LI, R. et al. Dense and strong plasma initiated by  $\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$  ceramic. **Physics of Plasmas**, v. 11, n. 8, p. 3715–3720, 2004b.
- LI, R. et al. Performance of  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  as barriers in dielectric barrier discharges with different Sr content. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 40, n. 17, p. 5187–5191, 2007a.
- LI, R. et al. Non-stoichiometrically activated sintering of  $\text{Ca}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ . **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 117, n. 4, p. 431–434, 2009.
- LI, T. et al. The effect of Ca-rich on the electric properties of  $\text{Ca}_{1+x}\text{Cu}_{3-x}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  polycrystalline system. **Materials Science and Engineering B**, v. 176, p. 171–176, 2011
- LI, W. et al. Dielectric response of Sr doped  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics. **Applied Physics Letters**, v. 90, n. 11, p. 112901, 2007b.
- LIU, L. et al. Dielectric and non-Ohmic properties of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics modified with  $\text{NiO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ , and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  additives. **Journal of Materials Science**, v. 47, n. 5, p. 2294–2299, 2012.
- LONGO, V. M. et al. Structural conditions that leads to photoluminescence emission in  $\text{SrTiO}_3$ : An experimental and theoretical approach. **Journal of Applied Physics**, v. 104, n. 2, 2008.

- MANIK, S. K.; PRADHAN, S. K. Microstructure characterization of ball-mill-prepared nanocrystalline  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  by Rietveld method. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, v. 33, p. 160–168, 2006.
- MARCHIN, L.; GUILLEMET-FRITSCH, S.; DURAND, B. Soft chemistry synthesis of the perovskite  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ . **Progress in Solid State Chemistry**, v. 36, n. 1–2, p. 151–155, 2008.
- MARK E. ORAZEM; BERNARD TRIBOLLET. Constant-Phase Elements. In: **Electrochemical Impedance Spectroscopy**. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2017. v. 1p. 395–419.
- MENESKLOU, W. et al. High temperature oxygen sensors based on doped  $\text{SrTiO}_3$ . **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 59, n. 2–3, p. 184–189, 1999.
- MISHRA, S. K. et al. Inelastic neutron scattering and lattice dynamics of  $\text{NaNbO}_3$  and  $\text{Sr}_{0.70}\text{Ca}_{0.30}\text{TiO}_3$ . **Pranama Journal of physics**, v. 71, n. 5, p. 1129–1134, 2008.
- MISHRA, S. K. et al. Powder neutron diffraction study of the antiferroelectric phase transition in  $\text{Sr}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{TiO}_3$ . **Journal of Applied Physics**, v. 91, n. 7, p. 4447–4452, 2002.
- MISHRA, S. K. et al. Resolving the controversies about the “nearly cubic” and other phases of  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ): I. Room temperature structures. **Journal of Physics Condensed Matter**, v. 18, n. 6, p. 1885–1898, 2006.
- MOREIRA, M. L. **Titanatos de Alcalinos Terrosos: a ordem associada à desordem**, 2010.
- MOURA, F. et al. Intense photoluminescence emission at room temperature in calcium copper titanate powders. **Ceramics International**, v. 39, n. 4, p. 3499–3506, 2013.
- MOURA, F. et al. Photoluminescence emission in zirconium-doped calcium copper titanate powders. **Ceramics International**, v. 42, n. 4, p. 4837–4844, 2016.
- MU, C. H. et al. An effective method to decrease dielectric loss of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 471, n. 1–2, p. 137–141, 2009.
- MURTAZA, T. et al. Structural, electrical and magnetic properties of multiferroic  $\text{BiFeO}_3$ – $\text{SrTiO}_3$  composites. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 3, p. 2110–2119, 2017.
- NATKAEAO, A. et al. Highly selective sub–10 ppm  $\text{H}_2\text{S}$  gas sensors based on Ag-doped  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  films. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 260, p. 571–580, 2018.
- NI, L. et al. Microstructure-dependent giant dielectric response in  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics. **Solid State Communications**, v. 139, n. 2, p. 45–50, 2006.
- NI, L.; CHEN, X. M. Enhanced giant dielectric response in Mg-substituted  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics. **Solid State Communications**, v. 149, n. 9–10, p. 379–383, 2009.
- OLIVEIRA, L. H. et al. Structural refinement and photoluminescence properties of irregular

cube-like (Ca<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>)TiO<sub>3</sub> microcrystals synthesized by the microwave-hydrothermal method. **Materials Chemistry and Physics**, v. 136, n. 1, p. 130–139, 2012.

OLIVEIRA, L. H. et al. 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. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 96, n. 1, p. 209–217, 2013.

OLIVEIRA, L. H. et al. Influence of Cu-doping on the structural and optical properties of CaTiO<sub>3</sub> powders. **Materials Research Bulletin**, v. 81, p. 1–9, 2016.

OLIVEIRA, L. H. et al. Optical and gas-sensing properties, and electronic structure of the mixed-phase CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>/CaTiO<sub>3</sub> composites. **Materials Research Bulletin**, v. 93, p. 47–55, 2017.

ORREGO, S. et al. Photoluminescence behavior on Sr<sup>2+</sup> modified CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> based ceramics. **Ceramics International**, v. 44, n. 9, p. 10781–10789, 2018.

PAISLEY, E. A. et al. Barrier layer mechanism engineering in calcium copper titanate thin film capacitors through microstructure control. **Journal of Applied Physics**, v. 104, n. 11, p. 114110, 2008.

PAL, K. et al. Domestic LED light driven methylene blue degradation by g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> composite. **Applied Surface Science**, v. 467–468, n. July 2018, p. 543–553, 2019.

PANDA, D.; TSENG, T.-Y. Perovskite Oxides as Resistive Switching Memories: A Review. **Ferroelectrics**, v. 471, n. 1, p. 23–64, 2014.

PARIDA, K. et al. Relaxor behavior and impedance spectroscopic studies of chemically synthesized SrCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> ceramic. **Materials Research Bulletin**, v. 111, n. October 2018, p. 7–16, 2019.

PARRA, R. et al. Photoluminescent CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>-based thin films synthesized by a sol-gel method. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 91, n. 12, p. 4162–4164, 2008.

PARRA, R. et al. Sol-gel synthesis of mesoporous CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> thin films and their gas sensing response. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 183, n. 6, p. 1209–1214, 2010.

PAUL, T. et al. Efficient blue emission from ambient processed all-inorganic CsPbBr<sub>2</sub>Cl perovskite cubes. **AIP Conference Proceedings**, v. 1942, 2018.

PFAFF, G. Preparation and characterization of titanate powders of different sinterability. **Journal of Materials Science**, v. 27, n. 5, p. 1222–1226, 1992.

PIRES, M. A. et al. Role of oxygen vacancies in the magnetic and dielectric properties of the high-dielectric-constant system CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>: An electron-spin resonance study. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 73, n. 22, p. 1–7, 2006.

PONCE, M. A. et al. Impedance spectroscopy analysis of SnO<sub>2</sub> thick-films gas sensors.

**Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 19, n. 12, p. 1169–1175, 2008.

PONCE, M. A. et al. Electrical behavior analysis of n-type  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  thick films exposed to different atmospheres. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 35, n. 1, p. 153–161, 2015.

RANJAN, R.; PANDEY, D. Related content Antiferroelectric phase transition in  $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3$ . **Journal of Physics C: Solid State Physics**, v. 13, p. 4239–4249, 2001.

RHOUMA, S. et al. Comparative studies of pure, Sr-doped, Ni-doped and co-doped  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics: Enhancement of dielectric properties. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 717, p. 121–126, 2017.

ROCHA, S. R. L. et al. Nonvolatile memories. In: **Magnetic, Ferroelectric, and Multiferroic Metal Oxides**. [s.l: s.n.]. p. 275–281.

SAHU, M. et al. Inter-grain mediated intrinsic and extrinsic barrier layer network mechanism involved in  $\text{Ca}_1\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  bulk ceramic. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 28, n. 20, p. 15676–15684, 2017.

SAHU, M. et al. Processing, dielectric and electrical characteristics of strontium-modified  $\text{Ca}_1\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ . **Applied Physics A: Materials Science and Processing**, v. 124, n. 8, p. 0, 2018.

SAKTHISABARIMOORTHY, A. et al. Influence of Erbium doping on the electrical behaviour of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics probed by impedance spectroscopy analysis. **Materials Research Bulletin**, v. 106, n. January, p. 81–92, 2018.

SAVU, R. **SÍNTESE DE NANOFIOS DE ÓXIDOS SEMICONDUTORES PARA APLICAÇÕES EM DISPOSITIVOS ÓPTICOS E ELETRÔNICOS**, 2009.

SCHIPANI, F. et al. Study of the oxygen vacancies changes in  $\text{SnO}_2$  polycrystalline thick films using impedance and photoemission spectroscopies. **Journal of Applied Physics**, v. 116, n. 19, p. 194502, 2014.

SCHMIDT, R. et al. Non-stoichiometry in “ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ” (CCTO) ceramics. **RSC Advances**, p. 14580–14589, 2013.

SCHWINGENSCHLÖGL, U.; EYERT, V.; ECKERN, U. Octahedral tilting in  $\text{ACu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$  (A = Na, Ca, Sr, La, Nd). **Chemical Physics Letters**, v. 370, n. 5–6, p. 719–724, 2003.

SEQUINEL, T. et al. Red shift and higher photoluminescence emission of CCTO thin films undergoing pressure treatment. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 583, p. 488–491, 2014.

SHAO, S. F. et al. Microstructure and electrical properties of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics. **Journal of Applied Physics**, v. 99, n. 8, p. 084106, 2006.

SHAO, S. F. et al. 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 Communications**, v. 142, n. 5, p. 281–286, 2007.
- SHEN, Y.; CHIOU, B.; HO, C. Effects of annealing temperature on the resistance switching behavior of CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> films. **Thin Solid Films**, v. 517, n. 3, p. 1209–1213, 2008.
- SHOAR ABOUZARI, M. R. et al. On the physical interpretation of constant phase elements. **Solid State Ionics**, v. 180, n. 14–16, p. 922–927, 2009.
- SI, W. et al. Epitaxial thin films of the giant-dielectric-constant material CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> grown by pulsed-laser deposition. **Applied Physics Letters**, v. 81, n. 11, p. 2056–2058, 9 set. 2002.
- SILVA, R. A. DA. **ESTUDO MORFOLÓGICO E DE TRANSPORTE ELETRÔNICO EM NANOESTRUTURAS DE ZnO PARA APLICAÇÕES EM SENSOR**, 2016.
- SINCLAIR, D. C. et al. CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> : One-step internal barrier layer capacitor. **Applied Physics Letters**, v. 80, n. 12, p. 2153–2155, 2002.
- SINGH, D. P.; MOHAPATRA, Y. N.; AGRAWAL, D. C. Dielectric and leakage current properties of sol–gel derived calcium copper titanate (CCTO) thin films and CCTO/ZrO<sub>2</sub> multilayers. **Materials Science and Engineering: B**, v. 157, n. 1–3, p. 58–65, fev. 2009.
- SINGH, L. et al. Progress in the growth of CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> and related functional dielectric perovskites. **Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials**, v. 60, n. 2, p. 15–62, 2014.
- SINGH, R. P.; BHATTACHARYYA, R.; OMAR, S. Electrical conductivity study of CeO<sub>2</sub> -doped SrTiO<sub>3</sub> ceramics using impedance spectroscopy. **Solid State Ionics**, v. 309, n. July, p. 1–8, 2017.
- SIRENKO, A. et al. Soft-mode hardening in SrTiO<sub>3</sub> thin films. **Nature**, v. 404, n. 6776, p. 373–6, 2000.
- SIVAKUMAR, T. et al. 2D – 3D Transformation of Layered Perovskites through Metathesis : Synthesis of New Quadruple Perovskites A<sub>2</sub>La<sub>2</sub>CuTi<sub>3</sub>O<sub>12</sub> ( A ) Sr , Ca ). **Inorg. Chem.**, v. 43, n. 6, p. 88–90, 2004.
- SOBOLEV, N. A. et al. Raman, EPR and ethanol sensing properties of oxygen-Vacancies SrTiO<sub>3-δ</sub> compounds. **Applied Surface Science**, v. 426, p. 386–390, 2017.
- SOUZA, A. E. et al. Photoluminescence of SrTiO<sub>3</sub> : Influence of Particle Size and Morphology. **Crystal Growth & Design**, v. 12, n. 11, p. 5671–5679, 2012.
- SRIPAKDEE, C. et al. Excellent-Δε', very low-tanδ, giant-ε' and nonlinear J–E properties of Zn<sup>2+</sup>-doped CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4.1</sub>@<sub>4.2</sub>O<sub>12</sub> ceramics. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 30, n. 1, p. 120–129, 2019.
- SUBRAMANIAN, M. A. et al. High Dielectric Constant in ACu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> and ACu<sub>3</sub>Ti<sub>3</sub>FeO<sub>12</sub> Phases. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 151, n. 2, p. 323–325, 2000.

- SUN, L. et al. Microstructure and enhanced dielectric response in Mg doped  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 663, p. 345–350, abr. 2016.
- SUN, L. et al. Dielectric properties and nonlinear I–V electrical behavior of  $(\text{Li}^{1+}, \text{Al}^{3+})$  co-doped  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics. **Applied Physics A: Materials Science and Processing**, v. 124, n. 6, p. 1–9, 2018.
- SURESHKUMAR, T. et al. Synthesis, characterization and photodegradation activity of graphitic  $\text{C}_3\text{N}_4$ - $\text{SrTiO}_3$  nanocomposites. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 356, p. 425–439, 2018.
- SWATSITANG, E.; PROMPA, K.; PUTJUSO, T. Very high thermal stability with excellent dielectric, and non-ohmic properties of Mg-doped  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4.2}\text{O}_{12}$  ceramics. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 29, n. 15, p. 12639–12651, 2018.
- TANG, Z. et al. High Breakdown Field  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  Ceramics: Roles of the Secondary Phase and of Sr Doping. **Energies**, v. 10, n. 1031, p. 1–10, 2017a.
- TENNE, D. A. et al. Soft phonon modes in  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$  thin films studied by Raman spectroscopy. **Applied Physics Letters**, v. 79, n. 23, p. 3836–3838, 2001.
- TENNE, D. A. et al. Effect of thermal strain on the ferroelectric phase transition in polycrystalline  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$  thin films studied by Raman spectroscopy. **Applied Physics Letters**, v. 85, n. 18, p. 4124–4126, 2004.
- THI MAI OANH, L. et al. A study on structure, morphology, optical properties, and photocatalytic ability of  $\text{SrTiO}_3/\text{TiO}_2$  granular composites. **Physica B: Condensed Matter**, v. 532, n. April 2017, p. 37–41, 2018.
- THOMAS, A. K. et al. Structural and dielectric properties of A- and B-sites doped  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics. **Ceramics International**, v. 41, n. 8, p. 10250–10255, set. 2015.
- THOMAS, P. Dielectric properties of poly(vinylidene fluoride)/ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  nanocrystal composite thick films. **eXPRESS Polymer Letters**, v. 4, n. 10, p. 632–643, 2010.
- TRABELSI, H. et al. Effect of oxygen vacancies on  $\text{SrTiO}_3$  electrical properties. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 723, p. 894–903, 2017.
- TRABELSI, H. et al. Oxygen-vacancy-related giant permittivity and ethanol sensing response in  $\text{SrTiO}_{3-\delta}$  ceramics. **Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures**, v. 108, n. June 2018, p. 317–325, 2019.
- TRIPATHY, N. et al. Effect of RF sputtering power on morphological and electrical properties of calcium copper titanate thin films. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 28, n. 15, p. 11401–11405, 2017.
- VIDYADHARAN, V. et al. Synthesis and luminescence characterization of  $\text{Pr}^{3+}$  doped  $\text{Sr}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{SiO}_4$  phosphor. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 133, p. 767–772, 2014.

- VIDYADHARAN, V. et al. Synthesis and luminescence characterization of  $\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{TiO}_3:\text{Sm}^{3+}$  phosphor. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 150, n. 1, p. 419–429, 2015.
- VIDYADHARAN, V. et al. Luminescent characteristics of UV excited  $\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{TiO}_3:\text{Pr}^{3+}$  reddish-orange phosphor. **Materials Chemistry and Physics**, v. 170, p. 38–43, 2016a.
- VIDYADHARAN, V. et al. Spectroscopic and photoluminescence characterization of  $\text{Dy}^{3+}$  in  $\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{TiO}_3$  phosphor. **Luminescence**, v. 31, n. 1, p. 202–209, 2016b.
- VIDYADHARAN, V. et al. Dielectric properties of  $\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{TiO}_3: x \text{Pr}^{3+}$  ceramics. **Ceramics International**, v. 43, n. 8, p. 6268–6275, 2017.
- VOJTA, A.; WEN, Q.; CLARKE, D. R. Influence of microstructural disorder on the current transport behavior of varistor ceramics. **Computational Materials Science**, v. 6, n. 1, p. 51–62, 1996.
- WANG, J. et al. Preparation and Dielectric Properties of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  Ceramics with Different Additives. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 23, n. 9, p. 3133–3140, 2014.
- WANG, M.; ZHANG, B.; ZHOU, F. Oleic acid assisted synthesis of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  powders and ceramics by sol–gel process. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 25, n. 9, p. 3947–3952, 2014.
- WU, L. et al. Defect Structure of the High-Dielectric-Constant Perovskite  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ . **Physical Review B**, v. 71, n. 01418, p. 21, 2004.
- XIAO, M.; LI, L.; ZHANG, P. Non-Ohmic properties of  $\text{MgTiO}_3$  doped  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  thin films deposited by magnetron sputtering method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 743, p. 570–575, 2018.
- XIAOZHEN, S. et al. Effect of Glass Additions on  $\text{Ca}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$  Ceramics as Dielectrics for a Cylindrical Dielectric Barrier Discharge Reactor in  $\text{CO}_2$  Plasma. **Rare Metal Materials and Engineering**, v. 45, n. 12, p. 3037–3042, 2016.
- XU, D. et al. Improved dielectric and non-ohmic properties of (Zn + Zr) codoped  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  thin films. **Ceramics International**, n. March, p. 0–1, 2019.
- YAMADA, Y.; KANEMITSU, Y. Band-to-band photoluminescence in  $\text{SrTiO}_3$ . **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 82, n. 12, p. 1–4, 2010.
- YAMANAKA, T.; HIRAI, N.; KOMATSU, Y. Structure change of  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  perovskite with composition and pressure. **American Mineralogist**, v. 87, n. 8–9, p. 1183–1189, ago. 2002.
- YANG, C.-Y.; ZHANG, R. First-principles study of the structural, elastic, and optical properties for  $\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{TiO}_3$ . **Chinese Physics B**, v. 23, n. 2, p. 026301, 2014.



YANG, H. et al. Improvement of dielectric and energy storage properties in SrTiO<sub>3</sub>-based lead-free ceramics. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 728, p. 780–787, 2017a.

YANG, H. et al. Novel Strontium Titanate-Based Lead-Free Ceramics for High-Energy Storage Applications. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 5, n. 11, p. 10215–10222, 2017b.

YANG, Y.; WANG, X.; LIU, B. CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> ceramics from different methods: Microstructure and dielectric. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 25, n. 1, p. 146–151, 2014.

YEVGEN, B.; MACDONALD, J. R. ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY. **Characterization of Materials**, p. 1–16, 2012.

ZANG, G. et al. Grain boundary effect on the dielectric properties of CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> ceramics. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 38, p. 1824–1827, 2005.

ZHANG, G. F. et al. Effects of Ca doping on the energy storage properties of (Sr, Ca)TiO<sub>3</sub> paraelectric ceramics. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 26, n. 5, p. 2726–2732, 2015.

ZHANG, L. et al. Photoluminescence and dielectric properties of pure/Yb-doped SrZrO<sub>3</sub> crystals. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 104, n. September 2016, p. 1–7, 2017.

ZHAO, Y. et al. Effect of dispersant on CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> powders synthesized by oxalate coprecipitation method. **Materials Letters**, v. 91, p. 187–190, 2013.

ZHENG, X. H. et al. Formation behavior of CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> from CaTiO<sub>3</sub>, CuO and TiO<sub>2</sub>. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 22, n. 8, p. 1116–1119, 2011.

ZHU, A. et al. Native defects and Pr impurities in orthorhombic CaTiO<sub>3</sub> by first-principles calculations. **Physica B: Condensed Matter**, v. 406, n. 13, p. 2697–2702, 2011.