UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA "JÚLIO DE MESQUITA FILHO"

FACULDADE DE ENGENHARIA DE GUARATINGUETÁ

DEPARTAMENTO DE MATERIAIS E TECNOLOGIA

Santiago Orrego González

FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CERÂMICAS MULTIFUNCIONAIS À BASE DE $CaSr_xCu_{3-x}Ti_4O_{12}$ PARA APLICAÇÕES ÓPTICAS E ELETRO-ELETRÔNICAS

Guaratinguetá

2015

Santiago Orrego González

FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CERÂMICAS MULTIFUNCIONAIS Á BASE DE $CaSr_xCu_{3-x}Ti_4O_{12}$ PARA APLICAÇÕES ÓPTICAS E ELETRO-ELETRÔNICAS

Dissertação apresentada como requisito à obtenção do título de Mestre 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", área de concentração Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Miguel Angel Ramírez Gil

Guaratinguetá

2015

Orrego González, Santiago.
Fabricação e caracterização de cerâmicas multifuncionais à base de $CaSr_xCu_{3-x}Ti_4O_{12}$ para aplicações ópticas e eletro-eletrônicas / Santiago Orrego González, 2015
130 f.

Orientador: Pr. Dr. Miguel Angel Ramírez Gil

Dissertação (Mestrado)-Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2015

1. Fotoluminescência. 2. Constante dielétrica. 3. Propriedade não ôhmica. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
CAMPUS DE BAURU
FACULDADE DE CIENCIAS DE BAURU

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE SANTIAGO ORREGO GONZALEZ, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIENCIAS DE BAURU.

Aos 06 dias do mês de março do ano de 2015, às 14:00 horas, no(a) Sala de seminários DMT - Faculdade de Engenharia de Guaratinguerá Unesp, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. MIGUEL ANGEL RAMIREZ GIL do(a) Departamento de Materiais e Tecnologia / Faculdade de Engenharia de Guaratingueta, Prof. Dr. DURVAL RODRIGUES JÚNIOR do(a) Escola de Engenharia Quimica de Lorena / Universidade de São Paulo, Profa. Dra. OLIVIA MARIA BERENGUE do(a) Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Guaratingueta, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de SANTIAGO ORREGO GONZALEZ, intitulado "Fabricação e caracterização de ceramicas multifuncionais a base de CaSrxCu3-xTi4O12 para aplicações em eletro-eletronica.". 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. DURVAL RODRIGUES JÚNIOR

Profa. Dra. OLIVIA MARIA BERENGUE

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Edison Orrego e Ana Patricia González, a minha irmã Ana Maria Orrego, e a minha namorada Ana Maria Jaramillo, pelo apoio e força;

Ao professor Miguel A. Ramírez Gil pela orientação;

Ao meu colega de trabalho Johan A. Cortés Suárez pelo acompanhamento durante todas as etapas experimentais do trabalho;

Aos doutores Anderson Felix e Felipe La Porta, do Instituto de Química de Araraquara, pela ajuda na caracterização das cerâmicas na forma de pós;

Ao professor Miguel Ponce, do *Instituto de Ciencia y Tecnologia de Materiales* (INTEMA) da Universidade Nacional de Mar del Plata, pelas medidas de espectroscopia de aniquilação de pósitrons;

Ao professor Luiz Rogério de Oliveira Hein pelas micrografias realizadas para caracterizar a morfologia dos pós;

Ao técnico do laboratório de Materiais Cerâmicos da Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá – UNESP Domingos Hasman Neto pela ajuda no laboratório;

Ao professor Alexandre Zirpoli Simões, do Departamento de Materiais e Tecnologia (DMT) da UNESP, pelos ensinamentos durante a realização do estagio docência;

Aos professores Durval Rodrigues da Escola de Engenharia de Lorena – USP e Alexandre Zirpoli Simões do DMT – UNESP pelas contribuições no Exame Geral de Qualificação;

A agência de fomento CAPES pelo auxílio financeiro.

“There’s no such thing as a painless lesson. They just do not exist. Sacrifices are necessary. You cannot gain anything without losing something first, although if you can endure that pain and walk away from it, you will find that you now have a heart strong enough to overcome any obstacle. Yeah, a heart made fullmetal.”

Edward Elric, Fullmetal Alchemist Brotherhood.

RESUMO

Cerâmicas à base de $CaCu_3Ti_4O_{12}$ (CCTO) são de interesse científico e tecnológico devido a sua multifuncionalidade. Neste trabalho foram preparados pós cerâmicos por reação em estado sólido de $CaSr_xCu_{3-x}Ti_4O_{12}$ com x = 0,00; 0,15; 0,30; 1,50; 2,70 e 3,00. Os pós foram caracterizados termicamente utilizando a técnica da termogravimetria, mediante esta técnica foi determinada à necessidade do uso de duas temperaturas de calcinação: 950°C para amostras com baixo teor de Sr^{2+} e 1050°C para as de maior teor. A técnica de difratometria de raios X (DRX) em nas amostras na forma de pó revelou a presença da fase pura de CCTO para x = 0,00; a amostra com x = 0,15 apresentou a fase de CCTO e a fase $CaTiO_3$ (CTO), as quais também estão presentes na amostra com x = 0,30 combinadas com a fase de $(Sr_{0.75}Ca_{0.25})TiO_3$ (SCTO). As amostras com x = 1,50 e 2,70 apresentaram a fase CCTO e a fase SCTO e, finalmente, a amostra com x = 3,00 mostrou presença da fase pura de SCTO. A técnica de espectroscopia Raman indicou a presença dos modos de oscilação característicos da fase CCTO em todas as amostras, isto devido às fases CTO e SCTO também apresentarem cluster de $[TiO_6]$ na estrutura. As propriedade ópticas e fotoluminescentes dos pós cerâmicos foram analisadas mediante a técnica de UV-vis onde foram determinados os valores de energia de *gap*, sendo que as amostras com x = 0,00; 0,15 e 0,30 apresentaram valores de *gap* de 2,03; 2,28 e 2,35 eV, respectivamente. As amostras com x = 1,50 e 2,70 apresentaram cada uma dois *gaps* de energia, um aos 2,12 e o outro aos 3,16 eV; a amostra de x = 3,00 apresentou um único *gap* de 3,33 eV. A intensidade fotoluminescente apresentou uma melhora em relação com a intensidade da fase pura de CCTO para as amostras com x = 2,70 e 3,00, isto devido provavelmente à presença de vacâncias de oxigênio geradas nos clusters de

[TiO_6]. Para as outras amostras a intensidade foi afetada negativamente pela substituição do Cu^{2+} pelo Sr^{2+}. Estas caracterizações foram novamente realizadas utilizando uma única temperatura de calcinação, 1050°C, diminuindo o número de variáveis que afetam as características ópticas. As amostras com x = 0,00; 0,15 e 0,30 apresentaram um incremento na intensidade da fotoluminescência, indicando um aumento na quantidade de elétrons disponíveis para movimentação entre diferentes níveis energéticos. Para determinar a temperatura de sinterização em amostras na forma de *bulk* foi utilizada a técnica de dilatometria convencional a qual não foi conclusiva para amostras com cobre, sendo necessária a realização de um estudo de sinterização. Determinou-se que para as amostras com x = 0,00 até x = 1,50 a temperatura de 1100°C é a mais apropriada. Foi necessária uma temperatura de sinterização de 1200°C para a amostra com x = 2,70. Finalmente, para a amostra com x = 3,00 a temperatura apropriada para densificação foi de 1350°C. Estas temperaturas foram conferidas com a utilização da técnica de dilatometria óptica. As pastilhas foram caracterizadas com espectroscopia de impedância e seus resultados indicaram que com o aumento do teor de Sr^{2+} a capacitância do contorno de grão diminui, assim como a constante dielétrica. A propriedade não ôhmica das amostras também foi afetada negativamente com o aumento do teor de Sr^{2+}, já que para as amostras com menor teor os valores de corrente de fuga são incrementados e as tensões de ruptura diminuem. Entretanto, as amostras com maior teor de Sr^{2+} apresentaram uma resposta completamente resistiva com a aplicação de um campo elétrico. Mediante a técnica de espectroscopia de aniquilação de pósitrons foi possível determinar que existe um mesmo tipo de vacância em todas as amostras, independentemente do teor de Sr^{2+}. Entretanto, com o aumento do teor de Sr^{2+} a densidade de vacâncias diminui, o qual implica um detrimento das propriedades dielétricas e não ôhmicas das amostras.

Palavras-Chave: Fotoluminescência. Constante dielétrica. Propriedade não ôhmica.

ABSTRACT

Ceramics of $CaCu_3Ti_4O_{12}$ (CCTO) are of scientific interest due to their multi functionality. In this work, ceramic powders of $CaSr_xCu_{3-}xTi_4O_{12}$ with x = 0.00, 0.15, 0.30, 1.50, 2.70 and 3.00 were prepared. These powders were thermally characterized by the thermogravimetry technique, was concluded the need use of two calcination temperatures, 950°C for samples with low content of $Sr^{2+}$and 1050°C for those with high content. To the sample in powder structural characterization was realized with the DRX technique that reveals the presence of pure phase of CCTO for x = 0.00, the sample of x = 0.15 present the phase of CCTO and the phase of $CaTiO_3$, which ones are present too in the sample of x = 0.30 combined with the phase of $(Sr_{0.75}Ca_{0.25})TiO_3$ (SCTO). The samples of x = 1.50 and 2.70 show the CCTO phase the the SCTO phase and finally the sample of x = 3.00 show the pure phase of SCTO. Also was made a study by Raman spectroscopy technique indicates the presence of characteristic modes of the CCTO phase in all the samples, this because the SCTO phase also show this type of vibrational modes in the $[TiO_6]$ cluster. Finally the optical and photoluminescent properties were characterized, by the UV-vis technique was determined the energy gap values, the samples of x = 0.00, 0.15, 0.30 show gap values of 2.03, 2.28 and 2.35 eV respectively. Meanwhile each of the samples of x =1.50 e 2.70 show two energy gaps, one at 2,12 and the other at the 3,16 eV; finally the sample of x=3,00 present a unique energy gap of 3.33 eV. The photoluminescent property present an improvement compared with the pure phase of CCTO for samples with x = 2.70 and 3.00, this is probably due to the presence of oxygen vacancies in the $[TiO_6]$ clusters. To the other samples, this property was negatively affected by the substitution of Cu^{2+} by Sr^{2+}. This characterizations were newly

made but using a single calcination temperature, 1050°C, reducing the number of variables that influence in the optical characteristics. Samples with x = 0.00, 0.15 and 0.30 show a increase in the intensity of the photoluminescence, indicating the raise of the number of electrons disposed to moving between energetic levels. To determine the sintering temperature the dilatometric technique was used, this technique was not conclusive for samples with copper content, been necessary the realization of a sintering study. was determined that for samples with Sr^{2+} content from x = 0.00 to 1.50 the temperature of 1100°C is the most appropriate. For the sample of x = 2.70 a temperature of 1200°C was necessary. Finally for the sample with x = 3.00 the proper temperature for densification was 1350°C. This temperature were confirmed using the optic dilatometric technique. The pills were characterized by impedance spectroscopy and their results indicates that with the increase of Sr^{2+} content the capacitance of boundary grain of the material decrease as well as the dielectric constant. The non ohmic property of the material was negatively affected with the increase of Sr^{2+} content, since to the samples with lowest content the leakage current increase and the breakdown voltage decrease. While the samples with highest content show a resistive response to a applied electric field. The technique of positron annihilation spectroscopy was used to know the density of vacancy type defects in the samples. The data of this technique indicates the same type o vacancy in all the samples, independently of the Sr^{2+} content, but with the increase of this content the vacancy density decrease, this implies the detriment of the dielectric and non-ohmic properties.

Keywords: Photoluminescence. Dielectric constant. Non-ohmic propertie.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura cristalina tipo perovskita do $CaCu_3Ti_4O_{12}$.....5

Figura 2. Estruturas dos clusters que conformam o $CaCu_3Ti_4O_{12}$.....6

Figura 3. Estrutura cristalina tipo pseudo-perovskita ortorrômbica do $Sr_{0,75}Ca_{0,25}TiO_3$.....7

Figura 4. Estrutura do cluster [$(Sr/Ca)O_{12}$] na fase $Sr_{0,75}Ca_{0,25}TiO_3$.....7

Figura 5. Esquema de um capacitor de placas paralelas sem e com dielétrico no meio.....8

Figura 6. Orientação das moléculas polares sem e com campo elétrico.....9

Figura 7. Distorção nas ligações iônicas causando polarização do material.....10

Figura 8. Orientação das moléculas não polares sem e com campo elétrico.....10

Figura 9. Polarização de carga espacial, cargas em matriz isolante,
sem e com campo elétrico.....11

Figura 10. Representação do modelo IBLC, grãos e contornos de grão.....13

Figura 11. Representação do modelo NBLC, *staking faults*
presentes nos domínios dentro do grão de CCTO.....14

Figura 12. Curva campo elétrico *vs* densidade de corrente para um material
com comportamento varistor.....21

Figura 13. Diagrama esquemático das possíveis transições eletrônicas,
excitação e decaimento entre níveis de energia em semicondutores.....30

Figura 14. Modelos propostos para o fenômeno de fotoluminescência
(a) Balsse e (b) Korzhik.....31

Figura 15. Metodologia de fabricação dos pós cerâmicos à base de $CaSr_xCu_{3-x}Ti_4O_{12}$ por reação em estado sólido.....38

Figura 16. Técnicas utilizadas para caracterizar pós cerâmicos à base de $CaSr_xCu_{3-x}Ti_4O_{12}$.....43

Figura 17. Esquema do equipamento utilizado para determinação da densidade pelo método de Arquimedes.....46

Figura 18. Circuito equivalente geralmente usado nos estudos de espectroscopia de impedância para materiais semicondutores.....48

Figura 19. Circuito equivalente, com as diferentes contribuições à impedância total.....49

Figura 20. Gráfico de E *vs* J, demarcação dos valores requeridos para determinação dos parâmetros do comportamento não ôhmico.....52

Figura 21. Técnicas utilizadas para caracterizar cerâmicos na forma de *bulk* à base de $CaSr_xCu_{3-x}Ti_4O_{12}$.....54

Figura 22. Gráficos de termogravimetria dos pós cerâmicos à base de $CaSr_xCu_{3-x}Ti_4O_{12}$ $(0,00 \leq x \leq 3,00)$.....56

Figura 23. Derivada da análise termogravimétrica dos pós cerâmicos à base de $CaSr_xCu_{3-x}Ti_4O_{12}$ $(0,0\ 0 \leq x \leq 3,00)$.....57

Figura 24. Difratogramas de raios X dos pós cerâmicos à base de $CaSr_xCu_{3-x}Ti_4O_{12}$ onde (a) x = 0,00; (b) x = 0,15; (c) x = 0,30; (d) x = 1,50; (e) x = 2,70 e (f) x = 3,00.....58

Figura 25. Espectros Raman dos pós cerâmicos à base de $CaSr_xCu_{3-x}Ti_4O_{12}$ $(0,00 \leq x \leq 3,00)$.....60

Figura 26. Modos rotacionais dos cluster $[TiO_6]$, (a) a 446 cm^{-1} e (b) a 511cm^{-1}.....61

Figura 27. Micrografias realizadas com FEG dos pós cerâmicos à base de $CaSr_xCu_{3-x}Ti_4O_{12}$, onde (a) x = 0,00; (b) x = 0,15; (c) x = 0,30; (d) x = 1,50; (e) x = 2,70 e (f) x = 3,00.....63

Figura 28. Espectros de absorbância UV-vis dos pós cerâmicos à base de $CaSr_xCu_{3-x}Ti_4O_{12}$, onde (a) x = 0,00; (b) x = 0,15; (c) x = 0,30; (d) x = 1,50; (e) x = 2,70 e (f) x = 3,00.....66

Figura 29. Espectros de absorbância de pós cerâmicos à base de $CaSr_xCu_{3-x}Ti_4O_{12}$ ($0,00 \leq x \leq 3,00$).....68

Figura 30. Espectros de fotoluminescência dos pós cerâmicos à base de $CaSr_xCu_{3-x}Ti_4O_{12}$ ($0,00 \leq x \leq 3,00$).....70

Figura 31. Difratogramas de raios X das amostras calcinadas a 1050°C onde (a) x = 0,00; (b) x = 0,15; (c) x = 0,30; (d) x = 1,50; (e) x = 2,70 e (f) x = 3,00.....73

Figura 32. Espectros Raman dos pós cerâmicos à base de $CaSr_xCu_{3-x}Ti_4O_{12}$ calcinados a 1050°C.....75

Figura 33. Micrografias realizadas com FEG dos pós cerâmicos à base de $CaSr_xCu_{3-x}Ti_4O_{12}$ calcinados a 1050°C, onde (a) x = 0,00; (b) x = 0,15; (c) x = 0,30; (d) x = 1,50; (e) x = 2,70 e (f) x = 3,00.....77

Figura 34. Espectros de absorbância UV-vis dos pós cerâmicos calcinados a 1050°C, onde (a) x = 0,00; (b) x = 0,15; (c) x = 0,30; (d) x = 1,50; (e) x = 2,70 e (f) x= 3,00.....80

Figura 35. Espectros de absorbância dos pós cerâmicos calcinados a 1050°C.....82

Figura 36. Espectros de fotoluminescência dos pós cerâmicos calcinados a 1050°C.....83

Figura 37. Pastilhas conformadas por prensagem só com adição de 8% água evidenciando a formação de defeitos.....84

Figura 38. Pastilha conformada com adição de água e PVA, evidenciando a redução de defeitos de superfície.....85

Figura 39. Gráficos de dilatometria convencional das cerâmicas à base de $CaSr_xCu_{3-x}Ti_4O_{12}$ ($0,00 \leq x \leq 3,00$).....86

Figura 40. Pastilhas dentro da barquinha com x = 0,00 submetidas à temperatura de (a) 1100°C e (b) 1200°C.....89

Figura 41. Gráficos de dilatometria óptica das cerâmicas à base de $CaSr_xCu_{3-x}Ti_4O_{12}$ ($0,00 \leq x \leq 3,00$).....89

Figura 42. Mudanças dos perfis das cerâmicas na forma de *bulk* à base de $CaSr_xCu_{3-x}Ti_4O_{12}$ durante o estudo de dilatometria óptica.....92

Figura 43. Difratogramas de raios X das amostras com composição $CaSr_xCu_{3-x}Ti_4O_{12}$ na forma de *bulk* onde (a) x = 0,00; (b) x = 0,15; (c) x = 0,30; (d) x = 1,50; (e) x = 2,70 e (f) x = 3,00.....93

Figura 44. Micrografias realizadas com FEG das amostras na forma de *bulk*, onde (a) x = 0,00; (b) x = 0,15;(c) x = 0,30; (d) x = 1,50; (e) x = 2,70 e (f) x = 3,00.....96

Figura 45. Micrografia com elétrons retroespalhados e análise pontual com EDS na amostra com x = 0,00.....98

Figura 46. Micrografia com elétrons retroespalhados e análise pontual com EDS na amostra com x = 0,15.....99

Figura 47. Micrografia com elétrons retroespalhados e análise pontual com EDS na amostra com x = 0,30.....100

Figura 48. Micrografia com elétrons retroespalhados e análise pontual com EDS nas amostras com x = 1,50 (superior) e x = 2,70 (inferior).....101

Figura 49. Micrografia com elétrons retroespalhados e análise pontual com EDS na amostra com x = 3,00.....102

Figura 50. Gráficos de Nyquist das cerâmicas na forma de *bulk* à base de $CaSr_xCu_{3-x}Ti_4O_{12}$ onde (a) x = 0,00; (b) x = 0,15; (c) x = 0,30; (d) x = 1,50; (e) x = 2,70 e (f) x = 3,00.....103

Figura 51. Constante e perda dielétrica de cerâmicas na forma de *bulk* à base de $CaSr_xCu_{3-x}Ti_4O_{12}$, onde (a) x = 0,00; (b) x = 0,15; (c) x = 0,30; (d) x = 1,50; (e) x = 2,70 e (f) x = 3,00.....105

Figura 52. Capacitância total em função da frequência das amostras na forma de *bulk* à base de $CaSr_xCu_{3-x}Ti_4O_{12}$ com $(0,00 \leq x \leq 3,00)$.....108

Figura 53. Resistência total em função da freqüência das amostras de na forma de *bulk* à base de $CaSr_xCu_{3-x}Ti_4O_{12}$ com $(0,00 \leq x \leq 3,00)$.....109

Figura 54. Gráficos de densidade de corrente *vs* campo elétrico de cerâmicas na forma de *bulk* à base de $CaSr_xCu_{3-x}Ti_4O_{12}$, onde x = 0,00; x = 0,15 e x = 0,30 na (a) e x = 1,50; x = 2,70 e x = 3,00 no (b).....111

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Cronologia de alguns estudos realizados no $CaCu_3Ti_4O_{12}$.....4

Tabela 2. Estudos de alguns dopantes utilizados no CCTO e
sua influência na constante dielétrica.....19

Tabela 3. Estudos de alguns dopantes utilizados no CCTO e sua influência
na propriedade não ôhmica.....28

Tabela 4. Fases presentes nos pós cerâmicos a base de $CaSr_xCu_{3-x}Ti_4O_{12}$.....59

Tabela 5. Modos vibracionais experimentais das amostras de $CaSr_xCu_{3-x}Ti_4O_{12}$
com ($0,00 \leq x \leq 3,00$), comparados com valores da literatura.....61

Tabela 6. Porcentagem em massa das diferentes composições e comparação
entre as equações estequiométricas teóricas e experimentais
(obtidas a partir dos dados de EDS).....64

Tabela 7. Energia de *gap* das amostras de $CaSr_xCu_{3-x}Ti_4O_{12}$ com
($0,00 \leq x \leq 3,00$), as amostras x = 1,50 e x = 2,70 apresentam dois *gaps*.....67

Tabela 8. Fases presentes nos pós cerâmicos a base de $CaSr_xCu_{3-x}Ti_4O_{12}$
calcinados a 1050°C.....74

Tabela 9. Valores de densidade à verde e de densidade após o
processo de sinterização, a F indica a fusão da amostra.....88

Tabela 10. Valores de temperatura, indicando diferentes estágios
durante o processo de sinterização.....90

Tabela 11. Fases presentes nas cerâmicas na forma de *bulk*

a base de $CaSr_xCu_{3-x}Ti_4O_{12}$.....94

Tabela 12. Valores de constante dielétrica das amostras para três valores de frequência.....106

Tabela 13. Dados experimentais da capacitância e a resistência do contorno de grão.....110

Tabela 14. Parâmetros característicos do comportamento não ôhmico.....112

Tabela 15. Tempos de vida característicos obtidos pelos espectros PALS das amostras.....114

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....1

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....3

2.1. $CaCu_3Ti_4O_{12}$.....4

2.2. $Sr_{0,75}Ca_{0,25}TiO_3$.....6

2.3. Fundamentos das propriedades.....8

2.3.1. Constante dielétrica.....8

2.3.2. Comportamento não ôhmico.....20

2.3.3. Fotoluminescência.....29

3. OBJETIVOS.....34

3.1. Objetivo geral.....34

3.2. Objetivos específicos.....34

4. MATERIAIS E MÉTODOS.....36

4.1. Processamento e caracterização dos pós cerâmicos à base de CCTO.....36

4.1.1. Análise térmica.....37

4.1.2. Difratometria de raios X.....38

4.1.3. Espectroscopia Raman.....39

4.1.4. Microscopia eletrônica de varredura e EDS.....40

4.2. Caracterização óptica dos pós cerâmicos.....41

4.2.1. Espectroscopia de absorção ultravioleta-visível (UV-vis).....41

4.2.2. Espectroscopia de fotoluminescência.....42

4.3. Processamento e caracterização de cerâmicas na forma de *bulk*.....43

4.3.1. Conformação por prensagem.....43

4.3.2. Dilatometria.....44

4.3.3. Estudo de sinterização.....45

4.3.3.1. Método de Arquimedes.....45

4.3.4. Difratometria de raios X para as amostra na forma de *bulk*.....46

4.3.5. Microscopia eletrônica de varredura e EDS.....47

4.3.6. Espectroscopia de impedância.....48

4.3.7. Comportamento não ôhmico.....50

4.3.8. Espectroscopia de aniquilação de pósitrons.....53

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....55

5.1. Caracterização de pós cerâmicos calcinados a duas temperaturas.....55

5.1.1. Análise térmica.....55

5.1.2. Difratometria de raios X.....57

5.1.3. Espectroscopia Raman.....59

5.1.4. Microscopia eletrônica de varredura e EDS.....62

5.1.5. Espectroscopia de absorção ultravioleta-visível (UV-vis).....65

5.1.6. Espectroscopia de fotoluminescência.....69

5.2. Caracterização de pós cerâmicos calcinados a uma mesma temperatura.....72

5.2.1. Difratometria de raios X.....72

5.2.2. Espectroscopia Raman.....74

5.2.3. Microscopia eletrônica de varredura.....75

5.2.4. Espectroscopia de absorção ultravioleta-visível (UV-vis).....78

5.2.5. Espectroscopia de fotoluminescência.....82

5.3. Caracterização das amostras na forma de *bulk*.....84

5.3.1. Conformação por prensagem.....84

5.3.2. Dilatometria convencional.....85

5.3.3. Estudo de sinterização.....86

5.3.4. Dilatometria óptica.....89

5.3.5. Difratometria de raios X.....92

5.3.6. Microscopia eletrônica de varredura e EDS.....95

5.3.7. Espectroscopia de impedância e caracterização dielétrica.....102

5.3.8. Comportamento não ôhmico.....110

5.3.9. Espectrometria temporal de aniquilação de pósitrons (PALS).....113

6. CONCLUSÕES.....116

7. TRABALHOS FUTUROS.....119

REFERÊNCIAS.....120

1. INTRODUÇÃO

Pesquisas científicas relacionadas a materiais cerâmicos vêm se tornando cada vez mais importantes para o mundo moderno. As descobertas realizadas nesta área contribuem intensamente com o progresso tecnológico e com tudo o que isso significa para a sociedade moderna. Devido a essas descobertas, materiais cerâmicos podem ser utilizados em memórias ferroelétricas, componentes ópticos, elétricos e eletrônicos, sensores de gases, etc [1-6]. Dentro destas pesquisas um material tem-se destacado, o titanato de cobre e cálcio $CaCu_3Ti_4O_{12}$ (CCTO). Na atualidade diversas aplicações tecnológicas relacionadas com a propriedade fotoluminescente dos materiais e seu aproveitamento no desenvolvimento de laser, LEDs (*light-emitting diode*), componentes de sistemas ópticos-eletrônicos, assim como sensores de radiação ultravioleta, tem aumentado a geração de estudos de materiais que apresentam esta propriedade. Com a multifuncionalidade que apresenta o CCTO, estes tipos de estudos estão sendo realizados com a adição de dopantes e/ou substituições principalmente dos cátions por outros elementos metálicos. O CCTO tem estrutura cristalina do tipo perovskita e apresenta um alto valor de constante dielétrica gigante (10^4) a qual permanece constante em um amplo intervalo de temperaturas (100-600 K) e frequências (10^3-10^6 Hz). Por exemplo, os capacitores necessitam ter uma estabilidade térmica para operar apropriadamente, se a constante dielétrica tem uma alta dependência com a temperatura o dispositivo pode não funcionar corretamente e até falhar. O CCTO poderia ser utilizado na indústria eletrônica para a fabricação de diferentes componentes, como capacitores multicamadas (*Multilayer capacitor*, MLCC), memórias de acesso dinâmico (*Dynamic Random Access Memory*, DRAMs) e dispositivos de micro-ondas, entre outros.

Entretanto, os desafios para os pesquisadores desta área é aumentar a eficiência e o desempenho do CCTO, principalmente diminuindo a alta perda dielétrica a qual limita seu uso na miniaturização de componentes capacitivos.

O CCTO não só tem relevância pela constante dielétrica, mas também é reconhecido pela propriedade não ôhmica, motivando assim sua aplicação como varistores. Os varistores são dispositivos que protegem os circuitos eletro-eletrônicos contra picos de tensão que podem ocorrer no sistema por fenômenos externos [3]. Estes tipos de materiais têm alta aplicabilidade, desde circuitos microeletrônicos de celulares e *laptops*, até componentes de pára-raios, onde é necessária uma alta capacidade de dissipação de calor para resistir às alterações que podem ser geradas pelas altas tensões. Portanto, este material é bastante promissor para múltiplas aplicações tecnológicas na microeletrônica, dispositivos de memória, varistores, sensores, fotoluminescência, entre outros [1-6]. Visando o aprimoramento das características deste material, os pesquisadores têm trabalhado na substituição dos átomos de Cu^{2+} e Ca^{2+} com íons metálicos trivalentes e bivalentes. Neste trabalho propõe-se a substituição parcial e total do átomo de Cu^{2+} pelo Sr^{2+} no CCTO e o estudo dos efeitos causados pela substituição nas fases formadas na sua microestrutura e nas propriedades dielétricas, não ôhmicas e fotoluminescentes, estudo ainda não relatado na literatura.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

As perovskitas são materiais cerâmicos que apresentam de forma geral ligações do tipo iônicas (embora possa existir algum grau de ligação covalente entre alguns de seus átomos). Estes materiais têm estequiometria ABO_3, sendo a posição *A* ocupada geralmente por íons de metais alcalinos, alcalinos terrosos ou até terras raras. O sitio *B* é ocupado por íons de metais de transição, formando assim uma estrutura com célula unitária que apresenta uma variedade de simetrias como cúbica, tetragonal ou estruturas distorcidas. O descobrimento das perovskitas foi realizado em 1839 e era exclusivamente utilizado para descrever o titanato de cálcio ($CaTiO_3$). A partir desse ano diferentes materiais que apresentam este tipo de estrutura foram amplamente investigados por seu alto potencial em aplicações tecnológicas. Cerâmicas à base de $CaCu_3Ti_4O_{12}$ (CCTO) têm sido estudadas desde 1967, quando Deschanvres et al. [1] determinaram que a estrutura é do tipo perovskita. O material despertou a atenção da comunidade científica quando Subramanian et al. [2] no ano 2000 descobriram a constante dielétrica gigante (ε) e Chung et al. [3] em 2004 as propriedades não ôhmicas. Em 2006 Kim et al. [4] relataram a resposta sensora do CCTO e no ano 2008 Parra et al. [5] estudaram a propriedade fotoluminescente, no mesmo ano Shen et al [6] estudaram a funcionalidade do CCTO como memoria resistiva. Na Tabela 1 é apresentada a cronologia de alguns estudos importantes das propriedades estudadas no CCTO desde 1967, destacando-se como um material multifuncional.

Tabela 1. Cronologia de alguns estudos realizados no $CaCu_3Ti_4O_{12}$.

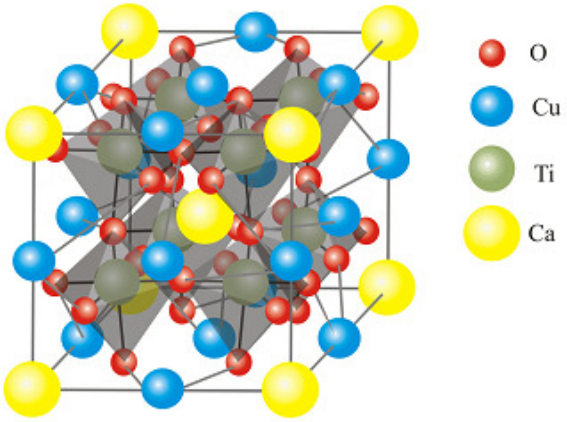
Ano	Tipo de estudo
1967	Determinação da estrutura cristalina do CCTO
2000	Descobrimento da constante dielétrica gigante
2004	Análise da propriedade não ôhmica
2006	Relato da propriedade sensora de gases
2008	Análise da propriedade fotoluminescente
2008	Análise da resposta como memória resistiva

Fonte: elaborada pelo autor.

2.1. $CaCu_3Ti_4O_{12}$

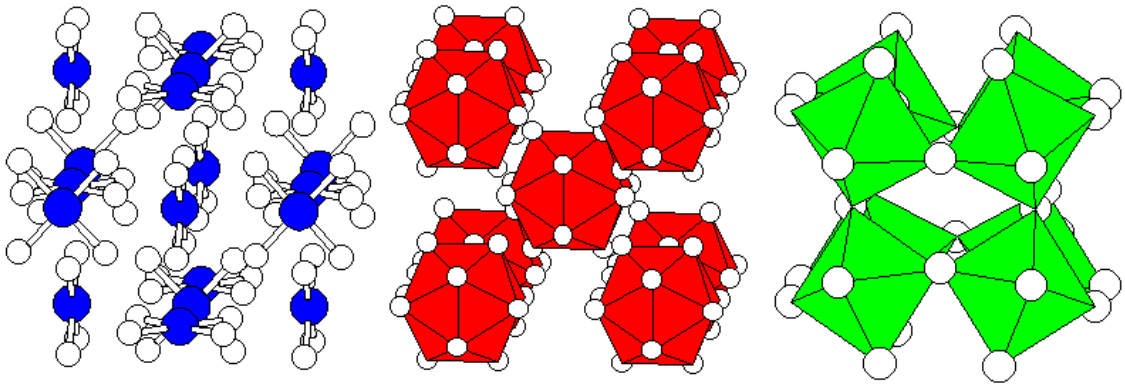
O CCTO é um material multifuncional no qual sua estrutura apresenta os átomos de Ca^{2+} nos vértices de um cubo e os átomos de Cu^{2+} nas faces, além disso, existem octaedros levemente inclinados formados por átomos de oxigênio que têm um átomo de titânio no centro como ilustra a Figura 1. A figura apresenta a estrutura cristalina de uma forma ilustrativa, portanto, não considera o raio atômico dos elementos.

Figura 1. Estrutura cristalina tipo perovskita do $CaCu_3Ti_4O_{12}$ [7].



Esta estrutura é de tipo pseudo-perovskita, de fórmula geral $(AA')BO_3$, onde as posições *A* e *A'* são ocupadas pelos átomos de Ca^{2+} e Cu^{2+}, respectivamente, e a posição *B* é ocupada pelo Ti^{4+}. Como se pode observar na Figura 2, os átomos de Cu^{2+} tem número de coordenação 4 o que indica quatro átomos de oxigênio ao redor deste, na forma de quadrado planar e os átomos de Ca^{2+} têm número de coordenação 12, doze átomos de oxigênio formam um icosaedro com o Ca^{2+} no meio. Esta estrutura cristalina apresenta uma distorção no ângulo do octaedro $[TiO_6]$, isto devido à diferença de tamanho entre os cátions na posição *A* que conseguem expandir a rede fornecendo propriedades dielétricas particulares ao CCTO [8].

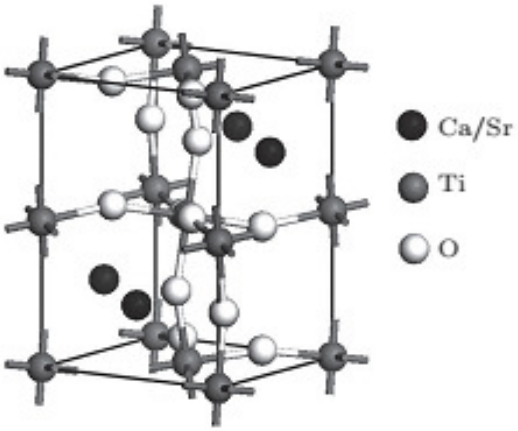
Figura 2. Estruturas dos clusters que formam o $CaCu_3Ti_4O_{12}$ [9].



2.2. $Sr_{0,75}Ca_{0,25}TiO_3$

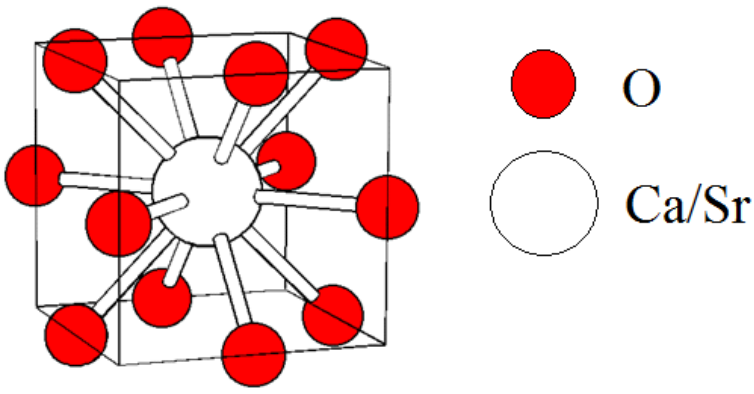
A fase $Sr_{1-x}Ca_xTiO_3$ tem sido um material muito estudado [10-14] devido às diferentes características estruturais que apresenta. A inclusão parcial do Ca^{2+} no lugar do Sr^{2+} na estrutura perovskita do $SrTiO_3$ modifica a rede, gerando mudanças da fase a qual pode apresentar estrutura cúbica, tetragonal ou ortorrômbica. Na Figura 3 [15] mostra-se a estrutura ortorrômbica característica da estequiometria $Sr_{0,75}Ca_{0,25}TiO_3$.

Figura 3. Estrutura cristalina tipo pseudo-perovskita ortorrômbica do $Sr_{0,75}Ca_{0,25}TiO_3$ [16].



A estrutura ortorrômbica tem a fórmula geral AMX_3, onde o lugar do cátion *A* é compartilhado pelos átomos de Ca^{2+} e os de Sr^{2+}, apresentando um número de coordenação de 12, o que indica que os átomos de oxigênio arranjam-se na forma de cubo-octaedros, como apresentado na Figura 4. O cátion *M* é o Ti^{4+} e apresenta número de coordenação de 6 ou seja, 6 oxigênios geram um octaedro ao redor do cátion de Ti^{4+}. Este cluster também existe na fase CCTO.

Figura 4. Estrutura do cluster $[(Sr/Ca)O_{12}]$ na fase $Sr_{0,75}Ca_{0,25}TiO_3$ [17].



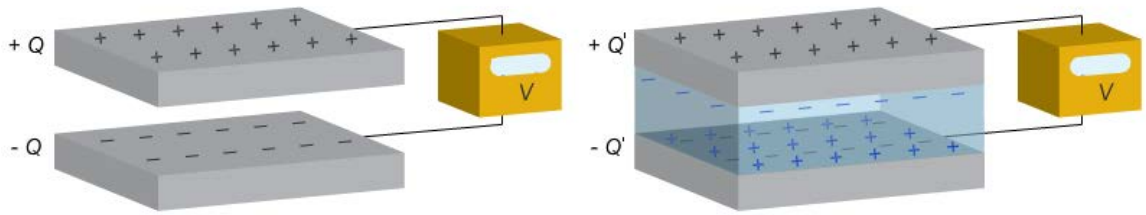
Além das características estruturais desta fase, Mishra et al. [11] estudaram a resposta antiferroelétrica, determinando que esta propriedade é devida ao deslocamento que sofrem os íons de oxigênio na estrutura ortorrômbica, em relação com sua localização na estrutura cúbica.

2.3. Fundamentos das propriedades

2.3.1. Constante dielétrica

Capacitor é um dispositivo de armazenamento de carga que normalmente formado por duas placas paralelas, nas quais é aplicada uma diferença de potencial. Geralmente o meio entre as duas placas é o ar, porém quando materiais dielétricos são introduzidos entre as placas ajudam a aumentar a carga armazenada no capacitor. Na Figura 5 se observa o esquema de um capacitor sem e com material dielétrico.

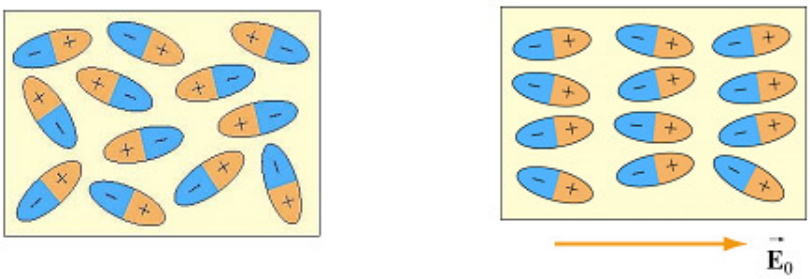
Figura 5. Esquema de um capacitor de placas paralelas sem e com dielétrico no meio [18].



Quando o material dielétrico é utilizado no meio das placas ocorre o fenômeno de polarização do material [19], existem quatro mecanismos de polarização que podem ocorrer em materiais dielétricos não perfeitos.

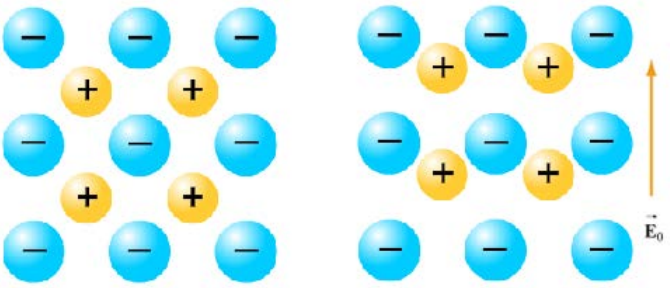
O primeiro é a polarização de orientação, na qual suas moléculas apresentam um momento dipolar permanente devido à separação de suas cargas [19]. Inicialmente a orientação das moléculas polares é aleatória, mas quando o material é exposto a um campo elétrico externo ($\overrightarrow{E_0}$) os dipolos giram para alinhar suas moléculas com ele, como apresenta a Figura 6.

Figura 6. Orientação das moléculas polares sem e com campo elétrico [19].



O segundo mecanismo é a polarização iônica, o material deve ter íons (cátions e ânions) na sua estrutura, o que forma um dipolo permanente [19]. A aplicação do campo elétrico ($\overrightarrow{E_0}$) provoca uma distorção das ligações iônicas, desalinhando os centros de carga e gerando a polarização do material como é mostrado na Figura 7.

Figura 7. Distorção nas ligações iônicas causando polarização do material (adaptado de [18]).

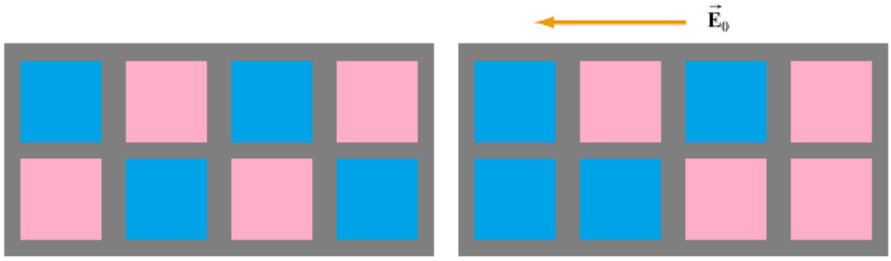


O terceiro mecanismo é a polarização eletrônica, na qual o material não tem um momento dipolar permanente, mas pode-se induzir o momento dipolar com a aplicação do campo elétrico externo, o qual reordena as cargas das moléculas, como se apresenta na Figura 8 [19].

Figura 8. Orientação das moléculas não polares sem e com campo elétrico [19].

O quarto método de polarização é conhecido como polarização de carga espacial. Este é resultado de fases condutivas dentro de uma matriz isolante, causando acúmulo localizado de cargas que são relativamente imóveis [20]. Este tipo de polarização é representado na Figura 9.

Figura 9. Polarização de carga espacial, a cor cinza representa uma matriz isolante, sem e com campo elétrico. (adaptado de [20])



A polarização do dielétrico leva a geração de um campo elétrico contrário ao campo elétrico aplicado nas placas do capacitor. Este fenômeno facilita a separação das cargas nas placas, o que leva a um aumento da capacitância. A capacitância (C) em termos geométricos é descrita pela equação:

$$C = \varepsilon \frac{A}{L} \tag{1}$$

Onde ε é a permissividade do dielétrico entre as placas, A é a área das placas e L a distância entre elas. A permissividade é a quantidade que descreve a facilidade do material a se polarizar quando é introduzido em um campo elétrico, e está relacionada com a permissividade do vácuo (ε_0) pela constante dielétrica do material (k), assim:

$$C = kC_0 \qquad \varepsilon \frac{A}{L} = k\varepsilon_0 \frac{A}{L} \qquad \varepsilon = k\varepsilon_0 \tag{2}$$

As equações anteriores comparam os capacitores para os quais as variáveis A e L são mantidas como constantes, sendo a permissividade dielétrica a única variável afetada [19].

Cálculos teóricos realizados sobre a constante dielétrica "gigante" do CCTO mostraram que este material apresenta constantes dielétricas entre 40 e 50 [21], mas constantes dielétricas variando entre 10^4 e 10^5 foram encontradas experimentalmente, isto gerou uma série de estudos para desvendar a natureza dessa propriedade [22-38]. Estudos relacionados à

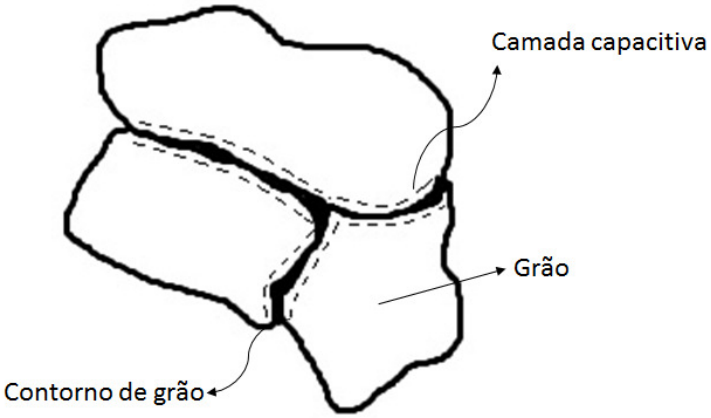
morfologia e ao tamanho de grão no CCTO confirmaram a relação destas variáveis com a constante dielétrica gigante e com a diminuição da perda dielétrica do material. A constante dielétrica não tem uma dependência pronunciada com a temperatura, o que faz que o material seja atraente para aplicações tecnológicas [22-25].

Diferentes hipóteses têm sido propostas para explicar o comportamento dielétrico do CCTO, propostas que estão divididas em dois tipos de fatores que possivelmente podem explicar este comportamento: fatores intrínsecos do material e fatores de origem extrínseca. Subramanian et al. [2] sugeriram que, de forma intrínseca, a polarizabilidade e a constante dielétrica são elevadas devido à tensão nas ligações do O-Ti-O, mas a transição do CCTO para um estado ferroelétrico é frustrada pela inclinação do octaedro de TiO_6. A inclinação que apresentam os octaedros é requerida para formar o arranjo planar ao redor do Cu^{+2}. Muitos estudos posteriores a de Subramanian foram realizados para analisar a influência de parâmetros extrínsecos na propriedade dielétrica do CCTO [26-30]. Ni et al. [31] observaram domínios internos na fase mono cristalina do CCTO e propuseram a existência de grãos e de domínios os quais funcionam como barreiras que contribuem para propriedade dielétrica.

Uma das propostas mais aceitas pela comunidade científica para explicar a constante dielétrica gigante do CCTO é o modelo *internal barrier layer capacitor* (IBLC) [32]. Este modelo propõe regiões com comportamento semicondutor na forma de camadas capacitivas que estão intercaladas com camadas isolantes. No estudo realizado por Sinclair et al. [33] foi utilizada a técnica de espectroscopia de impedância em cerâmicas de CCTO, onde se demonstrou que este material é eletricamente heterogêneo, apresentando grãos semicondutores (com constante dielétrica menor a 100) e contornos de grão isolantes. Este modelo é esquematizado na Figura 10, onde a linha pontilhada representa as barreiras capacitivas existentes nos contornos de grão. As

de barreiras de potencial são apresentadas por materiais usados como varistores (varistores à base de ZnO e à base de SnO_2), materiais com estrutura e química estritamente controladas [34].

Figura 10. Representação do modelo IBLC, grãos e contornos de grão (adaptado de[7]).

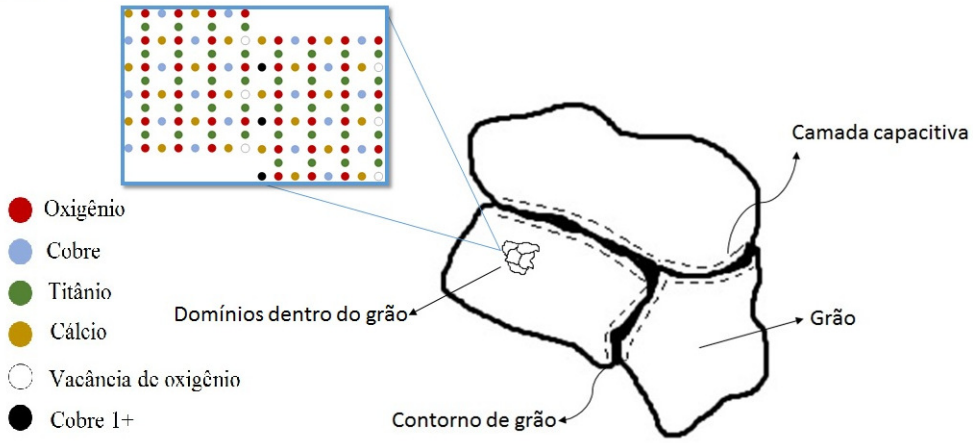


As camadas parecem estar fortemente associadas com a temperatura de sinterização do material, facilitando a geração das camadas com o aumento desta, isto devido à segregação do Cu^{2+} da parte interna dos grãos até os contornos de grão. Entretanto, é difícil a detecção de mudanças na química do material, pois existem em quantidades muito difíceis de serem detectadas por algumas técnicas de caracterização de materiais [26, 35].

Embora o modelo IBLC seja o mecanismo mais conhecido [36], um modelo alternativo recente e bastante aceito na literatura é o modelo chamado *Nanosized Barrier Layer Capacitor* (NBLC). Este modelo está baseado na hipótese de que em um cristal perfeito do CCTO, átomos de Cu^{2+} e Ca^{2+} formam camadas atômicas intercaladas por átomos de Ti^{4+} coordenados por seis átomos de oxigênio. A geração de vacâncias de oxigênio na estrutura provoca um desequilíbrio nas cargas e para neutralizar este efeito ocorre a redução dos íons de

Cu^{2+} para Cu^{+} [7]. Finalmente, a redução dos íons gera uma mudança na posição relativa entre camadas gera defeitos do tipo *stacking faults* (falhas de empilhamento) responsáveis pelas propriedades dielétricas e semicondutoras de CCTO como se ilustra na Figura 11. Este defeito planar pode ser facilmente visualizado como um movimento imaginário da metade da célula unitária ao longo de um plano atômico [37, 38]. Também é necessário um estudo detalhado com microscopia eletrônica de transmissão para quantificar a densidade e a química das falhas de empilhamento dentro dos grãos do CCTO, na forma de nanobarreiras.

Figura 11. Representação modelo NBLC, *staking faults* presentes nos domínios dentro do grão de CCTO (adaptado de[7]).



No entanto, Zhu [39] sugeriu que a constante dielétrica gigante do CCTO é devida à desordem nas posições ocupadas pelo Ca^{2+} e Cu^{2+}. Os átomos de Cu^{2+} ocupando as posições do Ca^{2+} irão sofrer um desvio em seu comportamento de metal alcalino-terroso, gerando uma resposta parecida com a de um metal e aumentando significativamente a propriedade dielétrica. A literatura mostra que o desequilíbrio dos cátions Ca^{2+}, Cu^{2+} e Ti^{4+} em relação à estequiometria padrão, afeta fortemente as propriedades dielétricas e não ôhmicas de cerâmicas à base de CCTO

[40]. O excesso de cálcio gera aumento das propriedades não ôhmicas em detrimento das propriedades dielétricas, principalmente na proporção de Ca/Cu 1:1 (formando $CaCu_3Ti_4O_{12}$ /$2CaTiO_3$); porém ao adicionar mais cálcio na proporção Ca/Cu 3:1 (formando $CaCu_3Ti_4O_{12}$ /$8CaTiO_3$), ambas as propriedades (não ôhmicas e dielétricas) diminuem, mostrando assim que a correlação entre ambas propriedades não é simples. Este mesmo estudo mostrou que a composição estequiométrica CCTO apresentou maior constante dielétrica aliada à presença de uma alta densidade de discordâncias dentro dos grãos as quais foram evidentes usando a técnica de microscopia eletrônica de transmissão. Isso pode comprovar a hipótese do modelo NBLC de que os domínios internos nanométricos são os responsáveis pela propriedade dielétrica gigante do CCTO [40].

Na literatura têm sido relatados estudos sobre as mudanças nas propriedades dielétricas e não ôhmicas do $CaCu_3Ti_4O_{12}$ quando são realizadas substituições catiônicas nos sítios *A* e *B*, individual e simultaneamente.

Diferentes trabalhos de autores como Subramanian [26], Homes [41] e Liu [42] estudaram compostos isoestruturais ao CCTO como o $ACu_3Ti_4O_{12}$ (*A* = Cd, Bi) apresentando constantes dielétricas inferiores a 4000. Outras séries de compostos de estequiometria $ACu_3M_4O_{12}$ (M = Mn, Ru, Ge, Cr, Ga, Nb, Fe, Sb e Ta) apresentaram constantes dielétricas abaixo de 1000 [26, 43, 44].

Para aplicações práticas a perda dielétrica (~0,991 em 1 MHz) do CCTO ainda é elevada, mostrando que é necessário melhorar a performance do CCTO para facilitar a implementação de dispositivos dielétricos utilizando esses materiais. No entanto, tentativas realizadas para se reduzir à perda dielétrica, são acompanhadas geralmente com a diminuição da constante dielétrica. Por exemplo, no caso de CCTO com uma fase de MgO a perda dielétrica

diminui seu valor em comparação com a fase pura de CCTO, isto para valores de frequência menores a 1kHz, mas sua permissividade elétrica também diminui de $5{,}23x10^4$ para $2{,}36x10^4$ [45,46]. Caso diferente ocorre com compostos co-dopados com cromo/lantânio, que exibem perdas dielétricas inferiores a 0,563 e apresentam uma constante dielétrica de valor próximo a 3000 a freqüência de1MHz [47].

Prakash e Varma [48] examinaram o efeito do La^{3+} no lugar do Ca^{2+}, foi relatado a diminuição do tamanho de grão de 50 μm para 5 μm, a constante dielétrica também sofreu uma diminuição drástica com a substituição. Neste estudo a diminuição na constante elétrica foi atribuída ao incremento da resistência dos grãos e um detrimento da resistência nos contornos de grão, o que afeta diretamente as camadas capacitivas.

Diferentes substituições têm sido realizadas no caso do Cu^{2+}, entre elas, o estudo de Shao et al. [49] o qual realiza esta substituição com átomos da La^{3+}. Foi relatada uma diminuição na perda dielétrica da fase CCTO dopada, mantendo sua alta constante dielétrica. Especialmente a fase $CaCu_{2,9}La_{2x/3}Ti_4O_{12}$ apresentou uma constante dielétrica de 7500 com pouca dependência da frequência abaixo de 1 MHz. É sugerida que a existência de uma fase secundária de $CaTiO_3$, formada pela insuficiência de Cu^{2+}, diminui o valor da perda dielétrica para valores menores a 0,05 no intervalo de frequências de 120-200 kHz.

Mandal et al. [50] estudaram o efeito da substituição de Cu^{2+} pelo Co^{2+}. A técnica de difratometria de raios X confirma que na estequiometria $CaCu_{3-x}Co_xTi_4O_{12}$, a fase CCTO não muda sua estrutura e que não existem fases secundárias a baixo teor de Co^{2+} (x = 0,1). A constante dielétrica apresentada pela fase dopada é de 4000, entretanto, apresenta uma forte dependência com a temperatura.

Rai et al. [51] examinaram a dopagem de CCTO com Ni^{4+} no lugar de Cu^{2+}. A técnica de microscopia eletrônica de varredura indicou que o tamanho de grão da fase dopada está no intervalo de 10-50 μm. Entretanto, a técnica de espectrometria de raios X (XPS) confirmou a presença de alto teor de Cu^{2+} nos contornos de grão. Finalmente a constante dielétrica apresentou um valor de 3000 à temperatura ambiente e incrementa rapidamente com o aumento da temperatura.

Existem alguns estudos na literatura sobre a substituição do Ca^{2+} (0,99 Å) pelo Sr^{2+} (1,12 Å) no CCTO [52-54]. Estes trabalhos mostraram que o aumento na quantidade de Sr^{2+} gera um aumento no parâmetro de rede devido ao maior tamanho do cátion Sr^{2+} em comparação com o Ca^{2+}. Xue et al. [55] relataram valores de constante dielétrica a 10 kHz de 16421 para o CCTO, de 20681 para 5% de substituição do Ca^{2+} pelo Sr^{2+} ($Ca_{0,95}Sr_{0,05}Cu_3Ti_4O_{12}$), de 34678 para 10% ($Ca_{0,90}Sr_{0,10}Cu_3Ti_4O_{12}$) e de 13074 para 20% ($Ca_{0,80}Sr_{0,2}Cu_3Ti_4O_{12}$). As perdas dielétricas para essas estequiometrias foram de 0,04, 0,06, 0,08 e 0,04 respectivamente.

A substituição do Ca^{2+} pelo Sr^{2+} no CCTO gerou um aumento de mais do dobro no valor da constante dielétrica para 20% da substituição. Entretanto, valores superiores a esta porcentagem (30% por exemplo) mostraram que existe uma tendência à diminuição no valor da constante dielétrica. Foram realizadas medidas do coeficiente de não linearidade (α) mostrando que a variação não é diretamente proporcional a quantidade de Sr^{2+} substituído na rede do CCTO. Isto é, à medida que aumenta o nível de substituição do Ca^{2+} pelo Sr^{2+} o α não aumenta consideravelmente, além disso, resultados experimentais indicam que o baixo teor de Sr^{2+} incrementa a densidade da amostra e reduz a concentração de defeitos [56]. Apesar dos resultados encontrados, esses estudos não foram muito conclusivos e se limitam a analisar poucos níveis de adição [52]. Existem alguns estudos na literatura [53, 57-59] do comportamento dielétrico do

CCTO quando átomos de Cu^{2+} são substituídos por Mg^{2+} e Zn^{2+}. Para o caso do Mg^{2+} foi encontrado uma constante dielétrica (ε) muito elevada de 86084 a uma temperatura de 500 K [60, 61]. O objetivo deste trabalho é analisar o efeito nas propriedades estruturais, microestruturais, dielétricas e não ôhmicas com a substituição do Cu^{2+} (0,72 Å) pelo Sr^{2+} (1,13 Å) na fase $CaCu_3Ti_4O_{12}$ em diferentes proporções até um valor de 100%, ou seja, a estequiometria teórica de $CaSr_3Ti_4O_{12}$,. Na Tabela 2 são resumidos, de forma geral, os estudos mais relevantes da substituição dos cátions do CCTO por outros elementos metálicos e seu principal efeito nas propriedades dielétricas.

A substituição, gradativa e total, do cátion de Cu^{2+} no CCTO pelo Sr^{2+} não foi relatada na literatura, sendo objetivo deste trabalho à determinação das mudanças que podem acontecer com a constante e a perda dielétricas. Além disso, os diferentes modelos determinantes desta propriedade têm estabelecido uma forte relação do cátion de Cu^{2+} e as vacâncias de oxigênio com as barreiras de potencial localizadas nos contornos de grão.

Tabela 2. Estudos de alguns dopantes utilizados no CCTO e sua influência na constante dielétrica.

Referencia	Estequiometria	Efeito
[26]	$A_{2/3}Cu_3Ti_4O_{12}$ (A = Y, Bi)	Diminuição constante elétrica para valores de 10^3
[46]	$CaCu_3Ti_4O_{12}$-MgO	Constantes dielétricas de $2{,}36x10^4$ e $2{,}13x10^4$
[47]	$La_{0,033}Ca_{0,95}Cu_3Ti_{0,9}Cr_{0,133}O_{12}$	Diminuição da perda dielétrica a 1 MHz de 0,991 para 0,563
[48]	$Ca_{1-x}La_{2x/3}Cu_3Ti_4O_{12}$	Diminuição da constante elétrica de 10^4 para 10^3 a baixas frequências.
[49]	$CaCu_{3-x}La_{2x/3}Ti_4O_{12}$	Permitividade de 7500 e perda elétrica de 0,05 no intervalo 120 Hz-200 kHz.
[50]	$CaCu_{2,9}Co_{0,1}Ti_4O_{12}$	Perda dielétrica de 0,70 aos 100 Hz
[51]	$CaCu_{2,9}Ni_{0,1}Ti_4O_{12}$	Constante dielétrica de 1800 em temperatura ambiente e 1 kHz de frequência.
[53]	$CaCu_{2,9}Ti_4O_{12}$ $CaCu_{3,1}Ti_4O_{12}$	Constante dielétrica de 3500 e 7500 em temperatura ambiente e 1 kHz
[54]	$Ca_{0,775}La_{0,15}Cu_3Ti_4O_{12}$ $Ca_{0,70}La_{0,2}Cu_3Ti_4O_{12}$	Diminuição da constante dielétrica de 17500 para 5300 e 2700, respectivamente.
[55]	$Ca_{1-x}Sr_xCu_3Ti_4O_{12}$ (x = 0,10)	Constante dielétrica de 34678 e perda dielétrica de 0,08 à 10 kHz.
[56]	$Ca_{1-x}Sr_xCu_3Ti_4O_{12}$ (x = 0,15)	Constante dielétrica maior de 10000 aos 10^6 Hz
[58]	$CaCu_{3+y}Ti_4O_{12}$	Diminuição da constante dielétrica para $5x10^3$.
[60]	$CaCu_{2,70}Mg_{0,30}Ti_4O_{12}$	Constante dielétrica de $35x10^4$ a 1 kHz e 500 K.
[61]	$CaCu_{2,90}Zn_{0,10}Ti_4O_{12}$	Constante dielétrica de 3000 a 450°C e 1kHz.

Fonte: elaborada pelo autor.

2.3.2. Comportamento não ôhmico

Os varistores são dispositivos que têm uma resposta não linear na corrente quando é aplicada uma tensão. Quando o varistor é exposto a tensões superiores a sua própria tensão de ruptura, que é definida pelas propriedades inerentes ao material e ao processamento, sua impedância muda alguns ordens de grandeza, de quase um circuito aberto para um circuito de alta condutividade [7]. Incrementos desproporcionais de tensão potencialmente destrutiva que entram ao circuito são desviados pelo varistor, protegendo componentes vulneráveis do sistema eletro-eletrônico. As características elétricas dos varistores são convenientemente apresentadas usando um gráfico log-log da curva de tensão *vs* corrente (*V vs I*) ou campo elétrico *vs* densidade de corrente (*E vs J*). Na Figura 12 é apresentada a curva *E* vs *J* característica de um material com comportamento varistor.

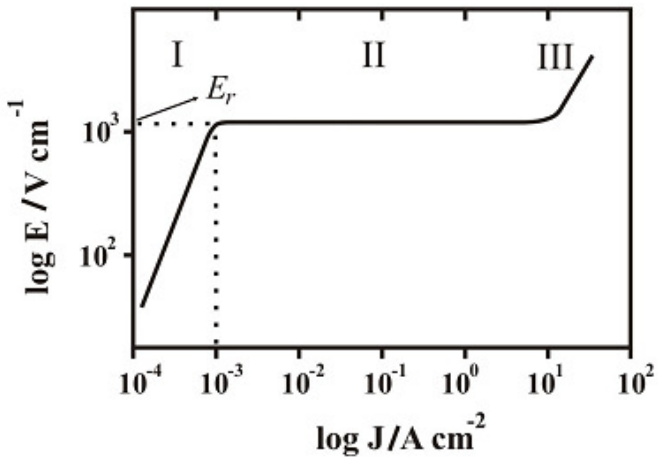
No gráfico é possível distinguir três regiões: a região I representa um comportamento elétrico linear, que segue a lei de Ohm, apresentando uma alta resistência elétrica controlada pelas barreiras de potencial formadas nos contornos de grão, a condução dos elétrons nesta região é governada pelo campo elétrico o qual com suficiente magnitude consegue que os elétrons atravessem a barreira de potencial por efeito túnel [62].

Quando a tensão aplicada sobre o material atinge a tensão de ruptura ou campo elétrico de ruptura (E_r), seu comportamento muda para um estado condutivo conhecido como a região II ou região de ruptura, e segue a equação [3]:

$$I = kV^{\alpha} \tag{3}$$

Onde *k* é uma constante que depende da microestrutura do material e o parâmetro α define ao grau de não linearidade. No estado condutor a tensão é mantida relativamente constante, mas a corrente aumenta várias ordens de grandeza. O processo de condução na região II está unicamente ligado com o fenômeno de tunelamento dos elétrons [62]. Finalmente a região III é onde o material recupera seu comportamento ôhmico, mas com um valor de resistência menor que o valor inicial, esta região é controlada pela resistência dos grãos [7].

Figura 12. Curva campo elétrico *vs* densidade de corrente para um material com comportamento varistor [7].



Para a caracterização dessa propriedade existem diferentes parâmetros, o primeiro é o coeficiente de não linearidade (α), que é definido como o inverso da inclinação de curva *V* vs *I* na região de pre-ruptura, para ser calculado é preciso aplicar o logaritmo à ambos lados da equação (3):

$$\log(I) = \log(k) + \alpha \log(v) \tag{4}$$

Assim é obtida a equação da linha reta

$$\alpha = \frac{\Delta \log(I)}{\Delta \log(V)} \quad (5)$$

Por definição este parâmetro deve ser calculado entre os pontos de densidade de corrente onde seu valor e 10 $mAcm^{-2}$ e 1 $mAcm^{-2}$, justamente na transição entre a região I e a região II.

$$\alpha = \frac{1}{\log(V_{I=10}) - \log(V_{I=1})} \quad (6)$$

O varistor ideal tem um valor α de infinito, quanto maior este valor mais próximo o comportamento ideal [62].

Outro parâmetro importante para os varistores é a tensão de ruptura que indica o valor de tensão onde acontece à transição entre a região I e II. O valor desta tensão indica a aplicação apropriada do varistor, seja em circuitos de alta, média ou baixa tensão.

Outro parâmetro característico dos varistores é a corrente de fuga, definida como o valor de corrente que passa pelo varistor quando é submetido a uma tensão de 80% da tensão de ruptura. Este parâmetro está associado ao fenômeno de tunelamento que consiste na capacidade que tem os elétrons para atravessar barreiras de potencial, embora não tenham a energia suficiente para vencer este potencial. Aplicações industriais dos varistores exigem correntes de fuga abaixo de 90 μA [62].

Chung *et. al* [3] estudaram a resposta elétrica em corrente contínua do CCTO onde foi observada uma alta não-linearidade (caracterizada pelo coeficiente α) entre tensão e a corrente, com valores obtidos de α~900, medidos em um intervalo de corrente de 5 a 30 mA, mostrando assim um comportamento não ôhmico (varistor), além da já conhecida constante dielétrica gigante. Comparando os coeficientes de não linearidade do CCTO com os obtidos para varistores tradicionais, percebeu-se que a propriedade não ôhmica do CCTO foi bastante

acentuada, o que motivou o estudo dessa propriedade. Ramírez et al. [63] mostraram que o composto com 33,3% mol da fase de $CaCu_3Ti_4O_{12}$ e 66,7% em mol de $CaTiO_3$ apresentou α~1500, bem superior ao relatado por Chung et al. Esse valor foi obtido no intervalo de corrente de 3-30 mA. Quando o α é medido no intervalo de corrente (ou densidade de corrente) comumente utilizado em dispositivos não ôhmicos, que é de 1-10 $mAcm^{-2}$, a mesma amostra apresentou α igual a 65. Isto demonstra que o valor de α obtido por Chung et al. não é tão expressivo como imaginado, pois o valor de α depende do intervalo de corrente ou densidade de corrente onde é calculado.

Para examinar a presença das barreiras de potencial no contorno de grão Chung *et. al* [3], realizaram medidas *I-V* diretamente ao longo de contornos de grão individuais, mediante a introdução de microeletrodos na superfície polida da amostra, utilizando microscopia de força atômica (sonda Kelvin). Quando as medidas *I-V* foram realizadas entre eletrodos localizados diretamente ao interior dos grãos, o comportamento observado foi tipicamente ôhmico. Entretanto, a resposta *I-V* entre eletrodos localizados em grãos diferentes e contendo no mínimo um contorno de grão, foi altamente não ôhmica, comprovando experimentalmente que a barreira de potencial eletrostática do contorno de grão é a principal responsável pelas características não lineares [3].

A respeito da propriedade não ôhmica apresentada pelo CCTO mediante a técnica de espectroscopia de impedância, Márquez et al. [64] mostraram que a natureza das barreiras de potencial no CCTO é semelhante a outros sistemas com comportamento varistor como ZnO e SnO_2, neste estudo também foi demonstrado que o tratamento em atmosfera de oxigênio incrementa as propriedades não ôhmicas o que indica que provavelmente as barreiras de potencial são do tipo Schottky. Com base na teoria dos semicondutores é possível a descrição da condução

elétrica do CCTO com um dos dois tipos de barreira: tipo Schottky ou Poole-Frenkel. No modelo Schottky os elétrons são emitidos através da barreira de potencial pela ação principalmente da temperatura. Entretanto, no modelo Poole-Frenkel os processos de emissão são governados pelo potencial de Coulomb e a condução é principalmente influenciada pelo campo elétrico. Para determinar qual dos mecanismos de condução descreve melhor o comportamento do CCTO no estudo de Felix *et. al* [65] foi realizada a simulação da curva *J-E* para cada um dos modelos, sendo que a equação do modelo tipo Schottky, apresentada na continuação, é a mais adequada para descrever os dados obtidos experimentalmente.

$$J = A * T^2 exp\left[\frac{-\left(\emptyset_B - \beta\sqrt{E}\right)}{kT}\right] \quad (7)$$

Onde A é a constante de Richardson própria do material, k é a constante de Boltzmann, $\emptyset_B$ é a altura da barreira e β é a constante relacionada com a largura da barreira de potencial [65].

A origem da barreira de potencial em varistores a base de ZnO e SnO_2 foi estudada por Bueno et al. [66]. Em 2001 foi apresentado um modelo sobre a origem da barreira de potencial em varistores a base de SnO_2 com diferentes dopantes. Em todos os modelos propostos tem-se que a barreira de potencial é formada em uma região extremamente rica em defeitos, preferencialmente vacâncias de oxigênio, a qual altera significativamente a energia do *band gap*. Portanto, os contornos de grão possuem um nível de Fermi diferente do exibido pelos grãos, desta forma uma alta densidade de estados eletrônicos superficiais estarão presentes nos contornos de grão gerando as barreiras de potencial elétrico. Estes modelos mostram que a natureza química da formação da barreira de potencial está diretamente relacionada com a quantidade de espécies de oxigênio presentes nos contornos de grão [66, 67].

Diferentes estudos têm sido realizados sobre a propriedade não-ôhmica do CCTO. Leret et al. [32] estudaram a resposta à tensão da fase pura de CCTO e com dopagem de Fe^{3+} e Nb^{5+}, como íon receptor e íon doador, respectivamente. As amostras com dopagem dos dois tipos de íons sofrem uma diminuição na tensão de ruptura com respeito à fase pura, embora estas apresentem um menor tamanho de grão. Foi concluído que os grãos da fase CCTO são semicondutores de tipo *n* e que a inclusão de dopantes não permite a segregação de CuO para os contornos de grão, diminuindo assim a altura da barreira de potencial.

Xue et al. [55] substituíram o íon Ca^{2+} pelo íon Sr^{2+}, em diferentes composições e analisaram as mudanças da substituição na resposta não ôhmica. Para as amostras com x = 0,05 e x = 0,10 a tensão de ruptura e o parâmetro α sofrem uma diminuição de seu valor, comparada com a tensão da fase pura de CCTO. Entretanto, a amostra com x = 0,20 apresenta um incremento em ambos os parâmetros.

Li et al. [68] realizaram um estudo das temperaturas de calcinação de pós cerâmicos de CCTO, com três temperaturas diferentes, 950°C, 1000°C e 1050°C. Após o processo de calcinação foi realizado um estudo com difratometria de raios X que indicou a presença das fases CuO, TiO_2 e CCTO nas amostras calcinadas a menores temperaturas e as fases $CaTiO_3$ e CCTO para a amostra calcinada a 1050°C. Os pós foram conformados na forma de pastilhas e sinterizados a temperatura de 1080°C. As amostras apresentaram valores de tensão de ruptura de 86,7 V, 135,8 V e 224,5 V em ordem de incremento da temperatura de calcinação. Os valores do parâmetro α foram 7,5; 9,8 e 12,5; respectivamente, determinado assim que a seleção de uma temperatura de calcinação é importante na resposta varistora de materiais a base de CCTO.

Li et al. [69] estudaram o efeito do excesso de Ca^{2+} e a deficiência de Cu^{2+} na fase de CCTO. Com a técnica de difratometria de raios X se encontrou que com o incremento do teor de

Ca^{2+} forma-se a fase secundária de $CaTiO_3$. O estudo da propriedade não ôhmica nas amostras determinou valores de α de 11,4; 12,5; 19,0 e 28,0 para as mostras com x = 0; 0,25; 0,5 e 1, respectivamente, e valores de tensão de ruptura de 108 V, 174 V, 300 V e 720 V. Isto foi atribuído a diminuição do tamanho de grão com o incremento de teor de Ca^{2+}, incrementando a quantidade de barreiras de potencial presentes nas amostras.

Zhang et al. [70] prepararam pastilhas de CCTO com uma temperatura de sinterização de 1050°C, após este procedimento as pastilhas receberam um tratamento térmico adicional a várias temperaturas. Este tratamento foi realizado em uma atmosfera rica em oxigênio. A propriedade não ôhmica das amostras foi estudada sendo que para as diferentes temperaturas 750°C, 800°C, 850°C e 900°C a tensão de ruptura teve valores de 182 V, 196 V, 208 V e 224 V, respectivamente e valores do parâmetro α são 5,26; 5,35; 5,43 e 5,39. O estudo concluiu que este tipo de tratamento com atmosfera rica em oxigênio pode incrementar a barreira de potencial localizada nos contornos de grão, isto implica um aumento na tensão de ruptura apresentada pelo CCTO.

Liu et al. [71] estudaram as propriedades não ôhmicas da fase CCTO pura e com a adição de 1% de massa dos aditivos NiO, SnO_2, SiO_2 e Al_2O_3. A tensão de ruptura apresenta uma diminuição em todas as amostras comparadas com a fase pura de CCTO, excetuando a amostra com dopagem de Al_2O_3 para a qual o valor encontrado foi de 1380,7 V/cm. Entretanto, o parâmetro α apresenta o valor de 4,30 para a fase pura de CCTO e valores de 3,66; 3,74 e 3,77 para amostras dopadas com NiO, Al_2O_3 e SnO_2, respectivamente. Foi concluído no estudo que a altura e largura da barreira de potencial dos contornos de grão estão ligadas com as propriedades não ôhmicas do material.

Prasit et al. [46] estudaram a propriedade não ôhmica do CCTO com a adição de nanopartículas de MgO com 0, 5 e 10 % em volume. Foram determinados valores do parâmetro α de 2,60 para a fase pura de CCTO e de 3,57 e 2,10 para a amostras com 5 e 10 % de volume de MgO, respectivamente. A tensão de ruptura também apresentou um comportamento similar já que é incrementada para a amostra de 5 % e logo diminuída para a amostra de 10 % com valores de 1567 e 554 V/cm. Foi concluída a existência de uma relação forte entre a propriedade não ôhmica e as propriedades elétricas dos contornos de grão.

Vangchangyia et al. [54] estudaram a mudança das propriedades não ôhmicas do CCTO com a substituição do íon de Ca^{2+} pelos íons La^{3+} e Sr^{2+} assim $Ca_{1-3x/2}La_xCu_3Ti_4O_{12}$ e $Ca_{1-x}Sr_xCu_3Ti_4O_{12}$ com x = 0,05; 0,10; 0,15 e 0,20 especificamente. Foi encontrado para as amostras com x = 0,10; 0,15 e 0,20 de La^{3+} e com x = 0,05; 0,10 e 0,15 de Sr^{2+} que os valores de tensão de ruptura e de parâmetro α apresentaram um incremento, em relação com a fase pura de CCTO.

A Tabela 3 apresenta um resumo dos estudos realizados na propriedade não ôhmica do CCTO e as influências que os estudos realizaram na propriedade.

Tabela 3. Estudos de alguns dopantes utilizados no CCTOe sua influência da propriedade não ôhmica.

Referência	Estequiometrias	Efeito
[32]	$Ca_{0,25}Cu_{0,75}Ti_{0,99}Fe_{0,01}O_{2,995}$ $Ca_{0,25}Cu_{0,75}Ti_{0,99}Nb_{0,01}O_{3,005}$	Diminuição da tensão de ruptura para valores menores à 0,1 KV/cm
[55]	$Ca_{1-x}Sr_xCu_3Ti_4O_{12}$ (x = 0,0; 0,05; 0,10 e 0,20)	Tensão de ruptura de aproximadamente 300 V/mm e valor de α = 5,02 para a mostra com x = 0,20
[68]	Temperaturas de calcinação de 950°C, 1000°C e 1050°C.	Tensão de ruptura de 85,7 V, 135,8 V e 224,5 V. Valores de α de 7,5; 9,8; e 12,5.
[69]	$Ca_{1+x}Cu_{3-x}Ti_4O_{12}$ (x = 0; 0,25; 0,5 e 1)	Tensão de ruptura de 108 V, 174 V, 300 V e 720 V. Valores de α de 11,4; 12,5; 19,0 e 28,0.
[70]	Tratamento térmico 750°C, 800°C, 850°C e 900°C	Tensão de ruptura de 182 V, 196 V, 208 V e 224 V. Valores de α de 5,24; 5,35; 5,43 e 5,39.
[71]	CaCu3TiO4 dopada com NiO, SnO_2, SiO_2 e Al_2O_3	Tensão de ruptura de 316,9; 485,7; 296,6; 1390,7 V/cm. Valores de α de 3,66; 3,77; 2,75 e 3,74.
[46]	$CaCu_3Ti_4O_{12}$-MgO	Tensão de ruptura de 295, 1567 e 554 V/cm. Valores de α de 2,60; 3,57 e 2,10.
[54]	$Ca_{1-3x/2}La_xCu_3Ti_4O_{12}$ e x = 0,05; 0,10; 0,15 e 0,20	Tensão de ruptura de 316,9; 485,7; 296,6; 1390,7 V/cm. Valores de α de 3,66; 3,77; 2,75 e 3,74.
[54]	$Ca_{1-x}Sr_xCu_3Ti_4O_{12}$ e x = 0,05; 0,10; 0,15 e 0,20	Tensão de ruptura de 316,9; 485,7; 296,6; 1390,7 V/cm. Valores de α de 3,66; 3,77; 2,75 e 3,74.

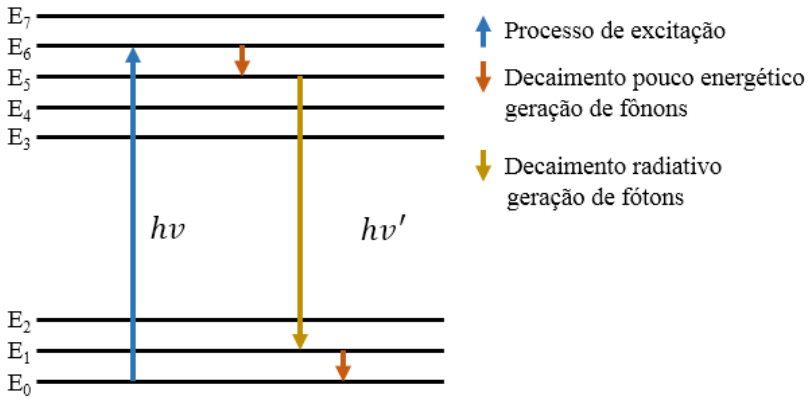
Fonte: elaborada pelo autor.

2.3.3. Fotoluminescência

A luminescência é definida como a emissão de radiação eletromagnética de um material geralmente localizada na região visível do espectro eletromagnético, além da região do ultravioleta e do infravermelho. Este fenômeno é resultante da excitação dos elétrons que estão fracamente ligados aos átomos que compõem o material e é classificada dependendo do modo como seja atingida esta excitação [72]. A excitação pode ser realizada com diferentes tipos de estímulos aplicados no material, como reações químicas, campos elétricos ou feixes de elétrons. Quando a excitação dos átomos ocorre por uma fonte de luz, geralmente na região ultravioleta, está é conhecida como fotoluminescência [73].

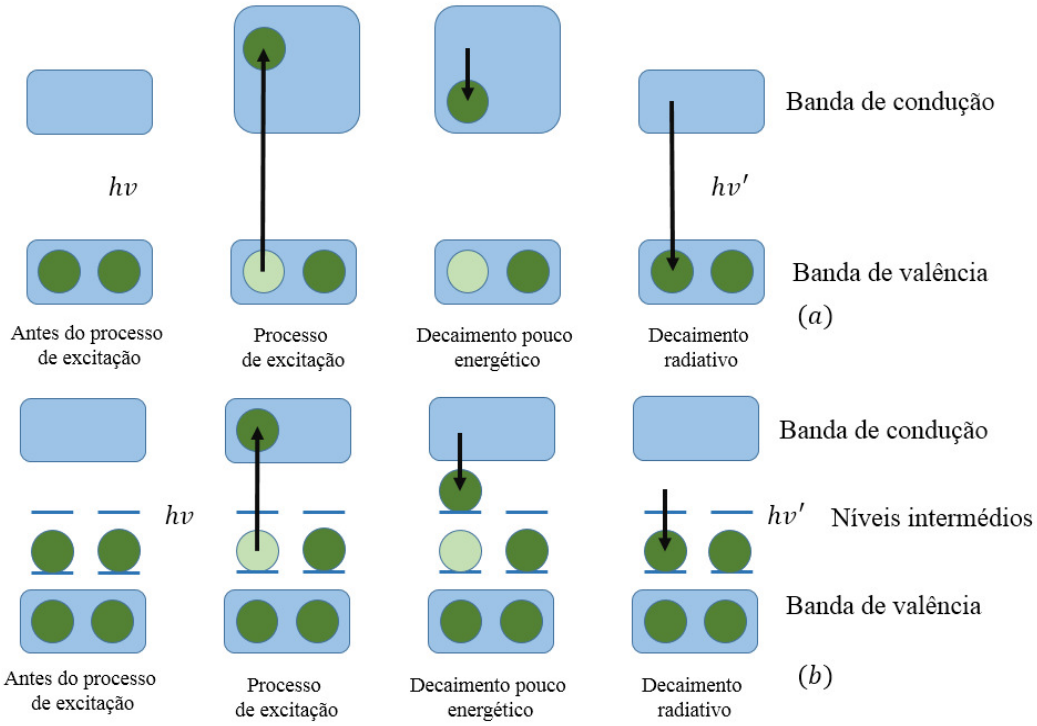
A Figura 13 apresenta as possíveis transições eletrônicas entre níveis de energia permitidos nas bandas de valência e de condução em semicondutores. Dois tipos de emissões podem ser gerados por estas transições: fônons e fótons [73]. Os fônons são gerados por transições entre níveis de energia próximos, os quais apresentam uma diferença de energia pequena, finalmente, gerando vibrações na rede cristalina do material. A emissão radiativa ocorre quando o decaimento do elétron é entre dois níveis de energia com uma diferença considerável, às vezes este decaimento pode não ocorrer em um único passo, gerando múltiplos fótons no processo [72]. Os materiais fotoluminescentes são materiais nos quais as emissões de fótons superam em quantidade as emissões de fônons.

Figura 13. Diagrama esquemático das possíveis transições eletrônicas, excitação e decaimento entre níveis de energia em semicondutores (adaptado de [72]).



Diferentes modelos têm sido propostos para explicar esta propriedade nos materiais cerâmicos [74]. O modelo de Blasse et al. [73] está baseado só na transferência de elétrons da banda de condução para a banda de valência no processo de decaimento. Entretanto, o modelo de Korzhik et al. [75] propõe a existência de diferentes níveis de energia localizados na banda proibida, isto devido á existência de defeitos pontuais na estrutura do material como vacâncias de oxigênio neutras ou ionizadas. A representação destes modelos é esquematizada na Figura 14.

Figura 14. Modelos propostos para o fenômeno de fotoluminescência (a) Blasse e (b) Korzhik (adaptado de [74]).



A propriedade fotoluminescente foi estudada por Parra et al. [5] pela primeira vez em filmes finos de CCTO, obtendo um espectro que apresentou duas bandas de emissão, uma a 554 nm, emissão forte na região verde do espectro, e a outra a 800 nm de comprimento de onda, emissão fraca na região vermelha. Ambas as bandas foram relacionadas à presença de vacâncias de oxigênio nos clusters de $[TiO_6]$ gerando clusters de $[TiO_5\ V_o]$ na estrutura. A banda localizada a 554 nm foi relacionada à presença de quatro clusters de $[CaO_{12}]$ ao redor dois clusters de $[TiO_5\ V_o]$. Entretanto, a banda a 800 nm foi associada com quatro clusters e $[CuO_{12}]$ ao redor dois clusters de titânio [76-78]. Foi determinado deste estudo que as vacâncias de oxigênio (V_o) geram níveis de energia na banda de *gap* favorecendo a fotoluminescência.

Moura et al. [79] estudaram a mudança da propriedade fotoluminescente da fase CCTO com a variação da temperatura de calcinação entre 300 e 800°C, obtendo a maior resposta fotoluminescente quando o material foi tratado a 700°C, apresentando uma banda localizada ao redor de 490 nm, região laranja do espectro. Este estudo determinou que a fotoluminescência é fortemente dependente das condições do tratamento térmico realizado. Em altas temperaturas há uma diminuição de defeitos ou distorções na rede do material, como vacâncias de oxigênio dentro dos clusters de $[TiO_6]$, $[CaO_{11}]$ e $[CuO_{11}]$. Estas vacâncias geram diferentes níveis energéticos dentro do *gap* de energia, facilitando a movimentação dos elétrons entre a banda de valência e a banda de condução.

Oliveira et al. [80] estudaram as composições $Ca_{1+x}Cu_{3-x}Ti_4O_{12}$ (x = 0,0; 1,0; e 3,0) analisando a resposta fotoluminescente da fase pura de CCTO, amostra com x = 0,0; fase pura de CTO, amostra com x = 3,0; e a resposta da amostra com x = 1,0 que apresenta ambas fases (CCTO/CTO), dados obtidos mediante a técnica de difratometria de raios X. A amostra com x = 0,0; fase pura de CCTO não apresentou uma resposta fotoluminescente ao nível de detecção do equipamento. Entretanto, as amostras com x = 1,0 e x = 3,0 apresentaram uma banda a 440 nm de maior intensidade para a mostra com mistura das fases CCTO e CTO. O estudo relacionou esta resposta fotoluminescente com distorções na estrutura cristalina do material, gerando um estado de ordem-desordem que pode influenciar os processos de transferência de carga.

O fenômeno de fotoluminescência apresentado pela fase de CCTO apresenta valores de intensidade baixos que precisam de uma melhora em relação com uma possível aplicação industrial ou tecnológica. A inclusão de Sr^{2+} no CCTO é uma possível geração de desordem na estrutura, que de acordo com os estudos realizados, esta propriedade pode ser acentuada. É

objetivo deste trabalho a caracterização da mudança que apresenta a propriedade fotoluminescente com a substituição parcial e total do Cu^{2+}.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo geral

Analisar estrutural e microestruturalmente pós e cerâmicas policristalinas na forma de *bulk* à base de $CaSr_xCu_{3-x}Ti_4O_{12}$ ($0,00 \leq x \leq 3,00$) preparadas pelo método de síntese em estado sólido e o estudo da sua resposta dielétrica, não ôhmica (varistora) e fotoluminescente.

3.2. Objetivos específicos

- Fabricar pós cerâmicos à base de $CaSr_xCu_{3-x}Ti_4O_{12}$ ($0,0 \leq x \leq 3,0$) por reação em estado sólido,
- Caracterizar termicamente os pós obtidos, mediante técnicas de análise termogravimétrica para a determinação de temperaturas de calcinação,
- Fabricar cerâmicas policristalinas à base de $CaSr_xCu_{3-x}Ti_4O_{12}$ ($0,00 \leq x \leq 3,00$) na forma de *bulk* (pastilhas) mediante conformação por prensagem,
- Analisar estruturalmente os pós calcinados e as pastilhas conformadas usando a técnica de difratometria de raios X e caracterizar microestruturalmente os mesmos usando a técnica de microscopia eletrônica de varredura,

- Caracterizar vibracionalmente os pós-cerâmicos mediante a técnica de espectroscopia Raman para determinar a estrutura a curto alcance,
- Caracterizar opticamente os pós-cerâmicos à base de CCTO usando as técnicas de UV-vis e fotoluminescência,
- Caracterizar termicamente as pastilhas cerâmicas mediante as técnicas de dilatometria convencional e dilatometria óptica para determinar as temperaturas de sinterização,
- Caracterizar elétrica e dieletricamente as cerâmicas na forma de *bulk* utilizando a técnica de espectroscopia de impedância para determinar a constante dielétrica e a perda dielétrica,
- Caracterizar o comportamento não ôhmico das pastilhas construindo o gráfico de campo elétrico *vs* densidade de corrente, e determinar os diferentes parâmetros característicos deste comportamento,
- Aplicar a técnica de aniquilação de pósitrons nas pastilhas para entender os defeitos presentes nas cerâmicas na forma de *bulk*.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Cerâmicas à base de $CaSr_xCu_{3-x}Ti_4O_{12}$ ($0,0 \leq x \leq 3,0$), especificamente com valores de "x" de 0,00; 0,15; 0,30; 1,50; 2,70 e 3,00, foram preparadas pelo método convencional de mistura dos reagentes, amplamente utilizado na indústria eletroeletrônica para a fabricação de cerâmicas. Diferentes métodos de caracterização foram aplicados sobre as amostras inicialmente na forma de pós e posteriormente na forma de pastilhas.

4.1. Processamento e caracterização dos pós cerâmicos à base de CCTO

Os reagentes precursores utilizados foram: $CaCO_3$ (Aldrich), CuO (Aldrich), TiO_2 (Aldrich) e $SrCO_3$ (Aldrich), todos com pureza de 99,0%. As quantidades dos reagentes foram calculadas para cada uma das estequiometrias propostas e foram pesados em balança analítica. Para obter homogeneidade dos pós, os reagentes foram misturados mecanicamente em moinho rotatório durante 24 horas usando um pote de polietileno, bolas de zircônia estabilizadas com ítria e álcool isopropílico *P.A*. em relação de 20 mL/10g de pó. A homogeneização usando meio alcoólico foi escolhida, pois possibilita uma secagem mais rápida e minimiza a formação de aglomerados. Após secagem em estufa por 12 horas, os pós foram desaglomerados em almofariz e granulados em peneira 200 mesh.

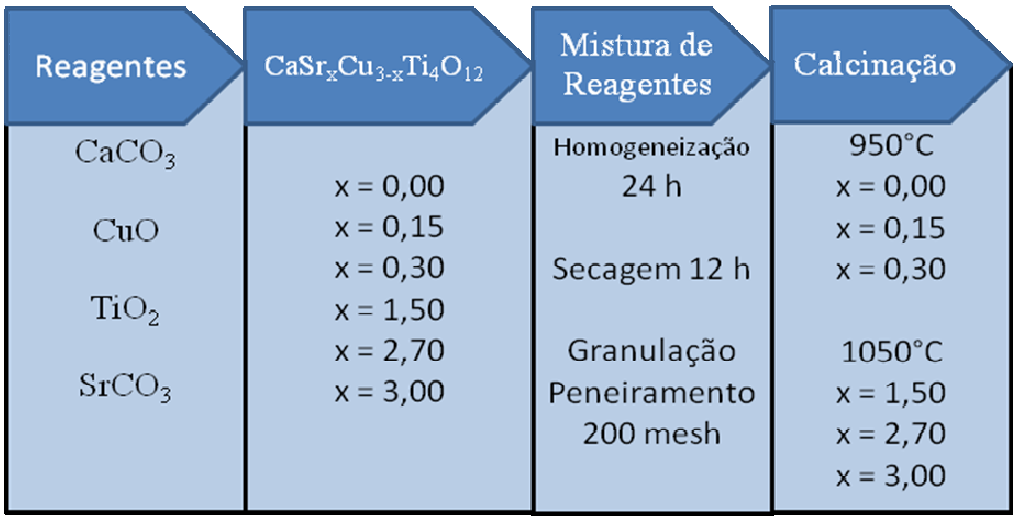
4.1.1. Análise térmica

Dois tipos de técnicas de análise térmica foram usadas: análise termogravimétrica (TG) e a derivada da análise termogravimétrica (DTG). Estas técnicas foram usadas para determinar as perdas de massa que sofre o material com o aumento da temperatura e assim poder determinar as temperaturas de calcinação apropriadas para cada uma das estequiometrias. Para as análises térmicas foi utilizado um TG-DTA de célula vertical, marca Netzsch, modelo STA 409, localizado no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica - LIEC no Instituto de Química de Araraquara, com temperatura variável até 1100 ºC. As condições de medida para esta técnica foram: temperatura de início de 20°C e temperatura final de 1050°C com taxa de aquecimento de 10°C por minuto em atmosfera estática e cadinho de alumina.

Após a caracterização térmica os pós foram calcinados em duas temperaturas dependendo do teor de Sr^{2+} da amostra: as amostras com teores de 0,00; 0,15 e 0,30 foram calcinadas a 950°C e as amostras com teores de 1,50; 2,70 e 3,00 a 1050°C, todas elas com um tempo de permanência de 12 horas.

Posteriormente ao processo de calcinação, os pós foram novamente homogeneizados em moinho rotatório em meio alcoólico durante 12 horas, desaglomerados em almofariz e peneirados em peneira de 200 mesh. A Figura 15 apresenta a metodologia de fabricação dos pós-cerâmicos junto com as diferentes temperaturas de calcinação utilizadas.

Figura 15. Metodologia de fabricação dos pós-cerâmicos à base de $CaSr_xCu_{3-x}Ti_4O_{12}$ por reação em estado solido.



Fonte: elaborada pelo autor.

4.1.2. Difratometria de raios X

A análise das fases presentes foi realizada usando a técnica de difratometria de raios X nas amostras na forma de pó (após o processo de calcinação). Esta técnica consiste na incidência de um feixe monocromático (λ= 0,15418 nm) de raios X sobre a amostra e a detecção dos feixes difratados pelos planos cristalográficos presentes. A técnica segue a lei de Bragg:

$$n\lambda = 2dsen\theta \tag{8}$$

sendo que n é um número inteiro que indica a ordem dos máximos de interferência construtiva, d é a distância interplanar, λ é o comprimento de onda do feixe monocromático inicial e θ é o ângulo de difração. Como a distância interplanar é única e depende da célula

unitária de uma determinada fase, os picos que apresenta cada material são específicos e, portanto, podem ser identificados com esta técnica. Para isto foi utilizado um difratômetro rotatório de raios X (RIGAKU®, modelo RINT2000), localizado no laboratório LIEC no Instituto de Química de Araraquara, operado em 50kV/120mA e utilizando a radiação $K\alpha$ (λ= 0,15418 nm) do cobre. As análises foram realizadas em ângulo normal no intervalo de ângulos de Bragg de 10-90 graus com passo de 0,02 graus e com tempo de coleta de 10 graus por minuto. Os difratogramas obtidos foram comparados com as cartas padrões JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) utilizando-se o *softwareSearch Match*®.

4.1.3. Espectroscopia Raman

Esta técnica é baseada na interação radiação-matéria. Quando um feixe de radiação monocromática incide sobre um sistema a maior parte desta radiação é transmitida sem alterações, mas parte desta sofre o fenômeno de dispersão. Realizando uma análise da radiação dispersada, pode-se observar a presença de radiação com o comprimento de onda associado com o feixe inicial, mas podem-se perceber comprimentos de onda diferentes que estão relacionados com transições rotacionais, vibracionais e eletrônicas especificas da rede cristalina do material [81].

Neste trabalho, a técnica Raman foi realizada usando um espectrômetro T64000 (Jobin-Yvon, France) de triplo monocromador, acoplado a um detector CCD, disponível no LIEC

da Universidade Federal de São Carlos. O espectro foi obtido usando um laser de íons de argônio de comprimento de onda de 514,5 nm, mantido na sua máxima potência de saída de 8 mW.

4.1.4. Microscopia eletrônica de varredura e EDS

Esta técnica utiliza um feixe de elétrons de alta energia (de 1 kV até 20 kV) que incide na amostra e interage com sua superfície gerando elétrons ou raios X [82]. Dos tipos de elétrons emitidos são estudados, os elétrons secundários (elétrons espalhados elasticamente e de baixa energia) e os elétrons retroespalhados (elétrons espalhados elasticamente e de alta energia). Também foi utilizada a técnica de dispersão de energia de raios X (EDS), quando um elétron de alta energia incidente arranca um elétron de uma camada interior de um átomo do material, um dos elétrons de um nível de energia superior desce para preencher esta vacância, emitindo assim energia na forma de raios X. Este valor de energia é específico para cada átomo, sendo possível à diferenciação entre os elementos químicos [82].

Com estas técnicas foi possível estudar a morfologia e o tamanho das partículas dos pós-cerâmicos. As micrografias foram obtidas com microscópio eletrônico de varredura com emissão de campo (FE-SEM) usando um FEG-VP JEOL, localizado no LIEC do Instituto de Química de Araraquara. As micrografias foram analisadas com o software *ImageJ*.

Para as amostras na forma de pó o tamanho de partícula foi determinado realizando uma conversão do número de pixels equivalentes ao indicativo de tamanho na imagem, para o caso 100nm, após foi realizada a medição do tamanho para um número definido de partículas e finalmente achada uma média deste valor para cada uma das composições.

4.2. Caracterização óptica dos pós-cerâmicos

4.2.1. Espectroscopia de absorção ultravioleta-visível (UV-vis)

Esta técnica consiste na aplicação de um feixe de luz de uma lâmpada, esta luz não é monocromática, porém apresenta valores de comprimento de onda misturados, alguns fótons com comprimento de onda específico serão absorvidos pelas amostras, fornecendo informação do *gap* de energia que apresentam uma ou várias fases em cada uma das amostras [83].

Os espectros UV-vis das amostras foram obtidos usando um foto espectrômetro Cary 5G (Varian, USA) no modo de reflexão difusa, localizado do LIEC no Instituto de Química de Araraquara. Para o cálculo do valor de *gap* de energia (E_{gap}), existem na literatura dois métodos: Wood e Tauc [84] e Kubelka Munk [85]. Os dois métodos não apresentam muita diferença, mas o método de Kubelka considera dentro de seus cálculos os fenômenos de espalhamento da radiação com o material, permitindo assim a obtenção de um valor de *gap* de energia mais preciso.

O valor de energia de *gap* está relacionado com a absorbância do material e a energia dos fótons incidentes. Isto está descrito na equação (9):

$$\alpha h\nu = C_1(R_\infty(h\nu - E_{gap})^n \tag{9}$$

onde, α é o coeficiente de absorção linear, $h\nu$ é a energia dos fótons incidentes, C_1 é uma constante de proporcionalidade, E_{gap} é o *gap* óptico e n é uma constante associada a diferentes tipos de transição eletrônica (n = 1/2 para transições permitidas e diretas, n = 2 para

transições permitidas indiretas, $n = 3/2$ para transições proibidas diretas e $n = 3$ para transições proibidas indiretas).

4.2.2. Espectroscopia de fotoluminescência

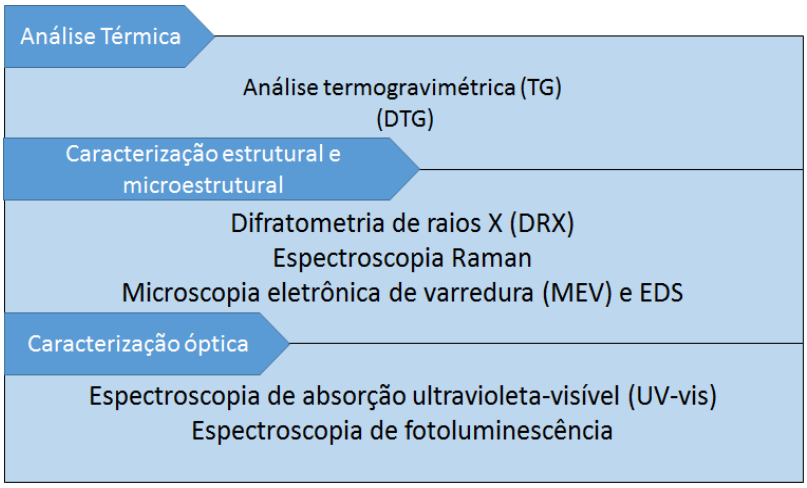
Nesta técnica o espectro de fotoluminescência é obtido mediante a determinação da intensidade da radiação emitida pelo material, quando um feixe de luz monocromático provido por um laser é incidido na amostra [86]. Os fótons do feixe de luz são absorvidos pelos elétrons presentes na amostra, os elétrons são movimentados para níveis de energia maiores ao estado base (estado inicial). Esta energia absorvida é liberada no processo de decaimento dos elétrons na forma de fótons, este processo pode durar alguns pico segundos [86].

O espectro de fotoluminescência foi obtido com a utilização de um monocromador térmico monospec Jarrel-Ash e um fotomultiplicador Hamamatsu R446 localizado no LIEC da Universidade Federal de São Carlos. O laser utilizado foi um laser (Coherent Innova) de íons de criptônio com um comprimento de onda de 350,7 nm (2,57 eV), mantendo a uma potência de 200 mW. Todas as medidas foram realizadas a temperatura ambiente em amostras na forma de pó.

A espectroscopia de fotoluminescência quando associada com outras técnicas de caracterização estrutural, como espectroscopia Raman, permite ter um conhecimento do grau de ordem-desordem do material.

A Figura 16 apresenta os diferentes métodos de caracterização realizados nas amostras na forma de pó, desde as caracterizações térmicas até as caracterizações ópticas.

Figura 16. Técnicas utilizadas para caracterizar pós cerâmicos à base de $CaSr_xCu_{3-x}Ti_4O_{12}$.



Fonte: elaborada pelo autor.

4.3. Processamento e caracterização de cerâmicas na forma de *bulk*

4.3.1. Conformação por prensagem uniaxial de efeito simples

Para conhecer a força mais apropriada para a conformação por prensagem uniaxial de efeito simples das cerâmicas na forma de *bulk*, construíram-se as curvas de compactação (densidade a verde *vs* forca de prensagem). Inicialmente foram usados 8% de água como plastificante gerando vários defeitos de conformação, os quais foram minimizados com a inclusão de 5% de álcool polivinílico (PVA) como agente ligante, além de 3% de água como plastificante. Para a seleção da força de prensagem e os aditivos utilizados, foram construídas as curvas de

compactação e a força de prensagem selecionada foi aquela que maximizou a densidade à verde gerando peças livres de defeitos.

4.3.2. Dilatometria

A técnica de dilatometria consiste em determinar as mudanças de dimensões (normalmente o comprimento) de uma amostra em função da temperatura. Com esta técnica é possível acompanhar o processo de sinterização e todos os estágios que nele acontecem. A partir das curvas dilatométricas são determinados os valores das temperaturas do início do estágio de sinterização, do estágio intermediário e do começo do estágio final. Com esta técnica foram analisados os efeitos da substituição de Cu^{2+} pelo Sr^{2+} em cada um dos estágios de sinterização.

Esta técnica de caracterização foi realizada em dois equipamentos, o primeiro um dilatômetro convencional de haste horizontal marca Netzsch, modelo DIL 402 PC, com temperatura máxima de 1660°C, localizado no LIEC do Instituto de Química de Araraquara.

O segundo foi um dilatômetro óptico marca Hesse Instruments, modelo EM-201-15, com temperatura máxima de 1500°C localizado no Instituto Jozef Stefan (Ljubljana-Eslovênia). Foi necessária a utilização do dilatômetro óptico devido à impossibilidade de atingir altas temperaturas com o dilatômetro convencional, isto pela possível difusão de átomos de Cu^{2+} presentes nas amostras para as bases do equipamento.

4.3.3. Estudo de sinterização

Após a conformação das pastilhas, foi realizado um estudo da sinterização para obter as temperaturas apropriadas onde ocorre densificação das amostras de cada estequiometria. Foram realizados cálculos para a determinação da densidade a verde de cada uma das amostras. A densidade geométrica a verde foi obtida mediante determinação da massa e volume das pastilhas. Em seguida três pastilhas de cada uma das estequiometrias foram submetidas a três temperaturas de sinterização (1100, 1200 e 1350°C). Finalmente a densidade sinterizada das amostras foi medida usando o método de Arquimedes.

4.3.3.1. Método de Arquimedes

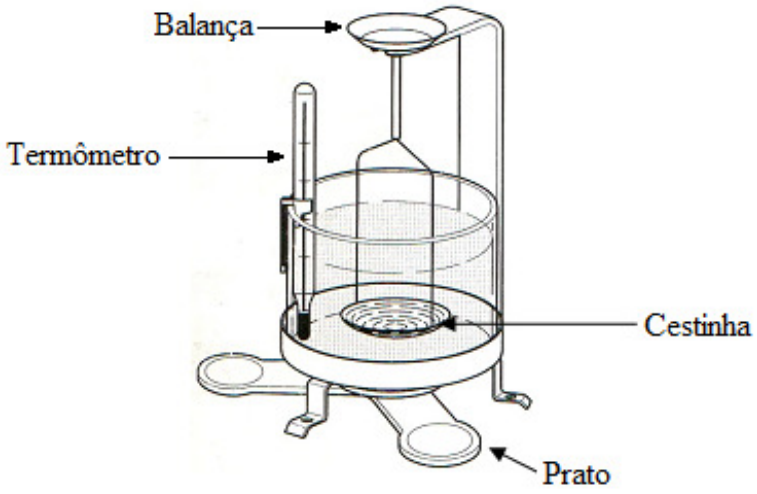
Mediante este método a densidade pode ser obtida usando a seguinte equação (10):

$$\rho_{sin} = \frac{m_{seca}}{m_{submersa} - m_{úmida}} \rho_{água} \tag{10}$$

onde a massa seca (m_{seca}) foi obtida pesando as amostras em uma balança analítica após serem secas a uma temperatura de 100 °C durante 6 horas para retirar a umidade. Em seguida as pastilhas foram submergidas em água destilada durante 24 horas e logo pesadas para obter o valor da massa úmida ($m_{úmida}$), finalmente a pastilha foi colocada sobre uma cestinha

submersa em água para a medição da massa submersa ($m_{submersa}$). O dispositivo utilizado para medição da densidade das amostras é esquematizado na Figura 17.

Figura 17. Esquema do equipamento utilizado para determinação da densidade pelo método de Arquimedes [7].



4.3.4. Difratometria de raios X para as amostras na forma de *bulk*

Para determinar as fases presentes nas amostras na forma de *bulk* foi utilizado um difratômetro de raios X Bruker D8 advance Eco, localizado na Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá da UNESP, operado em 30kV/5mA e utilizando a radiação $K\alpha$ do cobre. As análises foram realizadas em ângulo de Bragg no intervalo de 20-90 graus com passo de 0,02 graus com tempo de coleta de 10 graus por minuto. Foi realizado lixamento e polimento da superfície da pastilha antes da utilização da técnica. Finalmente, os difratogramas obtidos foram

comparados com as cartas padrões JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) utilizando-se o *software Search Match*®.

4.3.5. Microscopia eletrônica de varredura e EDS

As micrografias realizadas nas amostras na forma de *bulk* foram obtidas com microscópio eletrônico de varredura com emissão de campo (FE-SEM) usando um FEG-VP JEOL localizado no LIEC do Instituto de Química de Araraquara. Para a realização destas micrografias foi necessário o lixamento das amostras com lixas 600 e 1200 e posteriormente o polimento até superfície espelho com uma suspensão de diamante. Após o polimento, de acordo com a literatura [62], foi realizado um ataque térmico a temperaturas 100°C abaixo da temperatura de sinterização assim: 1000°C para amostras com x = 0,00; 0,15; 0,30 e 1,50 por vinte minutos, 1100°C para as amostras com x = 2,70 e 1250°C para a amostra com x = 3,00 ambas por quarenta minutos, já que apresentaram dificuldades para revelar os contornos de grão usando tempos menores (20 minutos).

O tamanho médio de grão (TMG) foi obtido pelo método dos interceptos, no qual são traçadas linhas de comprimento conhecido sobre diferentes micrografias de cada uma das amostras e são contados os contornos de grãos atravessados por cada linha [87].

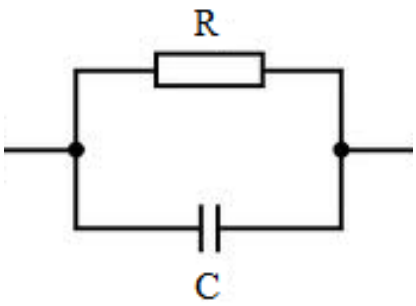
$$TMG = \left(\frac{Linhas_{totais}}{Intercetos_{totais}}\right) * fator\ geometrico \quad (11)$$

Finalmente o comprimento total das linhas é dividido pelos contornos de grão totais e este valor é multiplicado por um fator geométrico de correção, com valor de 1,6 para obter o tamanho médio final. Este procedimento foi realizado com auxilio do *software ImageJ*.

4.3.6. Espectroscopia de impedância

A técnica de espectroscopia de impedância considera o material como se este fosse um circuito, facilitando a análise do seu comportamento elétrico e possibilitando a separação da resposta elétrica dos grãos e dos contornos de grão [88]. Um dos circuitos elétricos mais usados para descrever o comportamento elétrico de semicondutores é um circuito com um resistor e um capacitor em paralelo como representado na Figura 18. Entretanto, dependendo da natureza físico-química do semicondutor cerâmico, existem outros circuitos equivalentes que descrevem de forma mais precisa o comportamento elétrico do material em corrente alternada.

Figura 18. Circuito equivalente geralmente usado nos estudos de espectroscopia de impedância para materiais semicondutores.



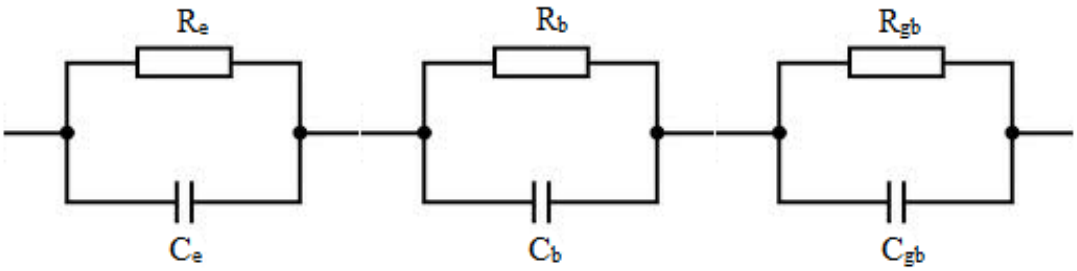
Fonte: elaborada pelo autor.

A impedância apresenta uma parte real e outra imaginária. A parte real está relacionada com a resposta meramente resistiva do material e a parte imaginária associada com a componente capacitiva e indutiva. Nos materiais a impedância total (Z_T) é expressada como:

$$Z_T = Z_e + Z_b + Z_{gb} \tag{12}$$

onde Z_e é a impedância relacionada com os eletrodos, Z_b é a impedância associada aos grãos do material (*bulk*), e Z_{gb} a impedância dos contornos de grãos (*grain boundaries*). Como a impedância total tem diferentes componentes, o circuito equivalente apropriado para representar o comportamento elétrico do material é apresentado na Figura 19.

Figura 19. Circuito equivalente, com as diferentes contribuições à impedância total.



Fonte: elaborada pelo autor.

C_{gb} e R_{gb} representam a capacitância e a resistência associadas aos contornos de grão, C_b e R_b são a capacitância e a resistência associadas ao interior dos grãos e finalmente C_e e R_e são a capacitância e a resistência associadas aos eletrodos. A impedância de cada um dos componentes esta relacionada com os componentes resistivos e capacitivos da seguinte forma [88]:

$$Z_i = \frac{R_i}{1 + j\omega R_i C_i} \quad (13)$$

onde i representa qualquer dos circuitos RC e ω representa a frequência angular do sinal aplicado. Da equação anterior é possível extrair o valor da parte real (Z_i') e da parte imaginaria (Z_i'') da impedância, assim [88]:

$$Z_i = R_e + \frac{R_i}{1 + \omega_i^2 R_i^2 C_i^2} - \frac{\omega R_i C_i}{1 + \omega_i^2 R_i^2 C_i^2} \quad (14)$$

Analisando esta equação e aplicando os limites nos valores de freqüência pode se concluir que a região de baixas freqüências é controlada pela resistência dos contornos de grão, já que a equação apresenta unicamente sua arte real, e a região a altas freqüências é controlada pela capacitância dos contornos de grão, regida unicamente pela parte imaginaria da equação [89]. O comportamento elétrico das amostras de $CaCu_{3-x}Sr_xTi_4O_{12}$ foi estudado utilizando um analisador de impedância Metrohm Autolab B.V., modelo PGSTAT128N, com impedância de entrada 1Tohm, no intervalo de frequência de 10 mHZ a 1 MHz e tensão de oscilação de 100mV rms localizado no LIEC no Instituto de Química de Araraquara.

4.3.7. Comportamento não ôhmico

Com o objetivo de determinar os principais parâmetros da propriedade não ôhmica foram determinadas às curvas de campo elétrico *vs* densidade de corrente, utilizando uma fonte de tensão pulsada e estabilizada Keithley, modelo 237, com tensão variável de 0 a 1100 V e 10 mA de corrente limite localizada no LIEC do Instituto de Química de Araraquara. As amostras na

forma de *bulk* foram lixadas até obter superfícies planas e paralelas. Posteriormente em ambas as faces foram depositados eletrodos de ouro pela técnica de DC *sputtering*. O lixamento e a ausência de defeitos de superfície diminuem erros nas medições, facilitando a deposição dos eletrodos.

Das medições foram obtidos os dados de corrente (I_f), coeficiente de não linearidade α e tensão de ruptura (V_r), entre outros. Para determinar o parâmetro α e o campo elétrico de ruptura foi necessária a conversão dos valores de tensão e corrente para campo elétrico e densidade de corrente respectivamente, assim:

$$E = \frac{V}{e} \qquad\qquad J = \frac{I}{A} \tag{15}$$

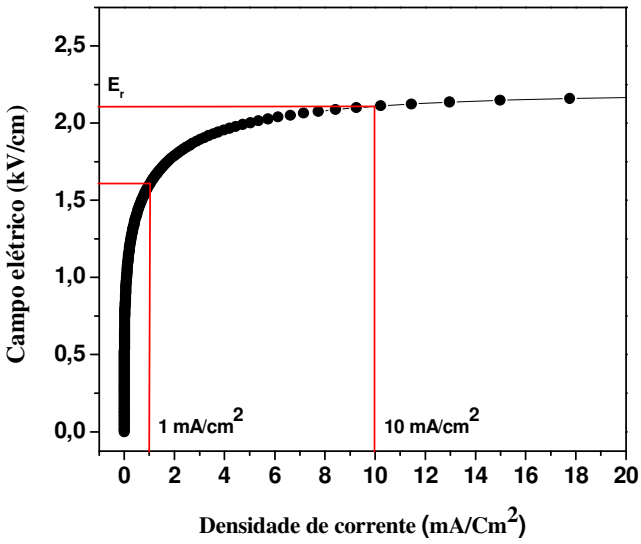
Onde *e* é a espessura da amostra em cm e *A* a área do eletrodo em cm^2, obtendo os valores de campo elétrico em V/cm e a densidade de corrente em mA/cm^2.

Os parâmetros importantes na caracterização da propriedade não ôhmica são: o coeficiente de não linearidade (α), definido como o inverso da inclinação de curva *V* vs *I* na região de pré-ruptura, para ser calculado é preciso definir os pontos onde a densidade de corrente atinge os valores de 10 $mAcm^{-2}$ e 1 $mAcm^{-2}$ assim:

$$\alpha = \frac{1}{\log(V_{I=10}) - \log(V_{I=1})} \tag{16}$$

Estes valores de densidade de corrente são os valores mais utilizados na determinação da propriedade não ôhmica na literatura. A Figura 20 apresenta um gráfico de campo elétrico *vs* densidade de corrente onde são demarcados os valores de densidade de corrente requeridos para a determinação dos parâmetros característicos do comportamento não ôhmico.

Figura 20. Gráfico de E *vs* J, demarcação dos valores requeridos para determinação dos parâmetros do comportamento não ôhmico.



Fonte: elaborada pelo autor.

O segundo parâmetro é a tensão de ruptura que indica o valor de tensão onde acontece à transição entre a região I e II. Este é determinado através dos gráficos obtidos como o valor que apresenta densidade de corrente de 10 mA/cm^2.

O terceiro parâmetro é a corrente de fuga, definida como o valor de corrente que passa pelo varistor quando é sometido a uma tensão de 80% da tensão de ruptura. Este parâmetro está associado ao fenômeno de tunelamento dos elétrons.

4.3.8. Espectroscopia de aniquilação de pósitrons

A espectroscopia de aniquilação de pósitrons (*Positron annihilation spectroscopy*, PAS) é uma ferramenta não destrutiva para o estudo de defeitos de tipo vacância em sólidos [90]. Especificamente a espectroscopia temporal de aniquilação de pósitrons (PALS) apresenta excelentes resultados na detecção de defeitos e a determinação do tipo de defeito.

Quando um pósitron entra em um sólido perde sua energia cinética rapidamente, em tempos de até pico segundos, atingindo o equilíbrio térmico com a rede cristalina [80]. Em seguida o pósitron é aniquilado junto com um elétron ou pode ser capturado por um defeito do tipo vacância. É possível relacionar o tempo de vida do pósitron com o volume associado com a armadilha positrônica, por isso defeitos com maior volume apresentam um tempo de vida maior. Os defeitos de tipo vacância com carga neutra ou negativa são as armadilhas positrônicas mais eficientes devido à falta do íon positivo.

As medidas PALS foram realizadas em um espectrômetro de tipo *fast-fast* com geometria colinear e uma resolução temporal de 210 ps disponível no *Instituto de Física de Materiales* de Tandil, UNICEN - Argentina. Como fonte dos pósitrons foi utilizada uma fonte selada de 10 μC de NaCl depositada sobre duas laminas delgadas (7,5 μm de espessura) intercaladas entre duas amostras da mesma composição. É necessário levar em consideração as contribuições da radiação de fundo e a aniquilação de pósitrons no material de suporte (kapton). Os espectros de tempo de vida (t) foram analisados como uma somatória de decaimentos exponenciais como função da resolução do espectrômetro, assim:

$$n(t) = \sum_i I_i \exp\left(-t / \tau_i\right) \qquad (17)$$

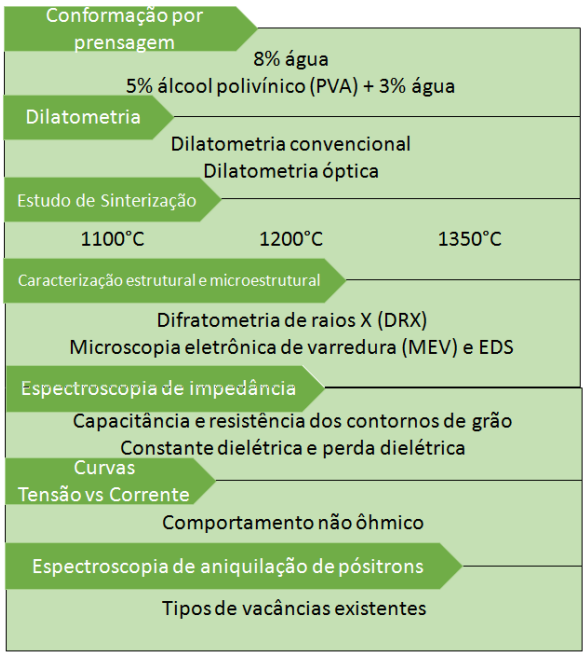
onde o pósitron é aniquilado no estado *i* com um tempo característico τ_i e uma intensidade I_i. Para cada tipo de estado ou armadilha positrônica a intensidade está relacionada com a concentração desta no material. Entretanto, o parâmetro mais importante é o tempo de vida médio do pósitron definido como:

$$\overline{\tau} = \sum_i I_i \, \tau_i \qquad (18)$$

Os valores de tempo de vida que são relatados são, como mínimo, uma média de dez medições em cada amostra nas mesmas condições experimentais. Os espectros PALS foram analisados utilizando o *software Positronfit*.

A Figura 21 apresenta um fluxograma que descreve o processamento e as técnicas de caracterização utilizadas nas amostras na forma de *bulk*.

Figura 21. Técnicas utilizadas para caracterizar cerâmicos na forma de bulk à base de $CaSr_xCu_{3-x}Ti_4O_{12}$.



Fonte: elaborada pelo autor.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização de pós cerâmicos calcinados a duas temperaturas

5.1.1. Análise térmica

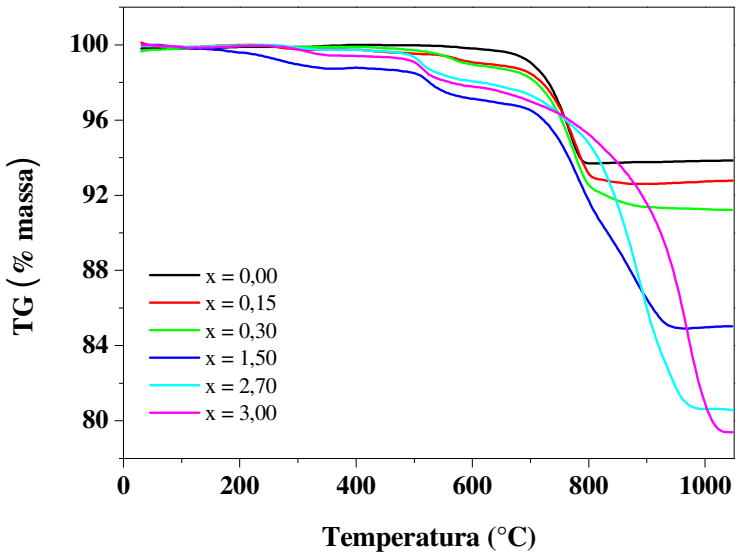
A Figura 22 apresenta os resultados da técnica de análise termogravimétrica para os diferentes pós sintetizados por reação em estado sólido. Da Figura pode-se determinar que a temperatura ideal de calcinação é de 950°C para as amostras com baixo teor de Sr^{2+} (0,00; 0,15 e 0,30) e 1050°C para as de alto teor de Sr^{2+} (1,50; 2,70 e 3,00), devido a que nesta temperatura o material atinge o equilíbrio térmico. Desta Figura pode-se observar que a amostra de x = 0,00 (fase pura de CCTO) apresenta uma única perda de massa devido à decomposição do precursor $CaCO_3$. Este se decompõe entre 600 e 850°C apresentando perda de massa de até 45% [91].

Amostras com baixo teor de Sr^{2+} (x = 0,15 e x = 0,30) apresentam perda de massa em duas etapas. A etapa inicial começa a 530°C e é devida à remoção de água química que apresenta a molécula de $SrCO_3$. A segunda etapa, perto dos 650°C, é devida à saída de CO_2 dos carbonatos precursores, onde o $SrCO_3$ decompõe-se desde os 875 até os 1035°C e tem uma perda de massa de aproximadamente 29% de seu peso inicial [92].

Para as amostras com x = 1,50; x = 2,70 e x = 3,00 ambas as etapas da perda de massa (saída de umidade e decomposição dos carbonatos) são mais notórias e pode atingir

valores de até 20% para a mostra de x = 3,00, isto pelo incremento do teor de $SrCO_3$ no processo de fabricação. Finalmente com o aumento do teor de Sr^{2+} pode-se observar um deslocamento das curvas de TG para a direita, sendo necessária a utilização de uma maior temperatura de calcinação.

Figura 22. Gráficos de termogravimetria dos pós cerâmicos à base de $CaSr_xCu_{3-x}Ti_4O_{12}$ ($0,00 \leq x \leq 3,00$).

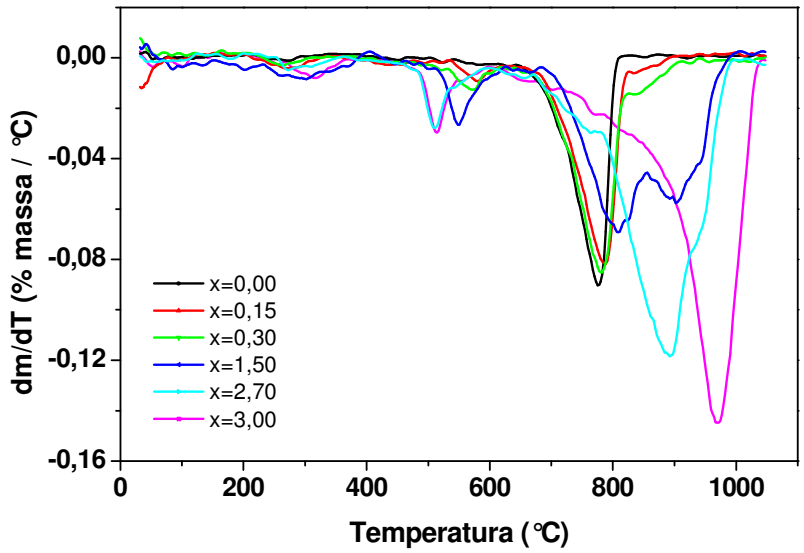


Fonte: elaborada pelo autor.

A Figura 23 mostra os resultados obtidos mediante a técnica de DTG onde se pode observar dois picos correspondentes aos principais pontos de perda de massa. A primeira perda de massa importante ocorre perto dos 500°C, saída de água química ligada com o $SrCO_3$, sendo esta mais notória para amostras com maior teor de Sr^{2+} [92]. A segunda perda de massa ocorre acima dos 700°C e pode atingir uma temperatura de até 1050°C, esta perda é a combinação da

decomposição do $CaCO_3$ e o $SrCO_3$, que para amostras com x = 0,00; x = 0,15 e x = 0,30 é basicamente devido ao carbonato de cálcio. Para amostras com x = 2,70 e x = 3,00 este pico é deslocado para maiores temperaturas, devido ao aumento do teor de carbonato de estrôncio. É importante indicar que a amostra com x = 1,50 apresenta dois picos que definem especificamente a decomposição de cada um dos carbonatos.

Figura 23. Derivada da análise termogravimétrica dos pós cerâmicos à base de $CaSr_xCu_{3-x}Ti_4O_{12}$ ($0,00 \leq x \leq 3,00$).



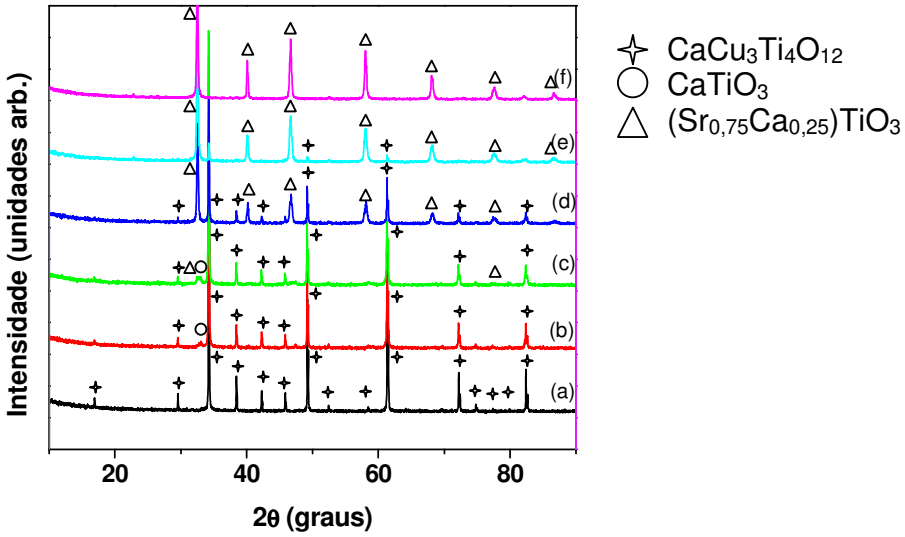
Fonte: elaborada pelo autor.

5.1.2. Difratometria de raios X

A Figura 24 mostra os padrões de difração de raios X para cada uma das amostras. Pode-se observar que a amostra com x = 0,00 é a única que tem a fase pura de $CaCu_3Ti_4O_{12}$; a

amostra com x = 0,15 apresenta a fase de $CaCu_3Ti_4O_{12}$ além da $CaTiO_3$, fase que também está presente na amostra x = 0,30 junto com uma terceira fase de $(Sr_{0,75}Ca_{0,25})TiO_3$. As amostras com x = 1,50 e 2,70 respectivamente apresentam fase de $CaCu_3Ti_4O_{12}$ e de $(Sr_{0,75}Ca_{0,25})TiO_3$; finalmente a amostra com x = 3,00 tem a fase pura de $(Sr_{0,75}Ca_{0,25})TiO_3$. A determinação da presença destas fases foi realizada pelo *software Search match* utilizando as cartas JCPDS 75-2188 para o CCTO, 81-561 para o CTO e 89-8031 para o SCTO.

Figura 24. Difratogramas de raios X dos pós cerâmicos a base de $CaSr_xCu_{3-x}Ti_4O_{12}$ onde (a) x = 0,00; (b) x = 0,15; (c) x = 0,30; (d) x = 1,50; (e) x = 2,70 e (f) x = 3,00.



Fonte: elaborada pelo autor.

Da literatura [80] pode-se conhecer que a fase de CTO presente nas amostras com x = 0,15 e x = 0,30, é gerada pela insuficiência de Cu^{2+} das amostras, mais do que pela inclusão de Sr^{2+} na estrutura. Entretanto, é importante destacar que com o estudo foi determinado que os átomos de estrôncio não estão substituindo os átomos de cobre na estrutura. A inclusão dos novos

átomos está gerando a fase $Sr_{0,75}Ca_{0,25}TiO_3$, onde o Sr^{2+} e o Ca^{2+} compartilham a mesma posição na estrutura. A Tabela 4 apresenta de forma resumida as fases presentes em cada uma das amostras.

Tabela 4. Fases presentes nos pós cerâmicos a base de $CaSr_xCu_{3-x}Ti_4O_{12}$.

Amostra	**$CaCu_3Ti_4O_{12}$**	**$CaTiO_3$**	**$(Sr_{0,75}Ca_{0,25})TiO_3$**
x = 0,00	X		
x = 0,15	X	X	
x = 0,30	X	X	X
x = 1,50	X		X
x = 2,70	X		X
x = 3,00			X

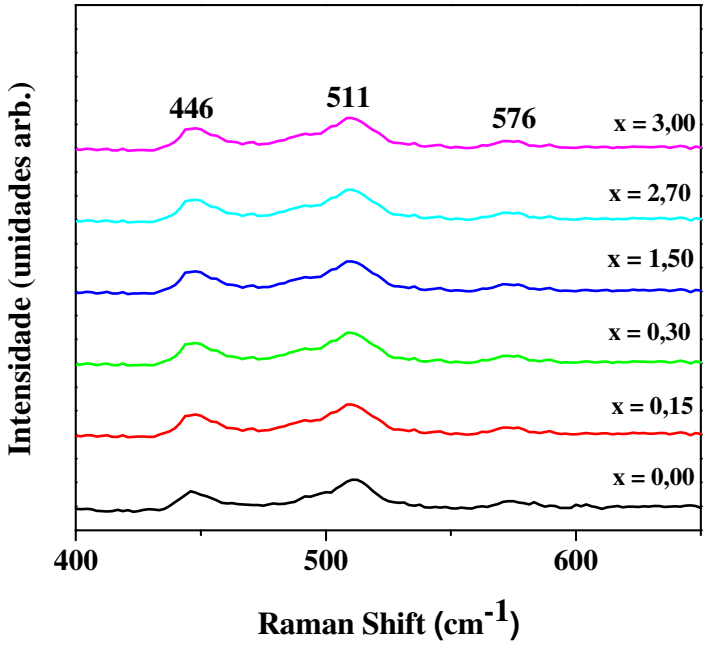
Fonte: elaborada pelo autor.

5.1.3. Espectroscopia Raman

A Figura 25 apresenta o espectro Raman das amostras. Pode-se notar que os três modos característicos da fase CCTO 446, 511 e 576 cm^{-1} são facilmente identificáveis em todas

as amostras, inclusive na amostra que não apresenta fase de CCTO. De acordo com os dados obtidos no DRX, isto é atribuído a natureza dos modos, sendo os modos aos 446 e 511 cm^{-1} associados aos modos rotacionais do cluster octaédricos [TiO_6], e o modo aos 576 cm^{-1} devido ao alongamento das ligações O-Ti-O, ambas presentes também nas fases de CTO e SCTO. Os valores dos modos de oscilação achados neste trabalho foram comparados com valores relatados na literatura, apresentando concordância entre eles [93, 94], como se mostra na Tabela 5.

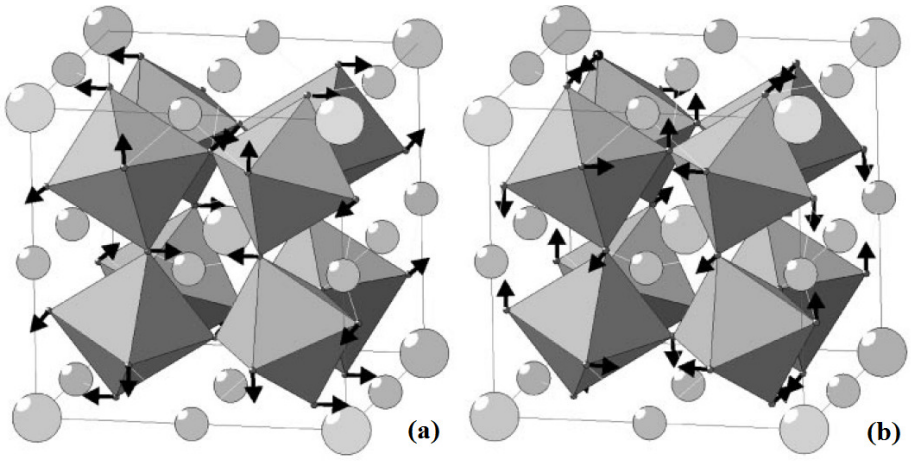
Figura 25. Espectro Raman dos pós cerâmicos a bases de $CaSr_xCu_{3-x}Ti_4O_{12}$ ($0{,}00 \leq x \leq 3{,}00$).



Fonte: elaborada pelo autor.

Na Figura 26 são apresentados dois gráficos representativos dos modos rotacionais que apresentam os cluster de [TiO_6] presentes nas estruturas das fases CCTO, CTO e SCTO.

Figura 26. Modos rotacionais dos clusters [TiO_6], (a) a 446 cm^{-1} e (b) a 511 cm^{-1} [95].



Na tabela 5 são apresentados os valores dos modos de vibração encontrados neste trabalho e são comparados com valores anteriormente relatados na literatura.

Tabela 5. Modos vibracionais experimentais das amostras de $CaSr_xCu_{3-x}Ti_4O_{12}$ com ($0,00 \leq x \leq 3,00$), comparados com valores da literatura.

Modos	**$CaSr_xCu_{3-x}Ti_4O_{12}$**						**Literatura**
	x = 0,00	**x = 0,15**	**x = 0,30**	**x = 1,50**	**x = 2,70**	**x = 3,00**	[93, 94]
P_2 (cm^{-1})	445	447	447	445	447	447	445
P_3 (cm^{-1})	510	510	508	508	510	510	512
P_4 (cm^{-1})	574	572	570	572	572	574	572

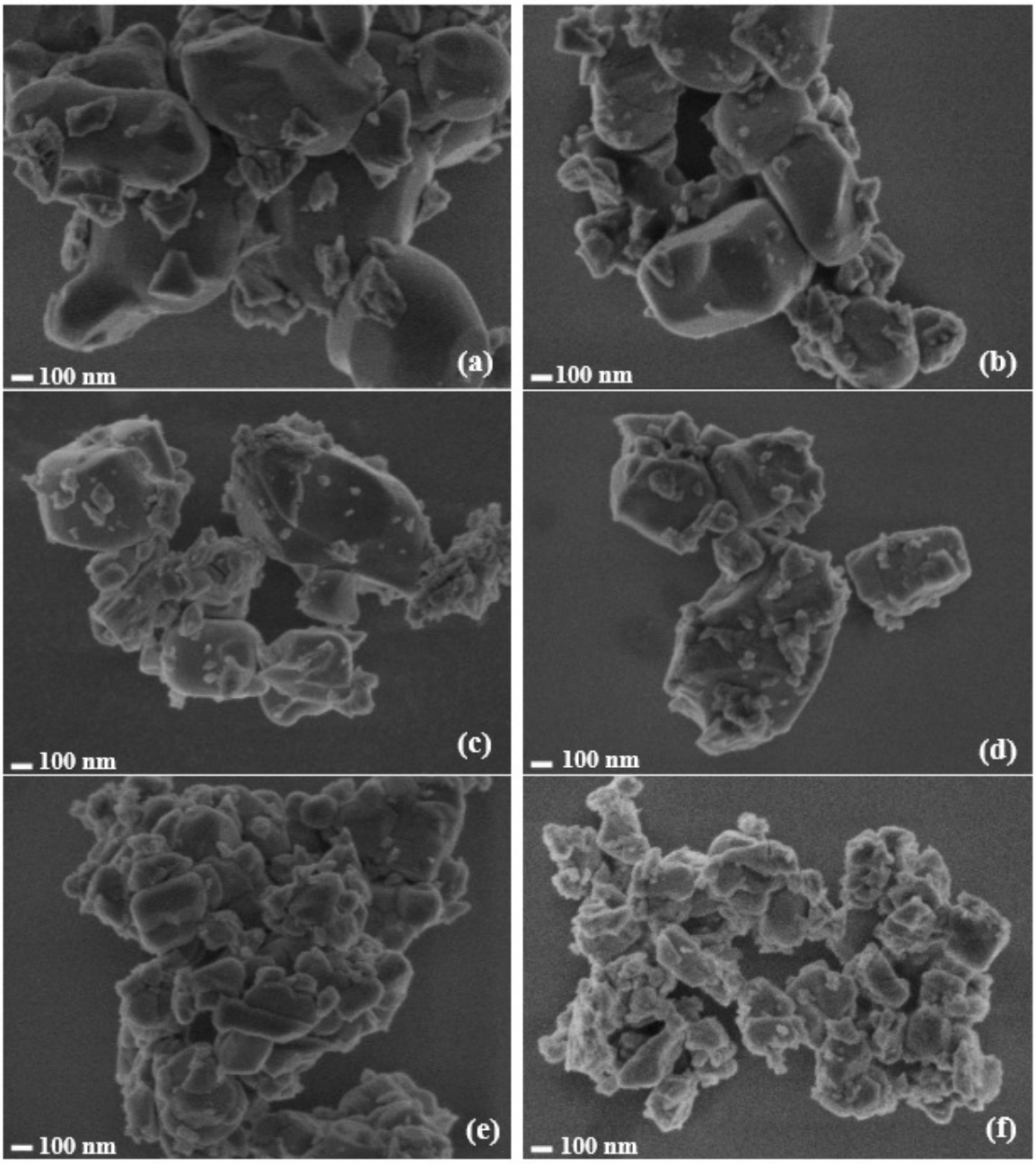
Fonte: elaborada pelo autor.

5.1.4. Microscopia eletrônica de varredura e EDS

A Figura 27 apresenta a morfologia das amostras obtidas pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando "*field emission gun*" (FEG). É evidente que todos os pós apresentam grãos com morfologia relativamente esférica. Pode-se observar que as amostras da fase pura de CCTO apresentam um tamanho médio de partícula maior que as outras amostras, 930 nm. As amostras com x = 0,15; 0,30 e 1,50 apresentam tamanhos médios de partícula de 520 até 610 nm. Finalmente as amostras com maior teor de Sr^{2+} (x = 2,70 e 3,00) apresentam menor tamanho médio de partícula, em média de 290 nm, embora estas amostras tenham sido calcinadas a maior temperatura.

Pode-se notar também a formação de aglomerados, devido à reatividade, que apresentam as partículas de menor tamanho.

Figura 27. Micrografias realizadas com FEG dos pós cerâmicos a base de $CaSr_xCu_{3-x}Ti_4O_{12}$, onde (a) x = 0,00; (b) x = 0,15;(c) x = 0,30; (d) x = 1,50;(e) x = 2,70 e (f) x = 3,00.



Fonte: elaborada pelo autor.

A Tabela 6 mostra uma comparação entre as equações estequiométricas teóricas e as experimentais, obtidas a partir dos dados da técnica semi-qualitativa EDS. Da Tabela é possível

observar que a substituição de Cu^{2+} pelo Sr^{2+} tem sido efetuada de forma apropriada em cada uma das amostras, pois as equações estequiométricas experimentais são próximas das teóricas, o qual outorga confiabilidade ao processo de síntese. É importante salientar que a maior diferença corresponde ao elemento oxigênio, pois este é um elemento leve o qual não é detectado com confiabilidade pela técnica de MEV-EDS. Vale salientar que esta Tabela não apresenta as fases presentes em cada uma das amostras, para o qual foi utilizada a técnica de difratometria de raios X.

Tabela 6. Porcentagem em massa das diferentes composições e comparação entre as equações estequiométricas teóricas e experimentais (obtidas a partir dos dados de EDS).

Teórica	**Ca**	**Sr**	**Cu**	**Ti**	O	**Experimental**
(x = 0,00) **$CaCu_3Ti_4O_{12}$**	4,77	---	26,61	23,94	44,67	$Ca_{0,73}Cu_{2,57}Ti_{3,07}O_{17,15}$
(x = 0,15) **$CaSr_{0,15}Cu_{2,85}Ti_4O_{12}$**	4,65	1,82	23,04	22,61	47,88	$Ca_{0,72}Sr_{0,13}Cu_{2,24}Ti_{2,92}O_{18,49}$
(x = 0,30) **$CaSr_{0,30}Cu_{2,70}Ti_4O_{12}$**	4,07	3,46	19,46	20,22	52,81	$Ca_{0,63}Sr_{0,25}Cu_{1,90}Ti_{2,62}O_{20,51}$
(x = 1,50) **$CaSr_{1,50}Cu_{1,50}Ti_4O_{12}$**	3,87	15,15	9,62	18,69	52,68	$Ca_{0,63}Sr_{1,12}Cu_{0,98}Ti_{2,54}O_{21,41}$
(x = 2,7) **$CaSr_{2,70}Cu_{0,30}Ti_4O_{12}$**	3,72	24,86	2,38	17,81	51,24	$Ca_{0,63}Sr_{1,93}Cu_{0,25}Ti_{2,53}O_{21,75}$
(x = 3,00) **$CaSr_{3,00}Ti_4O_{12}$**	3,88	28,06	---	18,39	49,68	$Ca_{0,66}Sr_{2,20}Ti_{2,64}O_{21,31}$

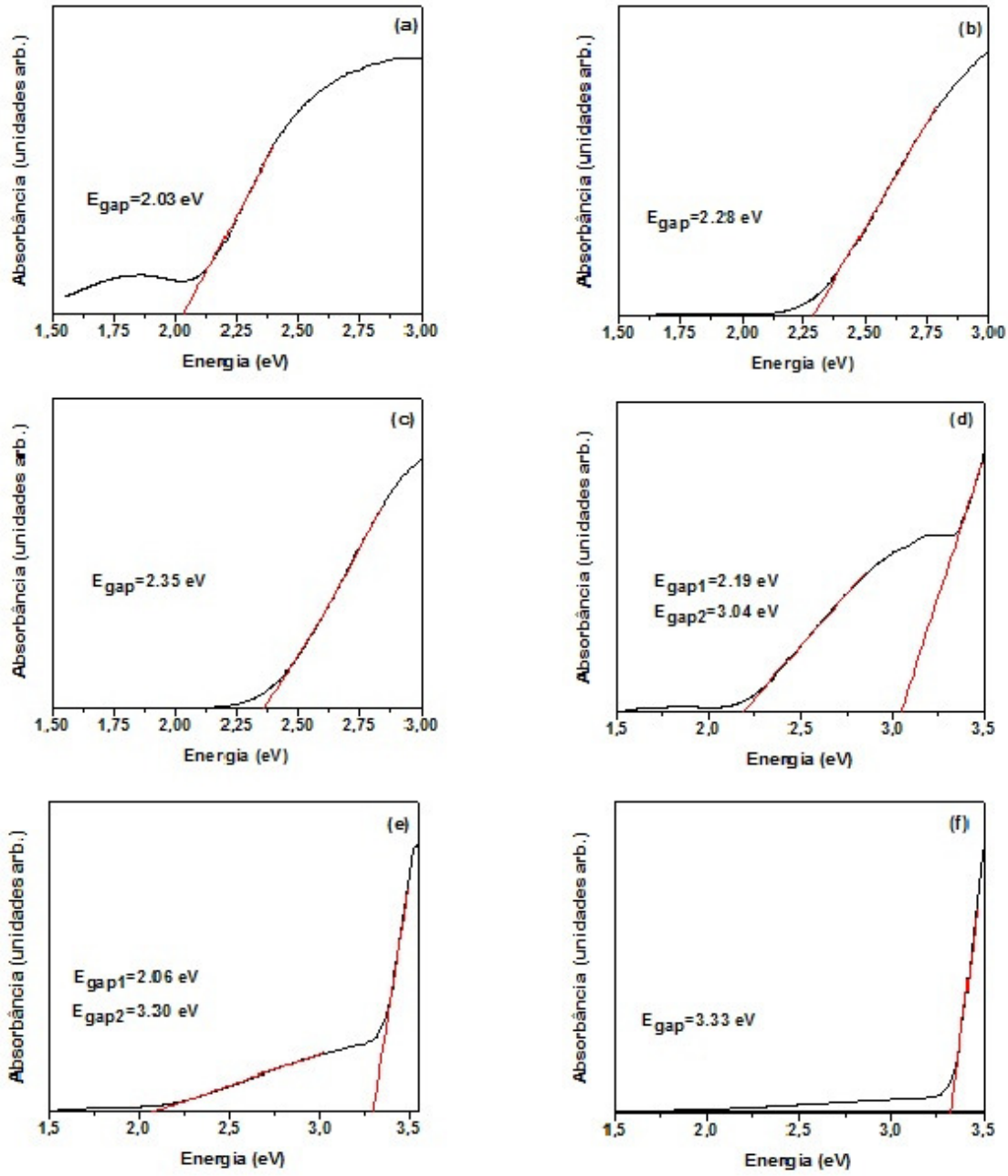
Fonte: elaborada pelo autor.

5.1.5. Espectroscopia de absorção ultravioleta-visível (UV-vis)

Na Figura 28 são apresentados os espectros de absorbância *vs* energia (eV) de cada uma das amostras. Pode-se observar que nas amostras com baixo teor de Sr^{2+}, a energia de *gap* predominante é a energia da fase CCTO atribuída às transições dos elétrons dos orbitais dos átomos de oxigênio, na banda de valência, para os orbitais do cobre na banda de condução. O valor deste *gap* é afetado pelo aumento do teor de Sr^{2+} fazendo que este incremente seu valor, 2,03, 2,28 e 2,35 eV para amostras com x = 0,00, x = 0,15 e x = 0,30, respectivamente. Isto pode ser associado à interação da estrutura cúbica do CCTO com a estrutura ortorrômbica das fases CTO e SCTO e também com a diminuição de átomos de cobre. Nas amostras com x = 1,50 e x = 2,70 são encontrados dois *gaps* de energia, um associado à fase de CCTO (2,19 e 2,06 eV) e o outro a fase SCTO (3,04 e 3,30 eV).

Ambos *gaps* de energia são bem definidos, mas na amostra x = 2,70 o *gap* de energia da fase CCTO tem diminuído consideravelmente sua absorbância. Finalmente na amostra x = 3,00 o *gap* de energia apresenta um valor de 3,33 eV, característico da fase SCTO. O *gap* do SCTO é atribuído à transição eletrônica que ocorre dentro dos clusters de $[TiO_6]$, dos orbitais de oxigênio na banda de valência para os orbitais do Ti na banda de condução [80].

Figura 28. Espectros de absorbância UV-vis dos pós cerâmicos a bases de $CaSr_xCu_{3-x}Ti_4O_{12}$, onde (a) x = 0,00; (b) x = 0,15; (c) x = 0,30; (d) x = 1,50; (e) x = 2,70 e (f) x = 3,00.



Fonte: elaborada pelo autor.

Oliveira et al. [80] realizaram o estudo da propriedade fotoluminescente do CCTO e sua variação com o excesso de Ca^{2+} e a deficiência de Cu^{2+}, foi determinado para a amostra com fase pura de CCTO um *gap* de energia de 2,3 eV, valor próximo ao determinado neste estudo. A amostra com fase pura de CTO apresenta um *gap* de energia de 4,0 eV, a amostra que possui mistura das duas fases mostra dois *gaps* de energia, o primeiro a 2,0 eV (relacionado com a fase CCTO) e o segundo a 3,7 eV (relacionado com a fase de CTO).

É necessário salientar este resultado já que concorda com os dados obtidos neste estudo, onde as amostras com x = 1,50 e x = 2,70 apresentam dos *gaps* de energia relacionados com as fases e a proporção de destas na amostra. Na tabela 7 são apresentados os valores de energia de *gap* determinado neste estudo para cada uma das composições.

Tabela 7. Energia de *gap* das amostras de $CaSr_xCu_{3-x}Ti_4O_{12}$ com ($0,00 \leq x \leq 3,00$), as amostras x = 1,50 e x = 2,70 apresentam dois *gaps*.

	$CaSr_xCu_{3-x}Ti_4O_{12}$					
	x = 0,00	x = 0,15	x = 0,30	x = 1,50	x = 2,70	x = 3,00
E_{gap1} (eV)	2,03	2,28	2,35	2,19	2,06	
E_{gap2} (eV)				3,04	3,30	3,33

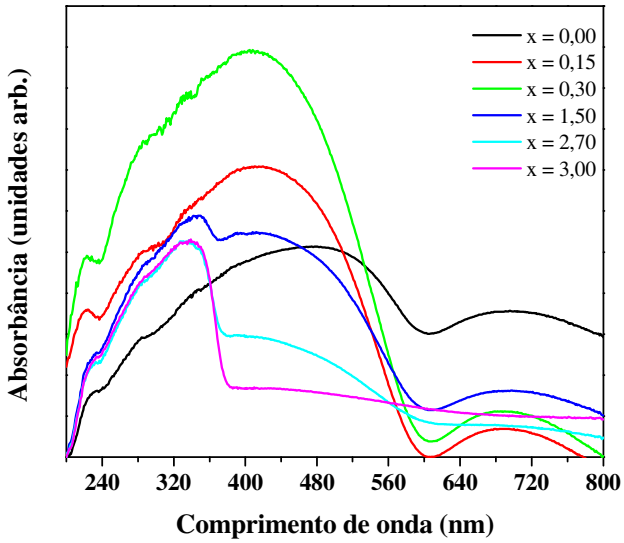
Fonte: elaborada pelo autor.

Na Figura 29 são apresentadas as curvas de absorbância *vs* comprimento de onda (nm) dos pós cerâmicos, pode-se notar que as amostras com x = 0,00 (fase pura CCTO); x = 0,15 e x = 0,30 começam a absorção de energia perto de 600 nm de comprimento de onda, indicando que o *gap* de energia que apresentam estas amostras é aproximadamente de 2 eV, como foi

confirmado nos cálculos realizados a partir dos resultados de UV-vis. A única mudança que apresentam as amostras com baixo teor de Sr^{2+} é a quantidade de luz absorbida, o que pode indicar que a fase de CTO facilita o processo de absorção nestas amostras. Caso similar ocorre com a amostra de x = 1,50 na qual a absorção é maior quando comparada com a da fase pura de CCTO, mas é menor quando comparada com as composições anteriores. Isto devido que esta amostra é a primeira em apresentar a fase de SCTO, nota-se como esta fase dificulta a absorção de energia, mas não muda o a energia próxima de 2,0 eV apresentada nas amostras de menor teor de Sr^{2+}.

Nas amostras com o maior teor de Sr^{2+} (x = 2,70 e x = 3,00) é possível notar que a energia requerida para sua excitação é muito maior, precisa-se de fótons com comprimento de onda de máximo 375 nm (3,2 eV), efeito do *gap* de energia que apresenta a fase SCTO.

Figura 29. Espectro de absorbância de pós cerâmicos a bases de $CaSr_xCu_{3-x}Ti_4O_{12}$ ($0,00 \leq x \leq 3,00$).



Fonte: elaborada pelo autor.

5.1.6. Espectroscopia de fotoluminescência

A Figura 30 apresenta as curvas de fotoluminescência das amostras de $CaCu_{3-x}Sr_xTi_4O_{12}$, podendo notar a modificação do espectro com a substituição de Cu^{2+} pelo Sr^{2+}. A amostra de x = 0,00 (fase pura CCTO) apresenta um único pico máximo ao redor de 455 nm, região azul do espectro de luz visível. Existem na literatura estudos realizados sobre a resposta fotoluminescente da fase CCTO, estes apresentam o pico máximo no intervalo de 440 até 490 nm, concordando com o valor obtido no presente estudo. Estes picos são atribuídos aos processos de transferência de carga que ocorrem entre os diferentes clusters de $[TiO_6]$ assim [79, 80]:

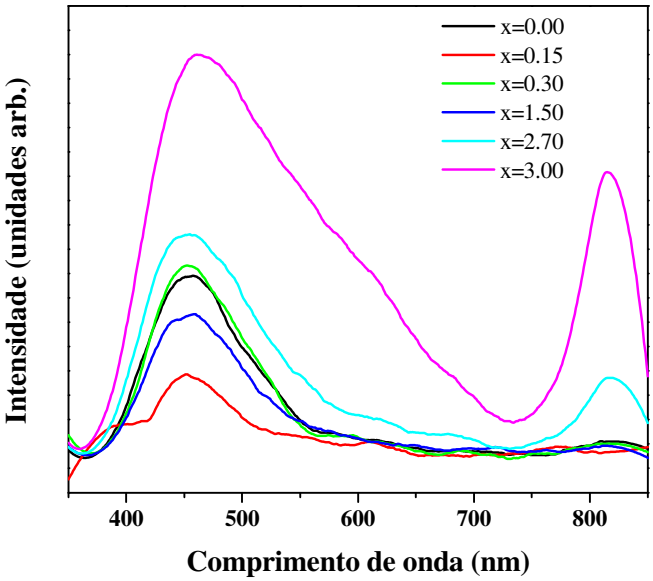
$$[TiO_6]_a^x + [TiO_6]_b^x \rightarrow [TiO_6]_a^{'} + [TiO_6]_b^{\cdot} \quad (19)$$

Com o aumento do teor de Sr^{2+} este pico não sofre deslocamento a exceção da amostra com x = 3,00 (fase pura de SCTO) para a qual o ponto de fotoluminescência máxima está em 461 nm e correspondente também a região azul do espectro de luz visível.

O deslocamento apresentado por esta amostra pode ser atribuído ao efeito conhecido como "*Stokes Shift*" no qual existe uma diferença entre posições da banda máxima de fotoluminescência para a mesma transição eletrônica. No caso do CCTO este efeito pode ser devido a transições de elétrons entre os átomos de titânio e os átomos de oxigênio sendo que a energia que representa esta diferença pode ser liberada na forma de calor. As amostras com x = 2,70 e x = 3,00 apresentam um segundo pico de intensidade perto de 815 nm de comprimento de onda, região do infravermelho. Este pico pode ser relacionado com as distorções na rede do $(Sr_{0,75}Ca_{0,25})TiO_3$ ou a transições eletrônicas pouco energéticas.

Pode-se perceber da figura que a emissão da amostra com x = 3,00 apresenta uma banda larga de fotoluminescência, o que indicaria que os processos de decaimento dos elétrons ocorrem por diferentes caminhos, envolvendo níveis intermediários de energia localizados dentro do *gap* [74]. Não foi possível decompor esta banda para obter a informação que determina as diferentes transições eletrônicas presentes.

Figura 30. Espectro de fotoluminescência dos pós cerâmicos a bases de $CaSr_xCu_{3-x}Ti_4O_{12}$ ($0{,}00 \leq x \leq 3{,}00$).



Fonte: elaborada pelo autor.

Para a existência de fotoluminescência no material é necessário certo grau de desordem na estrutura. No caso do CCTO, podem existir clusters de [TiO_5 V_o] na estrutura e a vacância de oxigênio que existe pode facilitar a movimentação dos elétrons entre a banda de

valência e a de condução, gerando níveis energéticos no interior do *gap*, favorecendo assim, a propriedade fotoluminescente [5, 80].

A amostra com x = 0,30, única amostra que apresenta mistura das três fases, tem uma intensidade similar a fase pura de CCTO, pois começa a geração de desordem na estrutura da amostra. Como já foi mencionado existe um aumento da intensidade do pico de fotoluminescência nas amostras com x = 2,70 (mistura das fases CCTO e SCTO) e, principalmente, com x = 3,00 (fase pura de SCTO), sendo que a intensidade é quase o dobro da intensidade do CCTO, além de sofrer deslocamento do pico principal. Isto pode indicar que a estrutura da fase SCTO apresenta menor grau de ordenamento, devido a que a posição cubo octaédrica é compartilhada pelos átomos de Ca^{2+} e Sr^{2+}. No caso do CCTO os átomos de Ca^{2+} estão rodeados por quatro oxigênios na forma de quadrado planar e os átomos de Cu^{2+} estão no centro de um icosaedro de átomos de oxigênio. Pode-se concluir finalmente que a substituição de Cu^{2+} pelo Sr^{2+} tem dois efeitos. O primeiro é a diminuição da propriedade fotoluminescente, em relação à fase pura de CCTO quando o teor de Sr^{2+} é baixo (amostras x = 0,15; x = 0,30; x = 1,50) e o segundo efeito é a melhora desta propriedade para amostras com alto teor de Sr^{2+} (amostras x = 2,70 e x = 3,00).

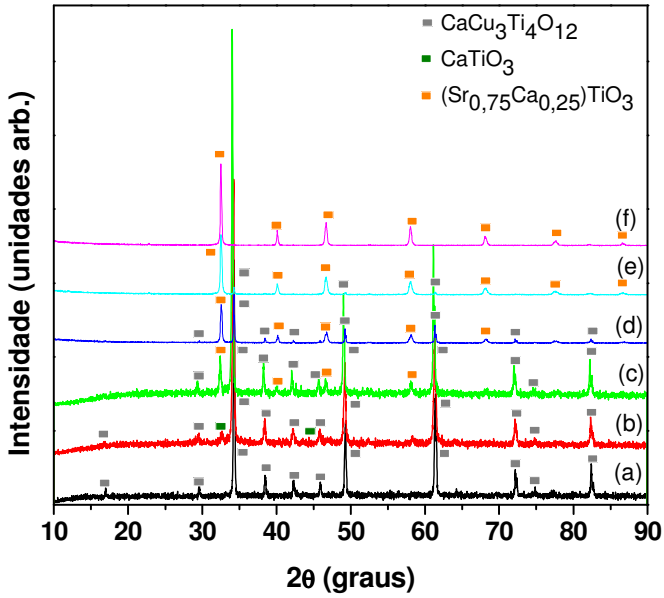
5.2. Caracterização de pós-cerâmicos calcinados a uma mesma temperatura

Visando comparar as propriedades ópticas de pós-cerâmicos calcinados a duas temperaturas (obtidas a partir da técnica de termogravimetria), foi realizado um estudo usando as mesmas técnicas em amostras calcinadas a uma única temperatura de 1050°C.

5.2.1. Difratometria de raios X

A Figura 31 apresenta os difratogramas obtidos das amostras calcinadas a 1050°C. É possível indicar que a única fase determinada na mostra com x = 0,00 é a fase de CCTO. As fases CCTO e CTO foram detectadas na amostra com x = 0,15 e as fases CCTO e SCTO para a amostra com x = 0,30. No caso das amostras com maior teor de Sr^{2+} foram novamente calcinadas a 1050°C de temperatura. Assim as amostras com x = 1,50 e x = 2,70 não apresentaram mudanças nas fases (CCTO e SCTO) que tinham apresentado anteriormente, caso igual para a amostra com x = 3,00 de fase pura SCTO.

Figura 31. Difratogramas de raios X das amostras calcinadas a 1050°C onde (a) x = 0,00; (b) x = 0,15 e (c) x = 0,30; (d) x = 1,50; (e) x = 2,70 e (f) x = 3,00.



Fonte: elaborada pelo autor.

Comparando estes dados com os dados obtidos das amostras calcinadas a temperatura de 950°C pode-se observar que não existem mudanças nas fases presentes nas amostras com x = 0,00 e x = 0,15. Entretanto, a amostra com x = 0,30 não apresenta a fase de CTO e sim a fase de SCTO. Na Tabela 8 está resumida a informação das fases presentes em cada uma das amostras.

Isto indica que uma maior temperatura de calcinação é favorável para a geração da fase SCTO. Foi determinado que a geração da fase CTO nestas amostras é devida principalmente à ausência do Cu^{2+}, mais que pela adição do Sr^{2+}, é possível que a temperatura de 950°C não seja suficiente para a geração da fase SCTO.

Tabela 8. Fases presentes nos pós cerâmicos a base de $CaSr_xCu_{3-x}Ti_4O_{12}$ calcinados 1050°C.

Amostra	**$CaCu_3Ti_4O_{12}$**	**$CaTiO_3$**	**$(Sr_{0,75}Ca_{0,25})TiO_3$**
x = 0,00	X		
x = 0,15	X	X	
x = 0,30	X		X
x = 1,50	X		X
x = 2,70	X		X
x = 3,00			X

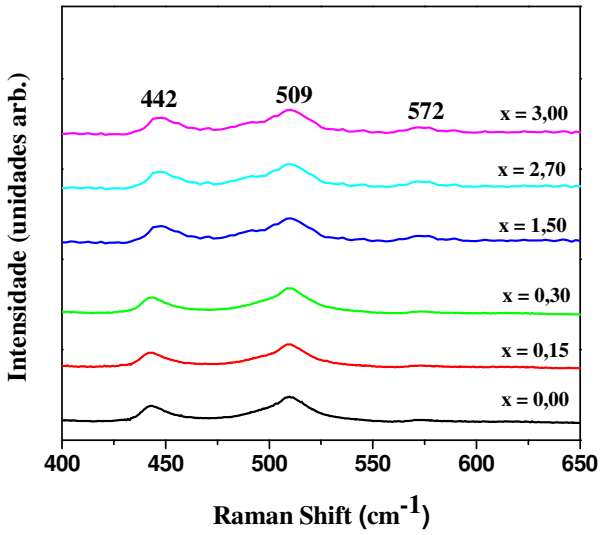
Fonte: elaborada pelo autor.

5.2.2. Espectroscopia Raman

A Figura 32 apresenta o espectro Raman obtido da aplicação da técnica nos pós calcinados em uma temperatura de 1050°C. Este ensaio foi realizado para determinar as possíveis mudanças nas ligações atômicas que cada uma das fases das amostras podiam apresentar com o aumento na temperatura. A Figura indica que não existem mudanças consideráveis nas ligações nas três amostras com baixo teor de Sr^{2+}, sendo que os três modos de oscilação característicos das fases (CCTO, CTO e SCTO) que foram determinados tanto para as amostras calcinadas a 950°C

como para as calcinadas a 1050°C. Existem pequenas variações no valor do ponto máximo do modo de oscilação em amostras calcinadas a 950°C (446, 511 e 576 cm^{-1}). Entretanto, as amostras calcinadas numa temperatura de 1050°C apresentam valores de 442, 509 e 572 cm^{-1}, respectivamente, devidos possivelmente a variações nas distâncias de ligação O-Ti-O.

Figura 32. Espectros Raman dos pós cerâmicos a base de $CaSr_xCu_{3-x}Ti_4O_{12}$ calcinados a 1050°C.



Fonte: elaborada pelo autor.

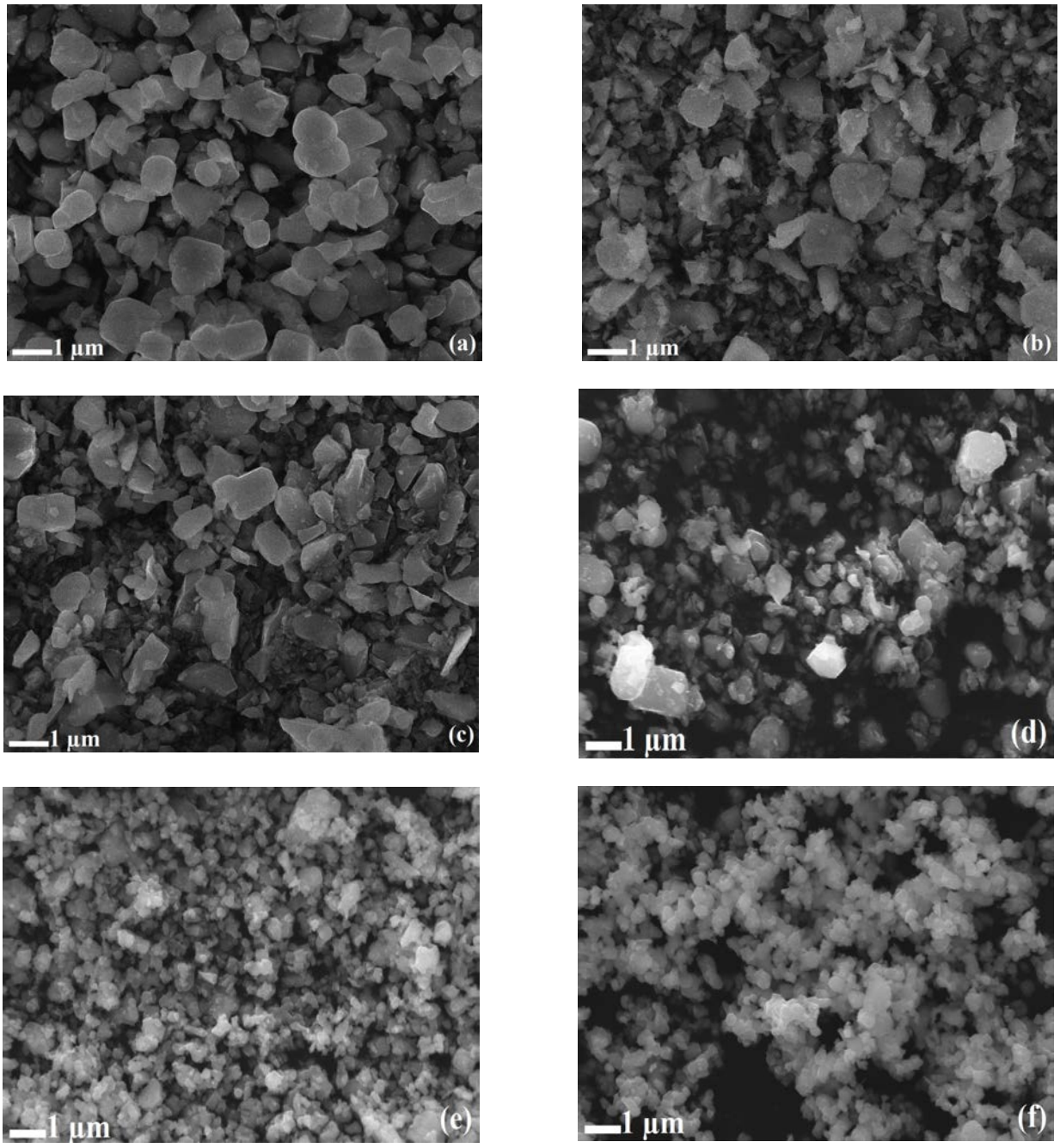
5.2.3. Microscopia eletrônica de varredura

A Figura 33 apresenta as micrografias das amostras calcinadas a 1050°C. Pode-se observar que as amostras mudam sua morfologia com a substituição do Sr^{2+}, já que para a

amostra com x = 0,00 as partículas apresentam principalmente uma morfologia esférica. Entretanto, as amostras com x = 0,15 e x = 0,30 apresentam uma morfologia com bordas cúbicas e algumas partículas apresentam morfologia aguda, diferente das morfologias encontradas para pós calcinados a 950°C.

Estes pós apresentam maiores tamanhos de partículas com o aumento da temperatura de calcinação. A amostra com x = 0,00 apresentava um tamanho médio de 930 nm e para esta nova condição um tamanho de 992 nm. Entretanto, as amostras com x = 0,15 e x = 0,30 apresentavam valores de tamanho médio entre os 520 e 610 nm, e, após a calcinação a 1050°C, estes valores passaram para 1,01 e 1,13 μm, respectivamente.

Figura 33. Micrografias realizadas com FEG dos pós cerâmicos a bases de $CaSr_xCu_{3-x}Ti_4O_{12}$ calcinados a 1050°C, onde (a) x = 0,00; (b) x = 0,15; (c) x = 0,30; (d) x = 1,50; (e) x =2,70 e (f) x = 3,00.



Fonte: elaborada pelo autor.

É preciso destacar que devido à mistura das fases que apresentam as amostras o tamanho médio de partícula que foi determinado é representativo para cada uma das amostras e

não faz diferença entre partículas de diferente fase já que não é possível este tipo de discriminação nos estudos realizados nos pós-cerâmicos.

No caso da morfologia percebe-se que as amostras que apresentam partículas mais semelhantes a partículas de tipo esféricas são as amostras com x = 0,00 e x = 3,00. Isto é devido, possivelmente, a que estas amostras são as únicas que apresentam uma fase pura, CCTO no caso do x =0,00 e SCTO para a amostra cm x = 3,00.

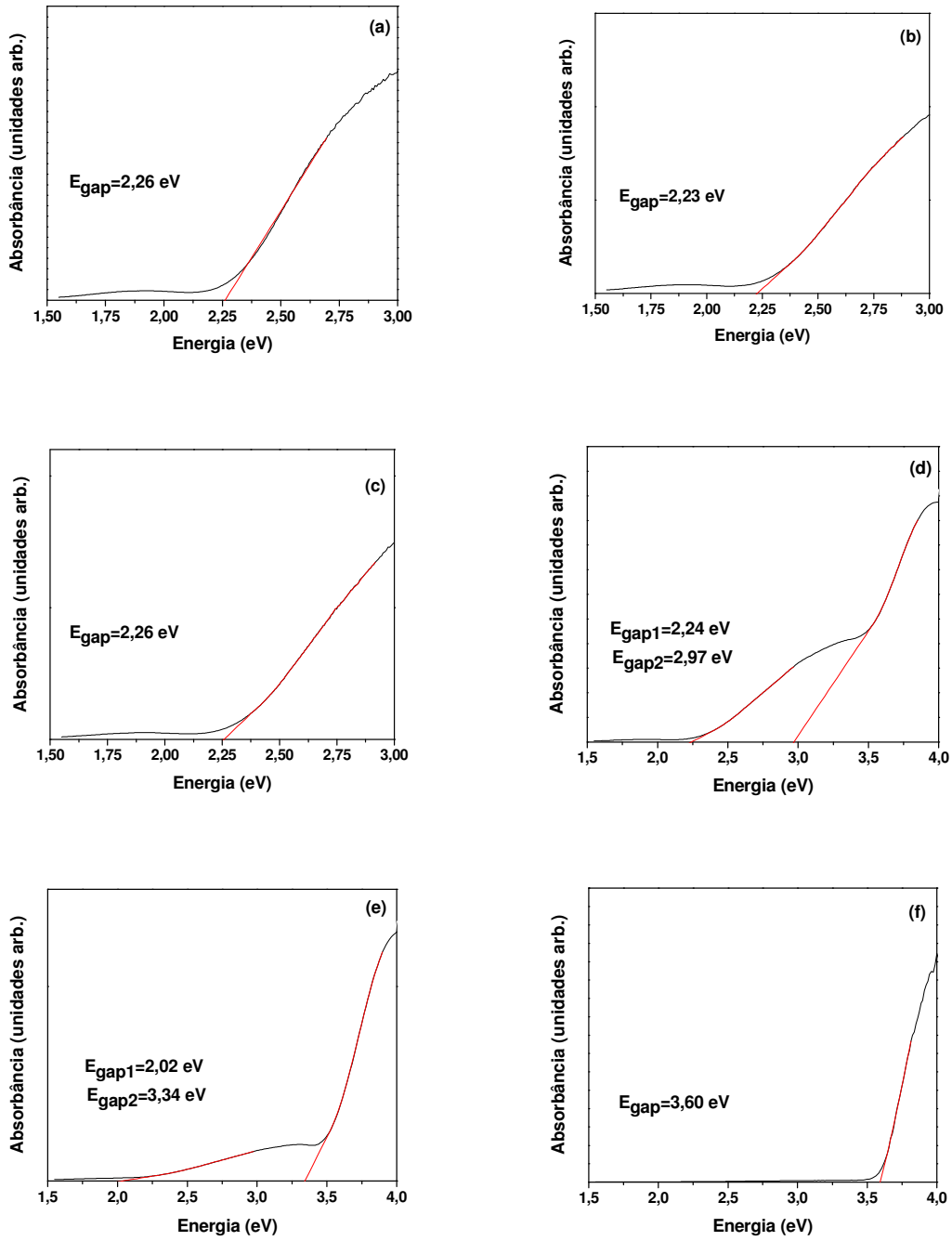
5.2.4. Espectroscopia de absorção ultravioleta-visível (UV-vis)

A Figura 34 apresenta os espectros de absorbância de todas as amostras calcinadas a 1050°C. As medidas foram novamente realizadas já que estas podem ser dependentes de fatores externos como umidade e temperatura do ambiente. Para amostras com valores de x = 1,50 e x = 2,70 os valores do *gap* de energia não apresentam mudanças. Entretanto, a amostra com x = 3,00 apresenta um aumento no *gap* de aproximadamente 0,30 eV.

A amostra com x = 0,00 de fase CCTO apresenta um *gap* de energia de 2,26 eV indicando um aumento no valor deste gap de 0,23 eV. A amostra com x = 0,15; que nos dois casos apresentou a mistura das fases CCTO e CTO, apresenta um único valor de *gap* de 2,23 eV; uma pequena variação de 0,05 eV. Finalmente a amostra com x = 0,30; que apresentou uma variação nas fases mostra unicamente um *gap* de energia de 2,26 eV, que representa uma diminuição em relação ao valor de 2,35 eV apresentado por esta amostra quando calcinada a 950°C. O incremento do *gap* que apresentaram as amostras com x = 0,00 e x = 3,00 pode

dificultar a absorção de fótons já que é necessário que estes tenham uma maior energia (menor comprimento de onda) para que este poda gerar o pulo do elétron da banda de condução para a banda de valência.

Figura 34. Espectros de absorbância UV-vis dos pós cerâmicos calcinados a 1050°C, onde (a) x = 0,00; (b) x = 0,15; (c) x = 0,30; (d) x = 1,50; (e) x = 2,70 e (f) x = 3,00.

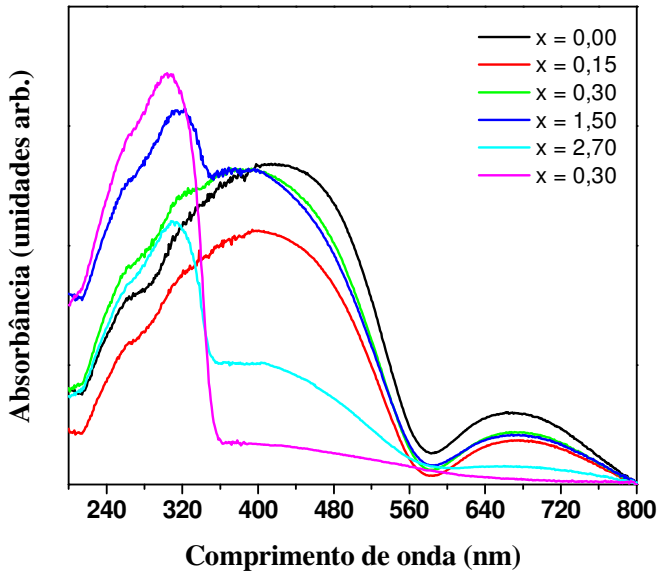


Fonte: elaborada pelo autor.

A Figura 35 apresenta os espectros de absorbância *vs* o comprimento de onda de todas as amostras, após o processo de calcinação aos 1050°C. A absorbância apresentada pelas amostras indica uma variação notável na amostra com x = 0,00; indicando um incremento na absorbância, ou seja, uma maior quantidade de fótons estão sendo absorvidos pelos elétrons presentes nos átomos que conformam a estrutura, no caso da fase CCTO. Entretanto, a amostra com x = 0,15 apresenta uma diminuição na absorbância. A amostra com x = 0,30 apresenta uma absorbância similar a da amostra com x = 0,00, mas com uma diminuição em relação a amostra calcinada a 950°C. Esta mudança na absorbância pode indicar um aumento na quantidade de elétrons disponíveis para sua excitação, indicando um incremento destes principalmente na fase CCTO.

Os valores de energia requeridos para absorção da amostra não apresentaram mudança com o aumento da temperatura de calcinação. Isto ocorre nas amostras com baixo teor de Sr^{2+}, perto de 560 nm, indicando uma energia aproximada de 2 eV. Estes dados foram confirmados com os *gaps* de energia determinados, os quais não apresentaram mudança com o aumento da temperatura de calcinação.

Figura 35. Espectros de absorbância dos pós cerâmicos calcinados a 1050°C.



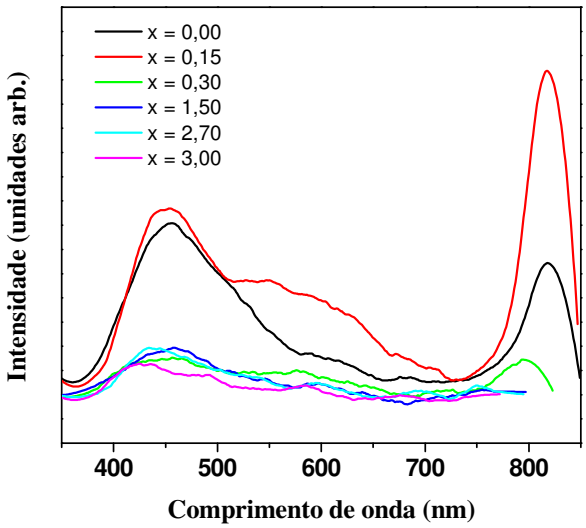
Fonte: elaborada pelo autor.

5.2.5. Espectroscopia de fotoluminescência

A Figura 36 apresenta os espectros de fotoluminescência das amostras calcinadas à temperatura de 1050°C. Neste caso as bandas de intensidade estão localizadas perto de 450 nm (região azul do espectro eletromagnético) e 818 nm (emissão no infravermelho) para todas as amostras. É importante lembrar que com uma temperatura de calcinação menor as amostras com baixo teor de Sr^{2+} não apresentavam a banda secundária em 800 nm. Isto pode indicar que um aumento da temperatura de calcinação facilita a geração de níveis de energia intermediários dentro do *band gap*, gerando transições pouco energéticas. As amostras com

menor teor de Sr^{2+} (x = 0,00 e x = 0,15) apresentam uma intensidade maior que as outras amostras. Isto pode indicar que com uma temperatura maior de calcinação são geradas nas fases de CCTO e na mistura de fases CCTO/CTO, presentes nas duas amostras, vacâncias de oxigênio nos clusters de $[TiO_6]$ melhorando a propriedade fotoluminescente destas amostras [74]. Em contrapartida, com o aumento da temperatura de calcinação para as amostras com menor teor de $Sr^{2+,}$ a intensidade da fotoluminescência apresentada pela fase SCTO aumenta, mas não apresenta o incremento que se tem nas amostra agora calcinadas em uma maior temperatura.

Figura 36. Espectros de fotoluminescência dos pós cerâmicos calcinados a 1050°C.



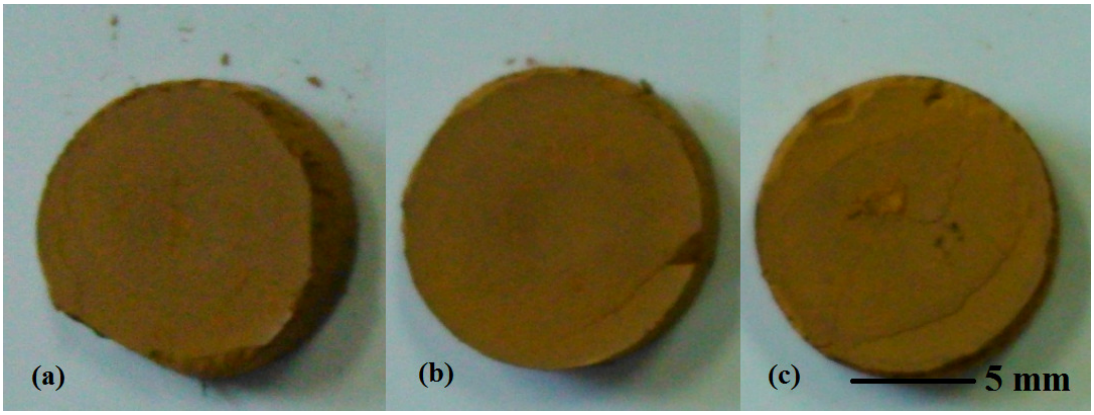
Fonte: elaborada pelo autor.

5.3. Caracterização das amostras na forma de *bulk*

5.3.1. Conformação por prensagem uniaxial de efeito simples

Na conformação por prensagem foram estudadas duas adições aos pós-cerâmicos, a primeira foi só adição de 8% de água como plastificante e as amostras resultantes desta mistura são apresentadas na Figura 37. Pode-se observar que estas pastilhas apresentam muitos defeitos de superfície, como deformação nas bordas (figura 37a), a presença de trincas (figura 37b) e presença de delaminações (figura 37c).

Figura 37. Pastilhas conformadas por prensagem só com adição de 8% de água evidenciando a formação de defeitos.

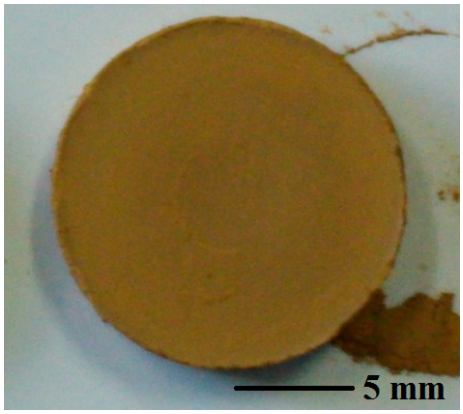


Fonte: elaborada pelo autor.

O segundo tipo de mistura utilizada para a conformação das amostras foi à adição de 5% de álcool polivinílico (PVA) como agente ligante e 3% de água como plastificante. Este tipo

de mistura ajudou no desaparecimento de defeitos de superfície, como mostrado na Figura 38. De acordo com a curva de compactação, foi necessária uma força de prensagem uniaxial de 1400 kgf para maximizar a densidade a verde dos corpos de prova cerâmicos.

Figura 38. Pastilha conformada com adição de água e PVA, evidenciando a redução de defeitos de superfície.

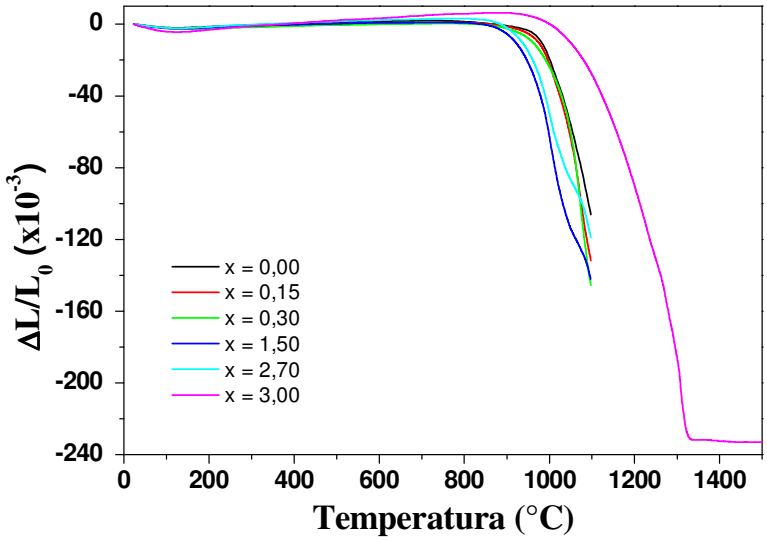


Fonte: elaborada pelo autor.

5.3.2. Dilatometria convencional

A Figura 39 apresenta os resultados de dilatometria para as diferentes amostras. Este estudo não foi conclusivo porque a presença de cobre nas amostras limitou a temperatura máxima permitida, que foi de 1100°C para evitar difusão de cobre no porta amostra. Esta temperatura é menor que a temperatura na qual as amostras atingem a máxima densificação. Somente com a amostra $CaSr_xCu_{3-x}Ti_4O_{12}$ com x = 3,00 (livre de cobre) foi possível aumentar a temperatura até o equilíbrio dimensional final da amostra aproximadamente 1350°C.

Figura 39. Gráficos de dilatometria convencional das cerâmicas à base de $CaSr_xCu_{3-x}Ti_4O_{12}$ ($0,00 \leq x \leq 3,00$).



Fonte: elaborada pelo autor.

Pela escassa informação obtida da dilatometria foi necessário realizar um estudo de sinterização nas amostras. Neste estudo amostras de cada uma das composições foram submetidas a diferentes temperaturas de sinterização entre 1100°C e 1350°C. Isto com o objetivo de encontrar a temperatura apropriada para cada uma das composições tomando como parâmetro a densidade final da amostra.

5.3.3. Estudo de sinterização

Devido à limitação da técnica de dilatometria convencional, que tem como objetivo a determinação das temperaturas de sinterização apropriadas para cada uma das estequiometrias,

foi necessária a realização de um estudo de sinterização nas amostras. Devido á ausência de Cu^{2+} na amostra de x = 3,00 foi possível à determinação da temperatura apropriada de sinterização de 1350°C. De acordo com a literatura, a temperatura de sinterização apropriada para a fase de CCTO (amostra com x = 0,00) é de 1100 °C [2, 3]. Desta forma junto com a temperatura de 1200°C, no médio do intervalo, formam definidas as temperaturas utilizadas no estudo.

Três amostras de cada estequiometria foram submetidas a cada uma das temperaturas estabelecidas com o objetivo de encontrar a temperatura que proporciona maior densificação. Na Tabela 9 são apresentados os dados de densidade a verde e densidade após o processo de sinterização, além das porcentagens que relacionam o valor de densidade obtido com o valor de densidade teórica da fase CCTO (5,052 g/cm^3) para a amostra com x = 0,00 e da fase SCTO (4,979 g/cm^3) para amostra com x = 3,00.

As porcentagens foram determinadas unicamente para estas amostras já que estas são as amostras que apresentam fase única, as outras amostras apresentam mistura de fases.

Tabela 9. Valores de densidade a verde e de densidade após o processo de sinterização, a F indica a fusão da amostra.

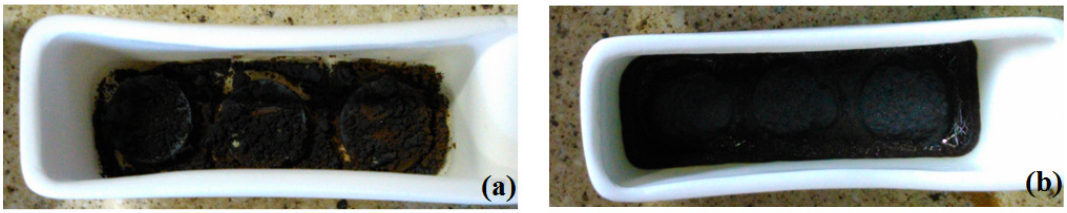
Estequiometria	**Densidade à verde(g/cm^3)**	**Densidade (g/cm^3)**		
		1100 °C	**1200 °C**	**1350 °C**
$CaCu_3Ti_4O_{12}$	2,69 (53%)	4,51 (89%)	F	--
$CaSr_{0,15}Cu_{2,85}Ti_4O_{12}$	2,66	4,71	F	--
$CaSr_{0,30}Cu_{2,30}Ti_4O_{12}$	2,65	4,72	F	--
$CaSr_{1,50}Cu1_{,50}Ti_4O_{12}$	2,64	4,61	F	--
$CaSr_{2,70}Cu0_{,30}Ti_4O_{12}$	2,48	4,23	4,66	F
$CaSr_3Ti_4O_{12}$	2,51 (50%)	3,38 (68%)	4,46 (89%)	4,64 (93%)

*F: Fusão da amostra.

Fonte: elaborada pelo autor.

É evidente que para amostras com baixo e médio teor de Sr^{2+} (x = 0,00; x = 0,15; x = 0,30 e x = 1,50) a temperatura de sinterização apropriada é de 1100°C, tratamento aplicado corretamente nas amostras apresentadas na Figura 40 (a). O tratamento térmico a uma maior temperatura gera a fusão da amostra, como pode ser observado na Figura 40 (b). A amostra com x = 2,70 apresenta uma maior densidade quando é submetida a uma temperatura de 1200°C. Finalmente a amostra com x = 3,00 apresenta maior densidade quando tratada termicamente a temperatura de 1350°C, dado fornecido pela técnica de dilatometria.

Figura 40. Pastilhas dentro da barquinha com x = 0,00 submetidas á temperatura de (a) 1100°C e (b) 1200°C.

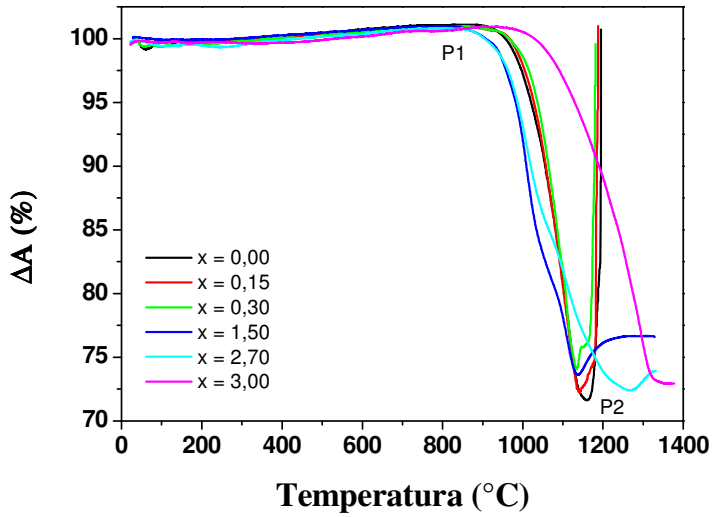


Fonte: elaborada pelo autor.

5.3.4. Dilatometria óptica

Na Figura 41 podem-se observar as curvas de dilatometria óptica realizadas nas amostras, indicando os diferentes estágios de sinterização.

Figura 41. Gráficos de dilatometria óptica das cerâmicas à base de $CaSr_xCu_{3-x}Ti_4O_{12}$ ($0{,}00 \leq x \leq 3{,}00$).



Fonte: elaborada pelo autor.

As dilatometrias apresentam duas taxas de variação porcentual da área, indicando diferentes processos acontecendo nas amostras. A primeira taxa (P_1) acontece em todas as amostras e é devida ao começo da fase inicial da sinterização, na qual ocorre um rearranjo das partículas, apresentando a maior contração. Com o aumento do teor de Sr^{2+} a temperatura na qual começa este processo muda. Para as amostras com x = 1,50 e 2,70 ocorre uma diminuição. Entretanto, para a amostra com x = 3,00 ocorre um aumento considerável, como pode ser observado na Tabela 10.

A segunda taxa de contração (P_3) é devida à finalização do processo de contração da amostra, a qual indica o começo do estágio final de sinterização, etapa na qual é favorecido o crescimento de grão. A análise com dilatometria óptica foi realizada após o estudo de sinterização experimental e foi especialmente útil para confrontar os dados obtidos, sendo completamente similares.

Tabela 10. Valores de temperatura, indicando diferentes estágios durante o processo de sinterização.

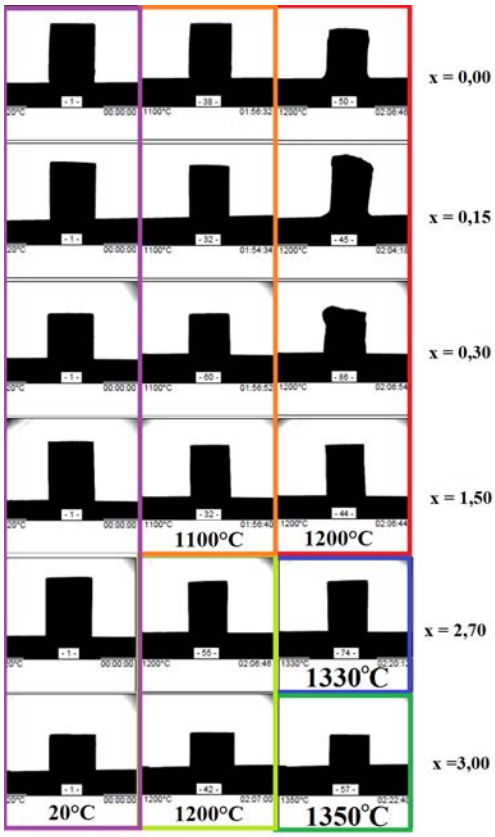
	Temperatura (°C)	
$CaSr_xCu_{3-x}Ti_4O_{12}$	**P_1**	**P_2**
x = 0,00	888	1158
x = 0,15	888	1139
x = 0,30	888	1129
x = 1,50	842	1136
x = 2,70	842	1270
x = 3,00	952	1348

Fonte: elaborada pelo autor.

A Figura 42 apresenta os perfis de todas as amostras durante o ensaio de dilatometria óptica para diferentes temperaturas. Para todas as amostras é apresentada a imagem do perfil apresentado à temperatura de 20°C, estado inicial no estudo dilatométrico. Na coluna central da Figura 42 são apresentados os perfis das amostras com x = 0,00; 0,15; 0,30 e 1,50 a 1100°C, este perfil é importante já que esta temperatura foi à temperatura definida como apropriada para a sinterização destas amostras no estudo realizado. Entretanto, para as amostras com x = 2,70 e 3,00 são apresentados os perfis a 1200°C de temperatura, este foi determinada como temperatura de sinterização para a amostra com x = 2,70.

Finalmente, na coluna direita são apresentadas para as amostras x = 0,00; 0,15; 0,30 e 1,50 os perfis das amostras a 1200°C, temperatura para a qual estas amostras apresentaram fusão no estudo realizado. Para a amostra com x = 2,70 é apresentado o perfil a 1330°C e para a amostra com x = 3,00 o perfil a 1350°C, temperatura de sinterização para esta amostra.

Figura 42. Mudança dos perfis das cerâmicas na forma de *bulk* à base de $CaSr_xCu_{3-x}Ti_4O_{12}$ durante o estudo de dilatometria óptica.



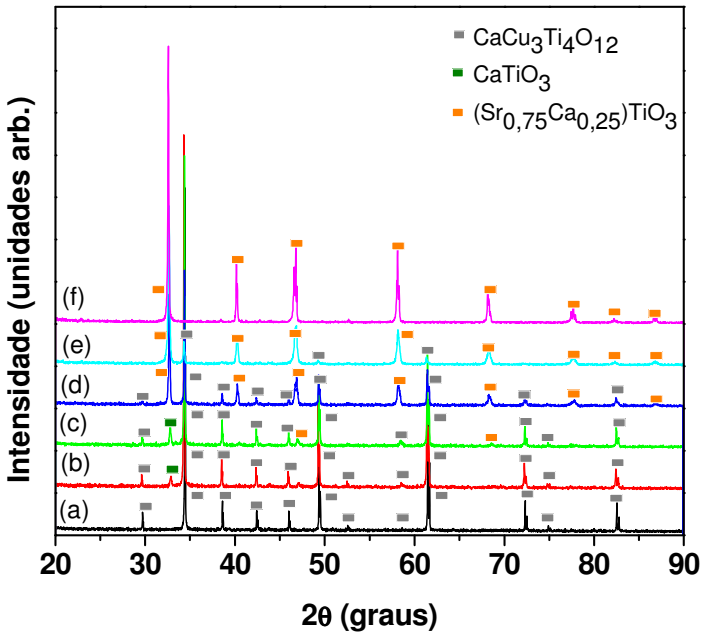
Fonte: elaborada pelo autor.

5.3.5. Difratometria de raios X

A determinação das fases presentes em cada uma das amostras foi realizada mediante difratometria de raios X, onde foram obtidos os difratogramas apresentados na Figura 43. Pode-se observar que para a amostra com x = 0,00 o difratograma apresenta os picos característicos da fase $CaCu_3Ti_4O_{12}$ (CCTO). A amostra com x = 0,15 apresenta a mistura das fases de CCTO e de

$CaTiO_3$ (CTO) isto devido possivelmente à deficiência de Cu^{+2}. Na amostra com x = 0,30 foi determinada a presença das fases CCTO, CTO e a fase $Sr_{0,75}Ca_{0,25}TiO_3$ (SCTO). As amostras com x = 1,50 e x = 2,70 apresentam a mistura das fases CCTO e SCTO unicamente, e finalmente a amostra com x = 3,00 apresenta a fase pura de SCTO.

Figura 43. Difratogramas de raios X das amostras com composição $CaSr_xCu_{3-x}Ti_4O_{12}$ na forma de *bulk* onde (a) x = 0,00; (b) x = 0,15; (c) x = 0,30; (d) x = 1,5; (e) x = 2,7 e (f) x = 3,0.



Fonte: elaborada pelo autor.

A indexação dos picos foi realizada com ajuda o *software Search-Match* com as cartas 75-2188 para a fase de CCTO, 81-561 para a fase CTO e 89-8032 para a fase SCTO. De acordo com as cartas as fases CTO e SCTO apresentam uma simetria ortorrômbica. Entretanto a fase CCTO apresenta simetria cúbica com parâmetro de rede de 7,391 Angstroms. A mistura das

fases CCTO/CTO tem sido estudada previamente na literatura para aplicações varistoras [69], mas a fase de SCTO não tem estudos de propriedade elétrica ou varistora.

Dos dados da difratometria é possível indicar que as amostras na forma de *bulk* apresentam as mesmas fases dos pós-cerâmicos quando estes são calcinados a temperaturas de 950°C (para x = 0,00; 0,15 e 0,30) e 1050°C (para x = 1,50; 2,70; 3,00), esta informação é apresentada na Tabela 11.

Tabela 11. Fases presentes nas cerâmicas na forma de *bulk* a base de $CaSr_xCu_{3-x}Ti_4O_{12}$.

Amostra	**$CaCu_3Ti_4O_{12}$**	**$CaTiO_3$**	**$(Sr_{0,75}Ca_{0,25})TiO_3$**
x = 0,00	X		
x = 0,15	X	X	
x = 0,30	X	X	X
x = 1,50	X		X
x = 2,70	X		X
x = 3,00			X

Fonte: elaborada pelo autor.

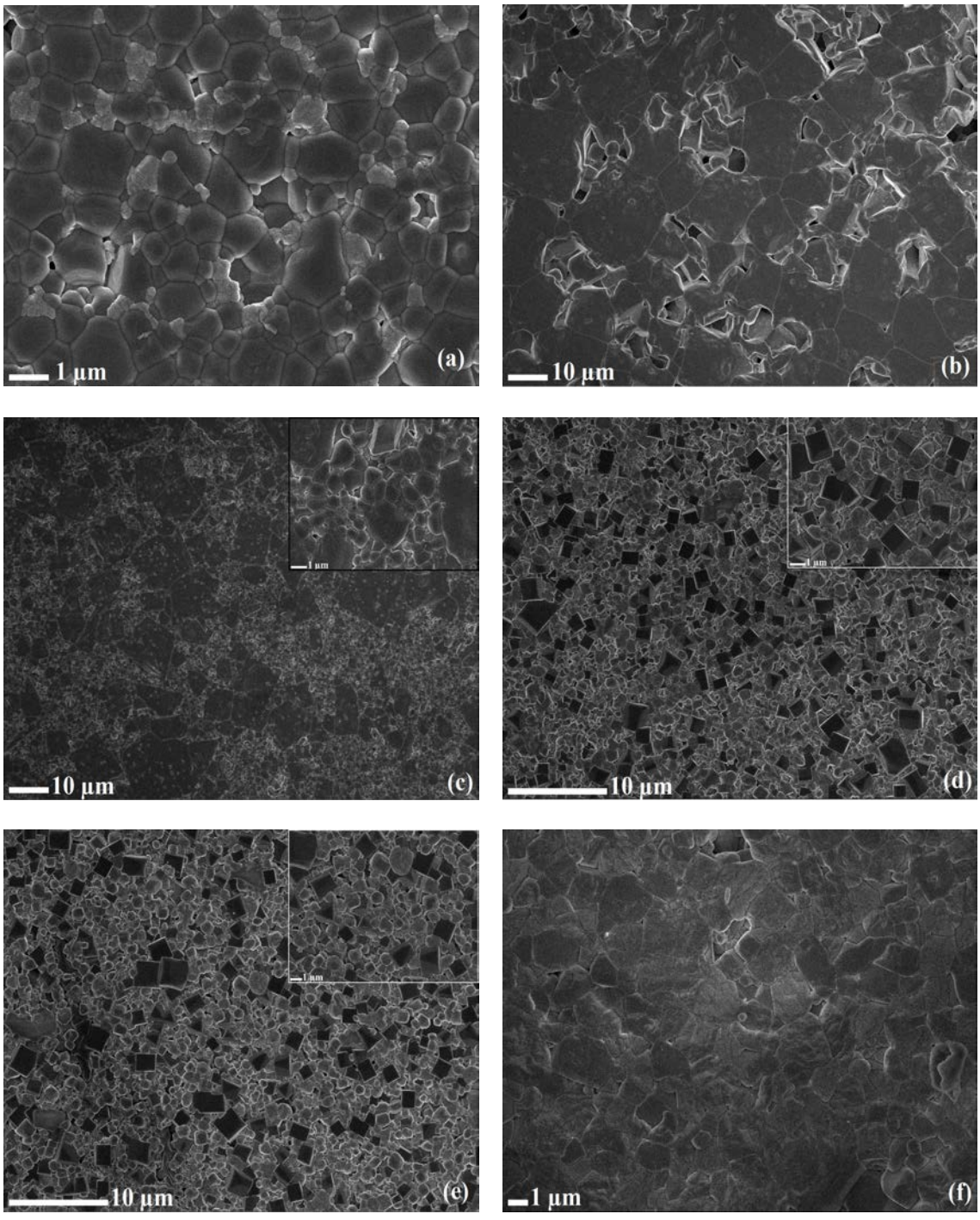
5.3.6. Microscopia eletrônica de varredura e EDS

Na Figura 44 se apresentam as micrografias obtidas com MEV no modo elétrons secundários para as diferentes amostras. Pode-se observar que os grãos têm geometria circular com algumas bordas retangulares, típicos da fase CCTO. O tamanho médio de grão das amostras que foi obtido pelo método dos interceptos, embora algumas das amostras apresentam mistura de fases, os dados de tamanho médio de grão foram determinados para cada amostra sem diferenciar entre grãos das diferentes fases. Para a amostra com x = 0,00 tem um valor de 1,08 μm e para a amostra com x = 0,15 foi obtido um valor de 13,01 μm. Esta amostra apresenta duas fases, de acordo com os dados de DRX, a fase CCTO e a fase CTO.

A amostra com x = 0,30 apresenta uma distribuição bimodal com dois tamanhos médio de grão 1,13 μm e 10,60 μm. Nas micrografias podem ser observados grãos maiores rodeados por grãos de tamanho muito menor. Não é possível indicar que a fase apresenta tamanho médio menor ou maior.

Na micrografia da amostra com x = 1,50 pode-se observar que a morfologia dos pós tem uma variação, apresentando dois tipos de grãos; uns de morfologia esférica e outros com uma morfologia cúbica. Estes grãos apresentam tamanho médio de 1,24 μm. É importante indicar que as amostras anteriormente descritas foram sinterizadas numa temperatura de 1100°C, entretanto, a amostra com x = 2,70 foi sinterizada numa temperatura de 1200°C. Esta amostra apresenta também dois tipos de morfologia nos grãos com um tamanho médio de grão de 1,29 μm.

Figura 44. Micrografias realizadas com FEG das amostras na forma de *bulk,* onde (a) x = 0,00; (b) x = 0,15; (c) x = 0,30; (d) x = 1,50; (e) x = 2,70 e (f) x = 3,00.



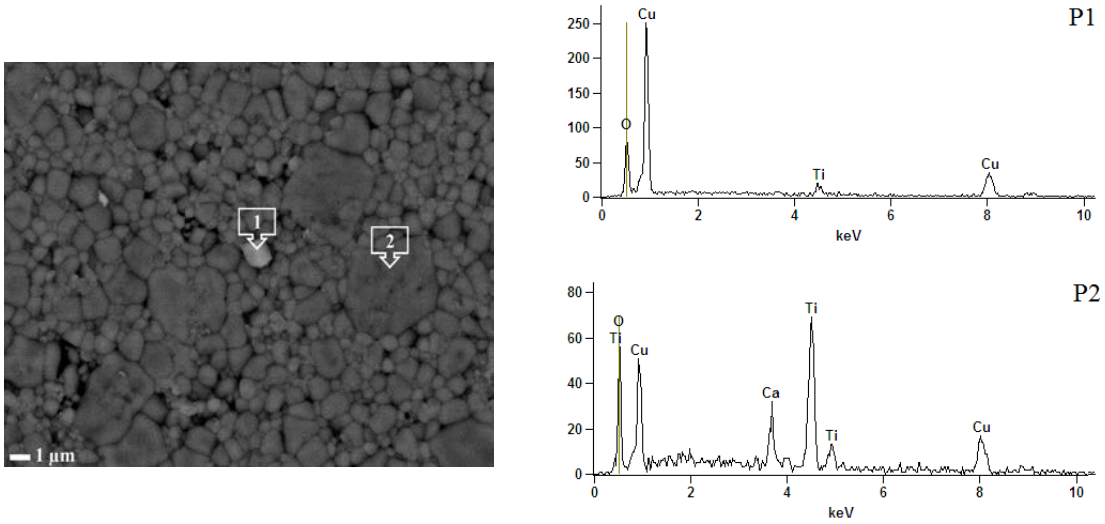
Fonte: elaborada pelo autor.

Finalmente a amostra com x = 3,00; sinterizada numa temperatura de 1350°C apresenta, principalmente, grãos com uma morfologia de tipo esférica, mas é possível indicar a presença de grãos com morfologia cúbica. A amostra apresentou um tamanho médio de grão de 1,70 μm, sem fazer distinção entre as morfologias presentes.

Foram realizadas nas amostras na forma de *bulk*, micrografias utilizando a técnica de elétrons retroespalhados. Esta análise é importante para a determinação qualitativa de diferentes fases presentes na amostra. Além disso, foram realizadas medidas com EDS em pontos de interesse, determinando os elementos presentes.

Na Figura 45 é apresentada a micrografia de elétrons retroespalhados da amostra com x = 0,00 e os espectros de EDS obtidos em pontos específicos. Pode-se observar na micrografia a possível presença de duas fases diferentes na amostra. O primeiro ponto onde foi realizado o EDS (P1) indica uma alta concentração de átomos de cobre e oxigênio. Entretanto, o ponto P2 apresenta todos os elementos presentes na fase CCTO. Isto indica a existência de precipitados de CuO mas em quantidades muito pequenas não detectadas com a técnica de difratometria de raios X.

Figura 45. Micrografia com elétrons retroespalhados e análise pontual com EDS na amostra com x = 0,00.

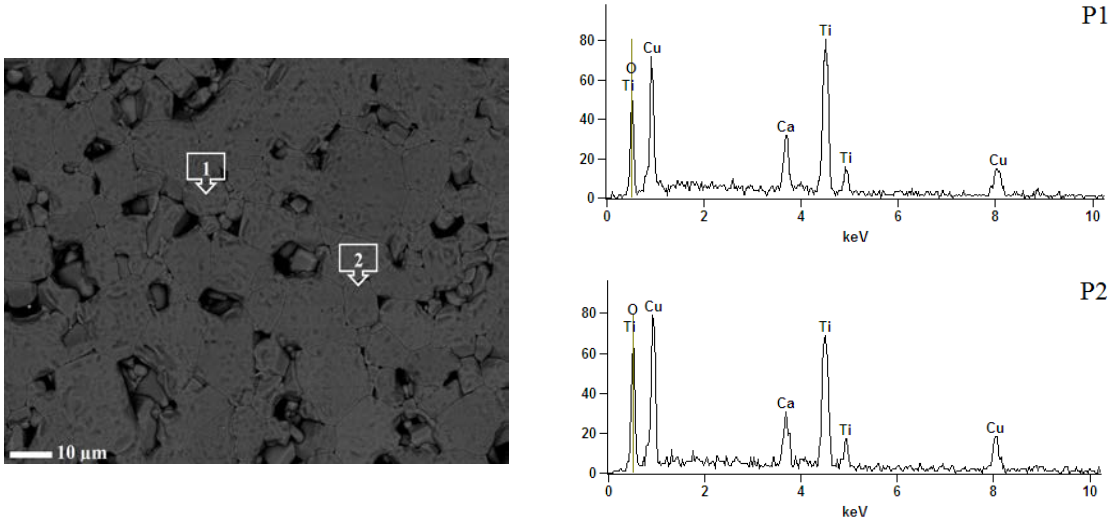


Fonte: elaborada pelo autor.

A Figura 46 mostra a micrografia realizada na amostra com x = 0,15. Pode-se observar que não apresenta uma diferença significativa de intensidade na micrografia que indique a presença da fase secundária de CTO, determinada pela técnica de difratometria de raios X. Os EDS pontuais realizados em diferentes grãos da amostra apresentam os elementos da fase CCTO e, embora esta amostra já apresente teor de Sr^{2+}, o EDS não consegue mostrar sua presença na amostra.

As duas análises realizadas na amostra com x = 0,15 foram realizados em grãos como características morfológicas semelhantes, portanto, como foi obtido dos espectros de EDS, estes grãos são da mesma fase.

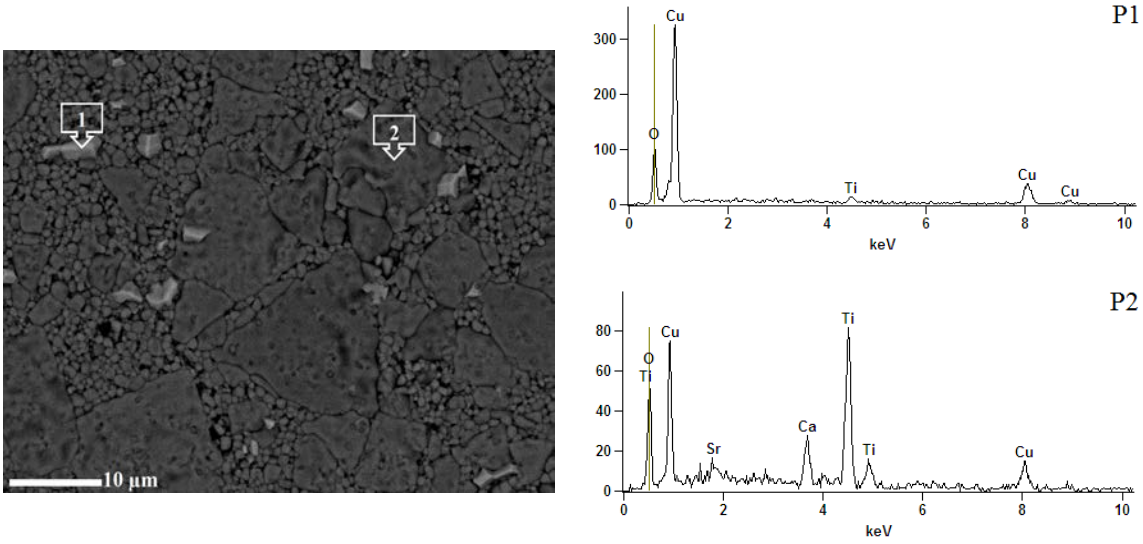
Figura 46. Micrografia com elétrons retroespalhados e análise pontual com EDS na amostra com x = 0,15.



Fonte: elaborada pelo autor.

A micrografia da amostra com x = 0,30 na Figura 47 apresenta novamente dois tipos de contraste, indicando a presença de duas fases diferentes. Como foi determinado com o EDS, apresenta alguns pequenos grãos de CuO rodeados por grãos de CCTO. Além disso, é importante indicar que nesta amostra já é possível determinar a presença de Sr^{2+}. Como foi observado nas micrografias obtidas com elétrons secundários, esta amostra apresenta uma distribuição bimodal de tamanho médio de grão, mas entre os grãos de diferente tamanho não é perceptível alguma diferença de composição de acordo com a técnica EDS.

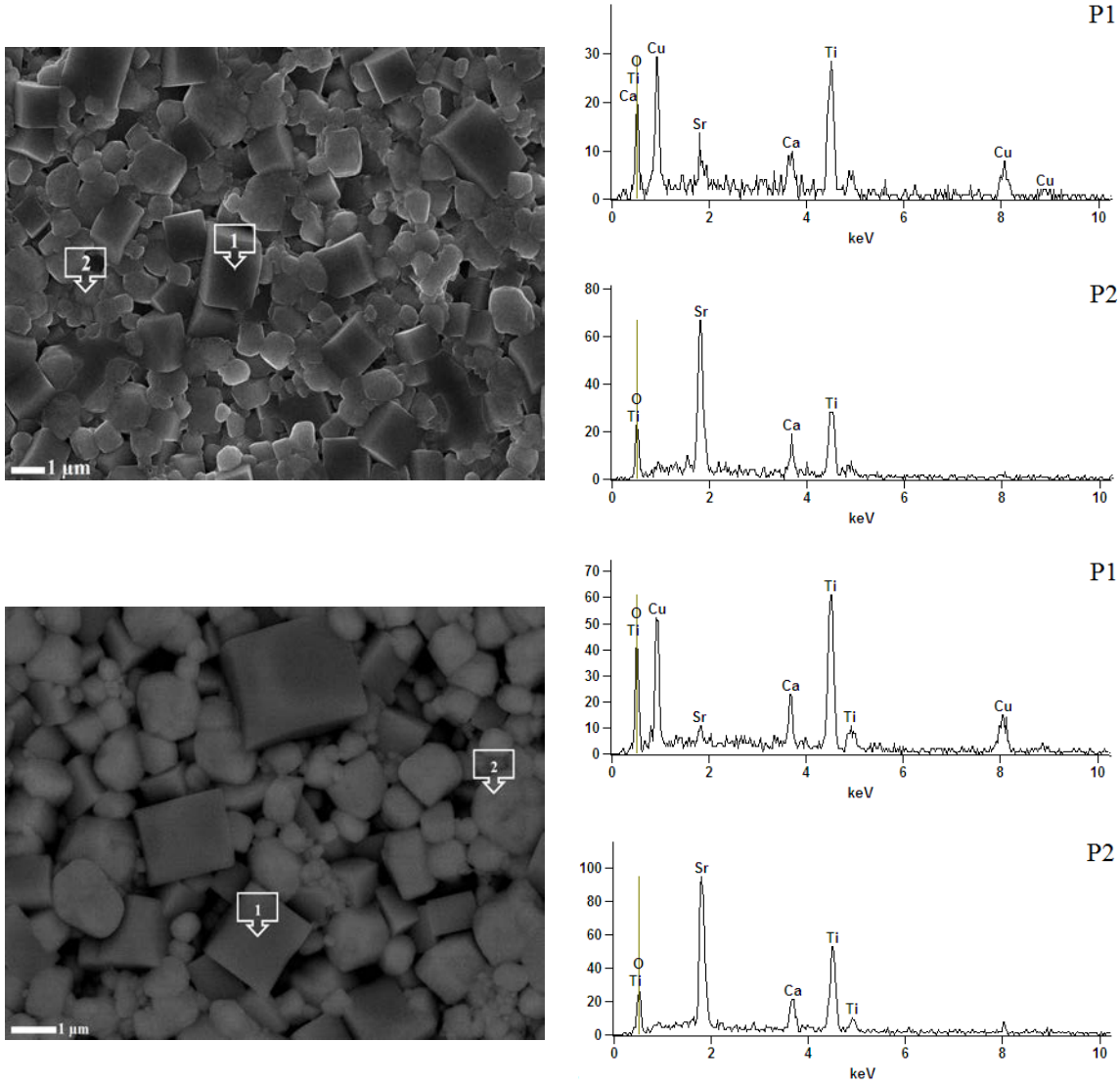
Figura 47. Micrografia com elétrons retroespalhados e análise pontual com EDS na amostra com x = 0,30.



Fonte: elaborada pelo autor.

As amostras com x = 1,50 e x = 2,70 apresentam uma variação importante na morfologia em relação às amostras com menor teor de Sr^{2+}. Estas apresentam uma mistura de grãos com morfologia esférica e grãos com morfologia cúbica. A Figura 48 mostra a micrografia com elétrons retroespalhados, onde é possível determinar uma diferença de contraste entre ambos os tipos de grãos, na parte superior à amostra com x = 1,50 e na parte inferior a amostra com x = 2,70. O EDS indica que os grãos de morfologia cúbica apresentam os elementos da fase CCTO além de Sr^{2+}, entretanto, os grãos esféricos são formados pelos elementos da fase SCTO sem presença de Cu^{2+}.

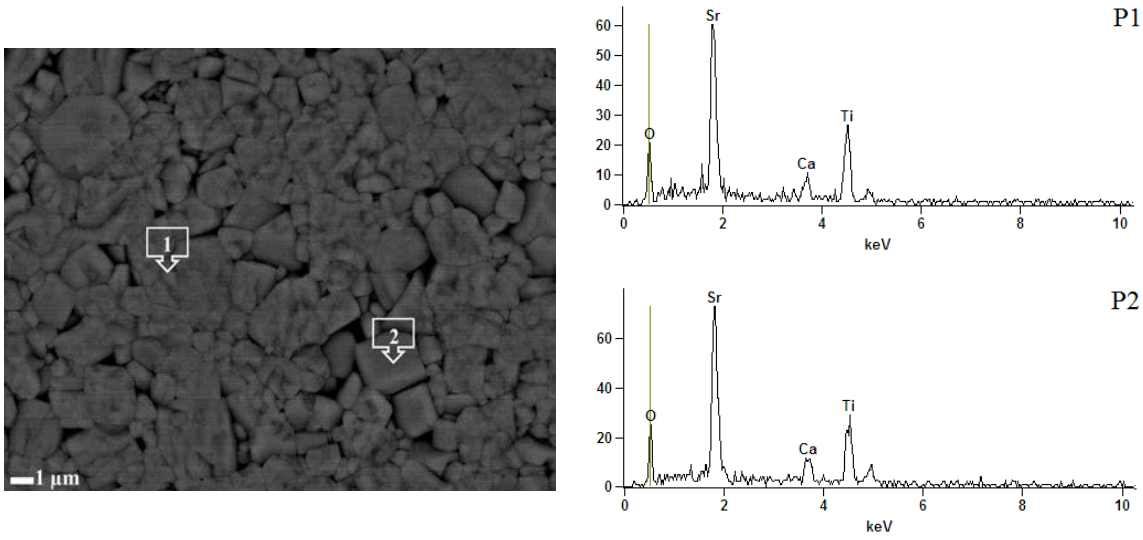
Figura 48. Micrografia com elétrons retroespalhados e análise pontual com EDS nas amostras com x = 1,50 (superior) e x = 2,70 (inferior).



Fonte: elaborada pelo autor.

A Figura 49 apresenta a micrografia obtida com elétrons retroespalhados da amostra com x = 3,00. Como pode ser observado, não existe uma diferença de contraste, indicando a presença de uma fase única. Com base nos resultados do EDS, diferentes grãos dentro da amostra apresentaram unicamente elementos da fase SCTO, sem presença de Cu^{2+} ou de impurezas.

Figura 49. Micrografia com elétrons retroespalhados e análise pontual com EDS na amostra com x = 3,00.

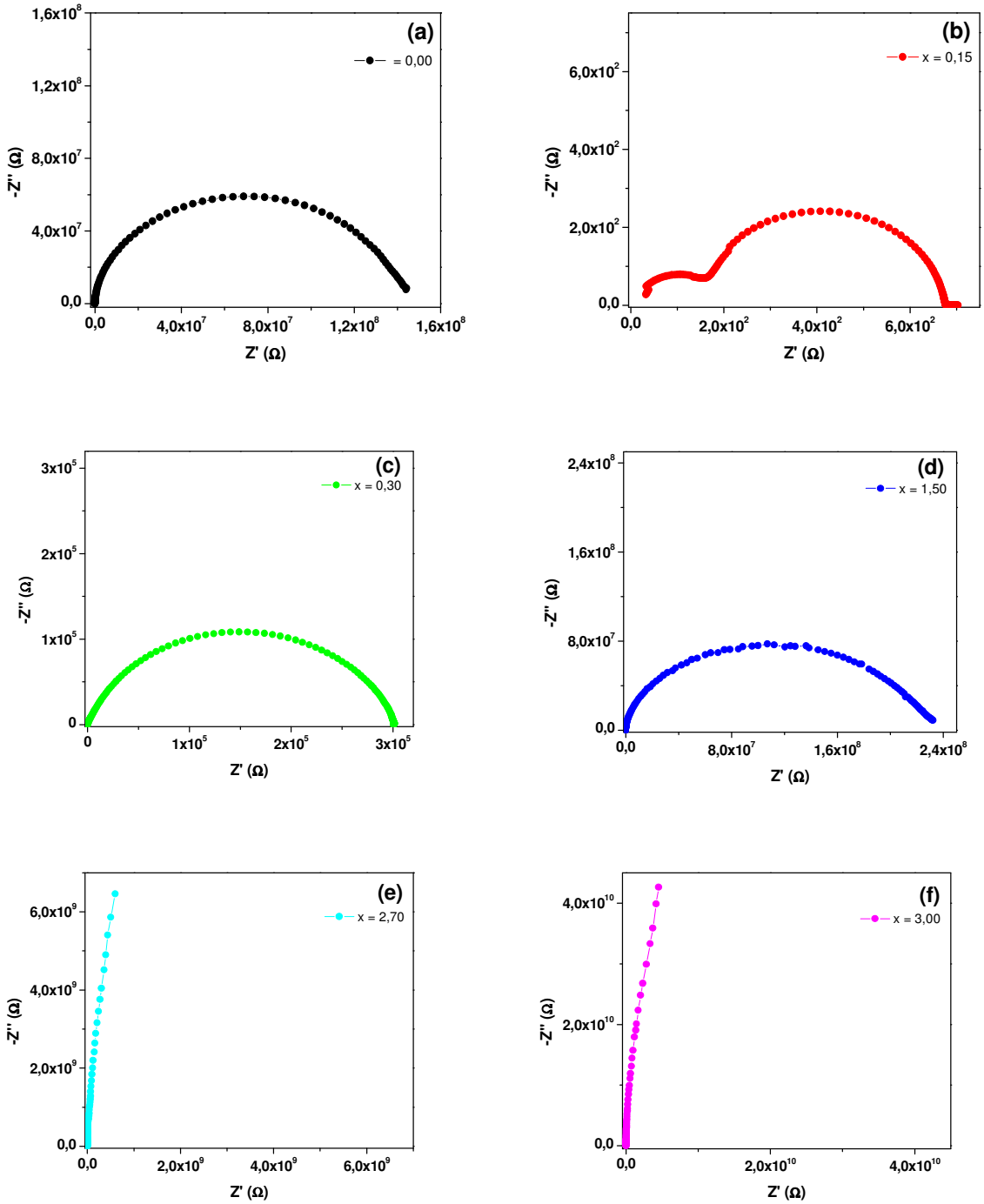


Fonte: elaborada pelo autor.

5.3.7. Espectroscopia de impedância e caracterização dielétrica

A Figura 50 (a) apresenta o gráfico de Nyquist para a mostra com x = 0,00. Este gráfico deveria apresentar a formação de diferentes semi-círculos devido à contribuição do *bulk*,dos contornos de grão e do eletrodo. Entretanto, só apresenta um único arco correspondente à resistência do contorno de grão. Isto pode ser devido ao intervalo de freqüências utilizado no estudo, já que a máxima frequência utilizada foi de 1MHz, freqüência baixa para a obtenção do semicírculo correspondente a contribuição do *bulk* [89]. A Figura 50 (b) apresenta o gráfico de Nyquist para a amostra com x = 0,15, esta indica a presença de dois semi-círculos, o semi-círculo menor devido a impedância do *bulk* e o semi-círculo maior devido ao contorno de grão. O arco menor aparece a maiores freqüências apresentando superposição com o arco maior, isto dificulta a obtenção da resistência do *bulk* e dos eletrodos.

Figura 50. Gráfico de Nyquist das cerâmicas na forma de *bulk* à base de $CaSr_xCu_{3-x}Ti_4O_{12}$ onde(a) x = 0,00; (b) x = 0,15; (c) x = 0,30; (d) x = 1,50; (e) x = 2,70 e (f) x = 3,00.

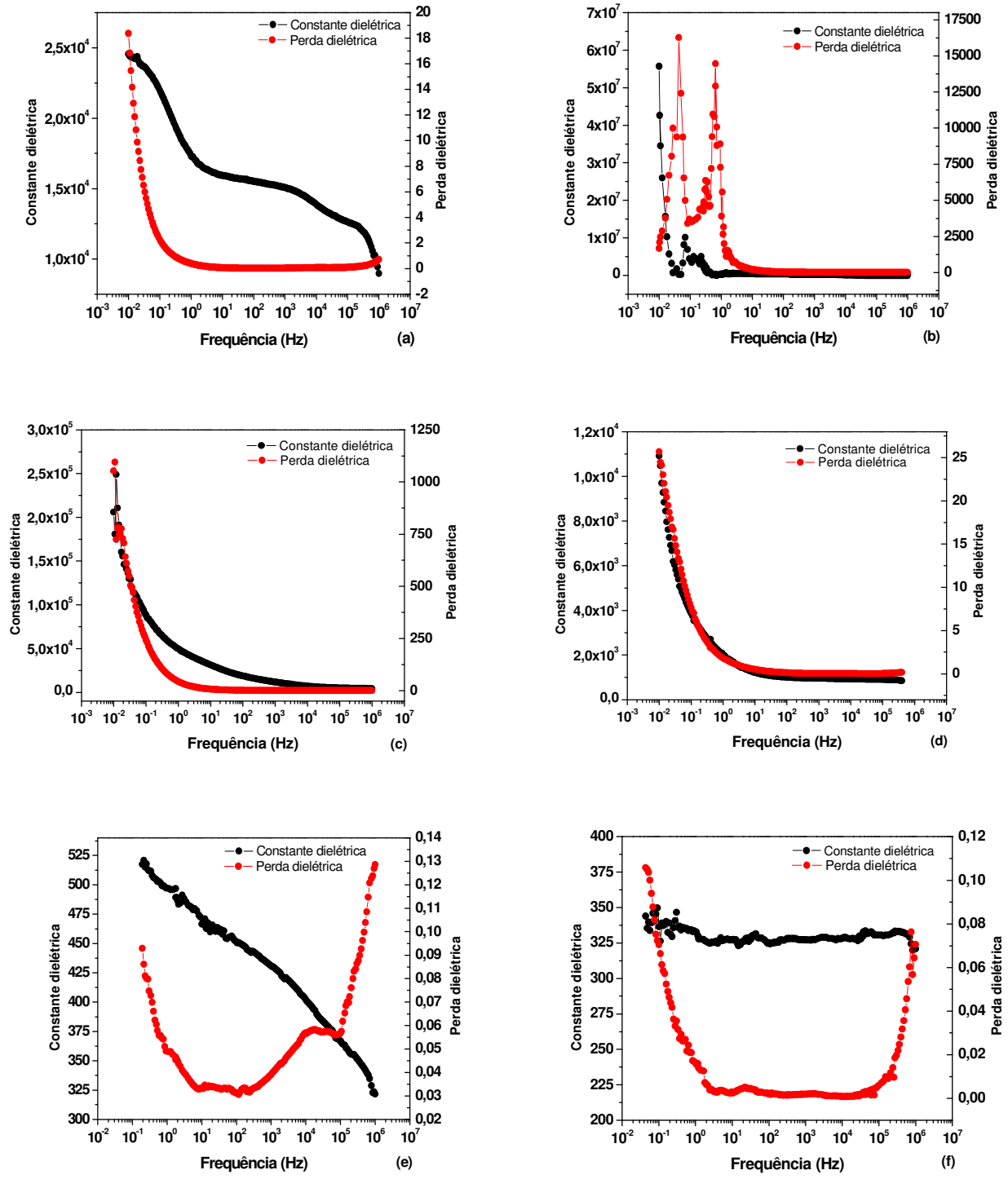


Fonte: elaborada pelo autor.

As Figuras 50 (c) e (d) mostram os gráficos de Nyquist para as amostras com x = 0,30 e x = 1,50; sendo verificado um único arco gerado pela impedância do contorno de grão, suficientemente grande para conter o semicírculo gerado pela impedância do *bulk*. Quando isto ocorre, o arco menor pode ser completamente contido no arco maior. As Figuras 50 (e) e (f) apresentam os gráficos de Nyquist para as amostras com x = 2,70 e x = 3,00. Estas não apresentam arcos visíveis, devido à alta impedância das amostras, indicando a necessidade de realizar o estudo de espectroscopia de impedância com uma temperatura maior para aumentar a densidade de portadores de carga, variando assim os valores de resistência.

A Figura 51 apresenta os gráficos das constantes dielétricas e das perdas dielétricas para cada uma das amostras. Pode-se observar que com a substituição de Cu^{2+} pelo Sr^{2+} a constante dielétrica sofre uma diminuição considerável, principalmente para as amostras com x = 2,70 e x = 3,00 ((e) e (f), respectivamente). As amostras com x = 0,15 e x = 0,30 apresentam a maior constante dielétrica para valores baixos de frequência, mas apresentam uma diminuição considerável com o aumento da freqüência. A amostra com x = 1,50 apresenta comportamento similar à amostra com x = 0,30, mas com valores máximos de constante dielétrica inferiores a fase pura de CCTO (amostra com x= 0,00).

Figura 51. Constante e perda dielétricas de cerâmicas na forma de *bulk* à base de $CaSr_xCu_{3-x}Ti_4O_{12}$, onde(a) x = 0,00; (b) x = 0,15; (c) x = 0,30; (d) x = 1,50;(e) x = 2,70 e (f) x = 3,00.



Fonte: elaborada pelo autor.

As amostras com x = 2,70 e x = 3,00 apresentam valores baixos de constante dielétrica, indicando que a fase SCTO não permite o rearranjo de cargas nos contornos de grãos, que geram as barreiras de potencial responsáveis pela propriedade dielétrica. Na Tabela 12 são apresentados valores da constante dielétrica que apresentam cada uma das amostras para três diferentes valores de frequência.

Tabela 12. Valores de constante dielétrica das amostras para três valores de frequência.

Constante dielétrica			
Amostra	**1 Hz**	**10 kHz**	**1 MHz**
x = 0,00	$1{,}73\times10^{4}$	$1{,}39\times10^{4}$	$8{,}97\times10^{3}$
x = 0,15	$3{,}95\times10^{5}$	$1{,}55\times10^{5}$	$8{,}66\times10^{3}$
x = 0,30	$4{,}97\times10^{4}$	$7{,}07\times10^{3}$	$4{,}12\times10^{3}$
x = 1,50	$2{,}02\times10^{3}$	$9{,}28\times10^{2}$	$8{,}53\times10^{2}$
x = 2,70	$4{,}97\times10^{2}$	$4{,}02\times10^{2}$	$3{,}22\times10^{2}$
x = 3,00	$3{,}33\times10^{2}$	$3{,}28\times10^{2}$	$3{,}21\times10^{2}$

Fonte: elaborada pelo autor.

Dos valores de constante dielétrica apresentados na Tabela 12 pode-se indicar que as amostras com maior teor de Sr^{2+} apresentam uma diminuição considerável da constante, como foi indicado previamente. É importante salientar que estas amostras apresentam um tamanho médio de grão menor, em relação com as amostra de baixo teor de Sr^{2+}. O tamanho médio de grão tem

relevância no modelo IBLC já que tem relação direta com a quantidade de contornos de grão (barreiras de potencial) que pode apresentar a amostra na forma de pastilha. Se duas amostras têm o mesmo comprimento, a amostra que apresenta um tamanho médio de grão menor apresentará mais contornos de grão, teoricamente incrementando a constante dielétrica da amostra.

Quando os valores de constante dielétrica determinados são comparados com os tamanhos de grão obtidos para as amostras, é possível indicar que as amostras com maior quantidade de contornos de grão são o com maior teor de Sr^{2+}. Porém, estas apresentaram os menores valores de constante dielétrica. Isto tem relação com os dados de capacitância de contorno de grão que apresentam estas amostras O valor desta capacitância está relacionado com a altura da barreira de potencial localizada nos contornos de grão, um menor valor de capacitância indica uma menor altura da barreira [65, 88].

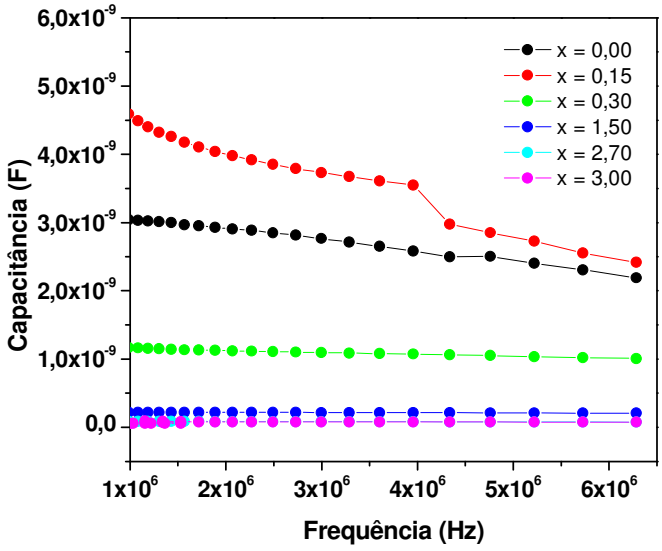
A Figura 51 também apresenta os gráficos de perda dielétrica para cada uma das amostras. Pode-se observar que as amostras com x = 0,00; x = 0,30 e x = 1,50 apresentam valores de perda elevados para baixas frequências, mas com o aumento da frequência a perda dielétrica diminui. Isto é importante para as aplicações deste tipo de material como dielétrico. A amostra com x = 0,15 apresenta um comportamento que se pode atribuir a diferentes processos de relaxação, isto devido às impedâncias dos grãos e dos contornos de grão. As amostras com x = 2,70 e x = 3,00 apresentam baixos valores de perda dielétrica, mas estes valores não são representativos devido à baixa constante dielétrica.

A Figura 52 apresenta o gráfico de capacitância total em função da freqüência. Quando a freqüência do sinal é elevada esta corresponde ao domínio da capacitância da amostra, especificamente a capacitância dos contornos de grãos, assim:

$$C_p|_{\omega \to \infty} = C_{gb} \tag{18}$$

Pode-se observar que com o aumento do teor de Sr^{+2} a capacitância dos contornos de grão diminui. Os valores de C_{gb} para cada uma das estequiometrias estudadas são apresentados na Tabela 13. A diminuição do valor de C_{gb} está relacionado com uma diminuição da altura da barreira do tipo Schottky [65, 88], possivelmente devido à aniquilação de vacâncias de oxigênio nos contornos de grão.

Figura 52. Capacitância total em função da frequência, das amostras na forma de *bulk* a base de $CaSr_xCu_{3-x}Ti_4O_{12}$ com $(0{,}00 \leq x \leq 3{,}00)$.



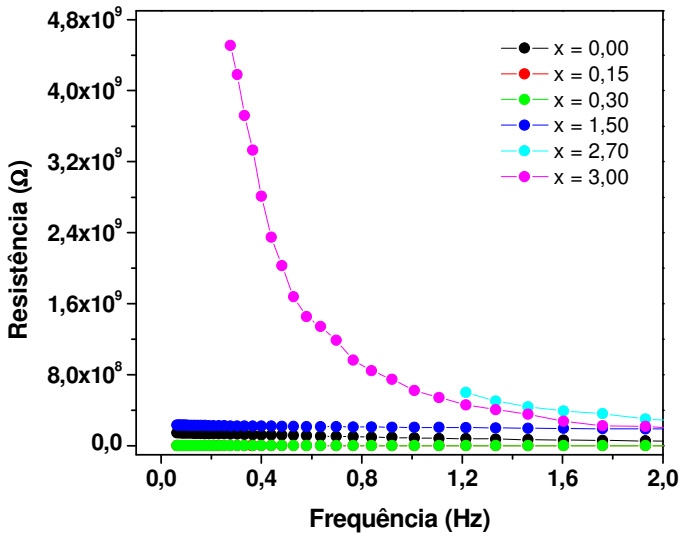
Fonte: elaborada pelo autor.

Na Figura 50 são apresentados os gráficos de resistência total em função da frequência. De acordo com a literatura [96] no limite de baixas frequências a região é dominada pela resistência dos contornos de grão, desta forma:

$$R_{p|_{\omega \to 0}} = R_{gb} \tag{21}$$

Um valor elevado de R_{gb} indica uma captação de oxigênios da atmosfera nos contornos de grão, aniquilando as vacâncias. Isto ocorre principalmente para as amostras com x = 2,70 e x = 3,00 que não apresentam barreiras capacitivas nos contornos de grão, degradando a propriedade dielétrica. Os valores de resistência dos contornos de grão para cada uma das amostras são apresentados na Tabela 13.

Figura 53. Resistência total em função da frequência das amostras na forma de *bulk* a base de $CaSr_xCu_{3-x}Ti_4O_{12}$ com ($0,00 \leq x \leq 3,00$).



Fonte: elaborada pelo autor.

Da Tabela 13 pode-se notar que a amostra com x = 0,15 é a única que apresenta um incremento na capacitância do contorno de grão em relação à amostra x = 0,00, com fase pura CCTO. As outras amostras apresentam uma diminuição considerável desta capacitância mudando

até em duas ordens de grandeza. Isto está diretamente relacionado com a altura da barreira de potencial localizada nos contornos de grão.

Tabela 13. Dados experimentais da capacitância e a resistência do contorno de grão.

	$CaSr_xCu_{3-x}Ti_4O_{12}$					
	x = 0,00	**x = 0,15**	**x = 0,30**	**x = 1,50**	**x = 2,70**	**x = 3,00**
C_{gb} (F)	$2,2x10^{-9}$	$2,4x10^{-9}$	$1,0x10^{-9}$	$2,1x10^{-10}$	$9,6x10^{-11}$	$8,1x10^{-11}$
R_{gb} (Ω)	$1,4x10^{8}$	$9,0x10^{4}$	$9,0x10^{4}$	$2,2x10^{8}$	$6,0x10^{8}$	$4,5x10^{9}$

Fonte: elaborada pelo autor.

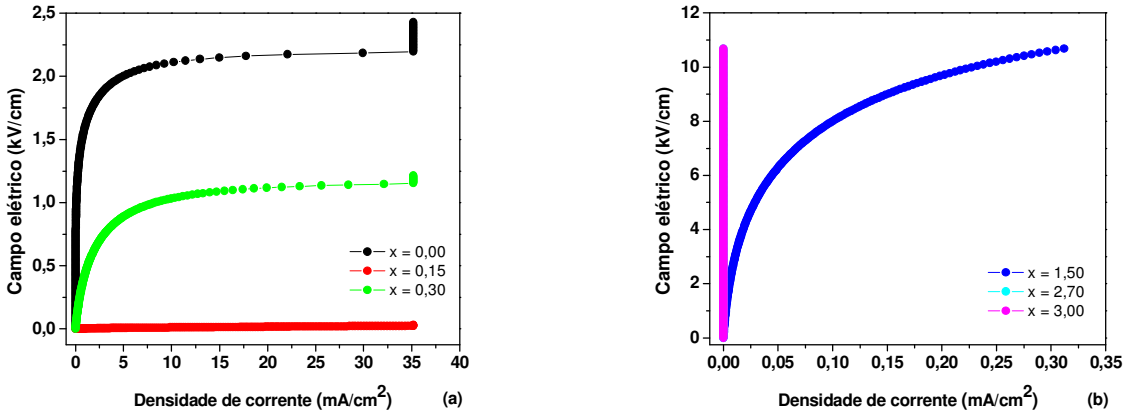
Em relação à resistência dos contornos de grão, os valores não seguem uma tendência. As amostras com x = 0,15 e x = 0,30 apresentam valores de resistência menores que a amostra de x = 0,00. Com o incremento do teor de Sr^{+2} este valor aumenta novamente para as amostras com x = 1,50; x = 2,70 e x = 3,00. Isto indica que as amostras com maior teor de Sr^{2+}, além de apresentarem um detrimento da propriedade dielétrica, são mais resistivas.

5.3.8. Comportamento não ôhmico

A Figura 54 apresenta a resposta de densidade de corrente quando nas amostras é aplicado um campo elétrico. Os gráficos da Figura 54(a) correspondem às amostras com menor teor de Sr^{2+} (x = 0,00; x = 0,15 e x = 0,30). Estas apresentam comportamento não ôhmico já que sofrem um aumento considerável da densidade de corrente quando atingem um valor

determinado de campo elétrico (campo elétrico de ruptura). A Figura 54(b) apresenta o comportamento, com a aplicação de um campo elétrico, das amostras com maior teor de Sr^{2+}. No caso as amostras com x = 2,70 e com x = 3,00 apresentam um comportamento inteiramente ôhmico, sendo que na Figura as duas estão superpostas. A caracterização desta propriedade é determinada mediante os parâmetros que são apresentados na Tabela 14.

Figura 54. Gráficos de densidade de corrente *vs* campo elétrico de cerâmicas na forma de *bulk* a base de $CaSr_xCu_{3-x}Ti_4O_{12}$, onde x = 0,00; x = 0,15 e x = 0,30 na (a) e x = 1,50; x = 2,70 e x = 3,00 no (b).



Fonte: elaborada pelo autor.

O valor do campo elétrico de ruptura determina as diferentes aplicações para os varistores, seja para redes elétricas quando a tensão é elevada ou para circuitos eletrônicos quando é baixa. Com a substituição do Cu^{2+} pelo Sr^{2+} o valor de tensão de ruptura diminui. A amostra com x = 0,00 apresenta uma tensão de ruptura de 2108,9 V/cm. Entretanto a amostra com x = 0,15 apresenta 10,1 V/cm e, finalmente a amostra com x = 0,30 apresenta um valor de tensão de 1062,8 V/cm.

O parâmetro de não linearidade (α) também é diminuído com a introdução do Sr^{2+} nas amostras. Finalmente a corrente de fuga, o último parâmetro característico, aumenta consideravelmente com o aumento do teor de Sr^{2+}. Este parâmetro é o mais importante para a aplicação do material na indústria, e os valores atingidos neste trabalho não são valores que possam ser considerados benéficos para aplicações industriais, onde são procurados valores de não linearidade elevados e valores pequenos de corrente de fuga.

Tabela 14. Parâmetros característicos do comportamento não ôhmico.

Amostra	**α**	**E_{rup} (V/cm)**	**I_{fuga} (μA)**
x = 0,00	8,3	2108,9	91,2
x = 0,15	1,6	10,1	213,0
x = 0,30	2,7	1062,8	199,5
x = 1,50	---	---	---
x = 2,70	---	---	---
x = 3,00	---	---	---

--- apresentam comportamento ôhmico.

Fonte: elaborada pelo autor.

Para a amostra com x = 1,50 pode-se notar um pequeno comportamento não ôhmico, mas com um valor de tensão de ruptura muito elevado, e com os dados obtidos não é possível a determinação dos parâmetros característicos dos varistores. As amostras com x = 2,70 e x = 3,00 apresentam comportamento ôhmico, com um valor de resistência elevado. Isto é devido à

possível desaparição das barreiras de potencial localizadas nos contornos de grão. A fase SCTO, determinada pela técnica de difração de raios X para estas amostras, é uma fase que não permite a geração das vacâncias de oxigênio, influenciando negativamente as propriedades não ôhmicas.

É importante salientar que os dados obtidos para todas as amostras têm concordância com os valores de capacitância do contorno de grão, indicados previamente. Estes dados indicaram a diminuição da altura da barreira de potencial, que é a origem da propriedade não ôhmica das amostras.

5.3.9. Espectrometria temporal de aniquilação de pósitrons (PALS)

A análise dos espectros PALS para todas as amostras foi realizada em dois passos. No primeiro, foi realizado um estudo com os parâmetros livres, sem parâmetros fixos. Isto revelou a presença de uma segunda componente temporal positrônica com um valor quase constante de τ_2 = 254±3 ps. Após este estudo, e como é usual nas análises positrônicas, foi realizada uma segunda análise com um valor de τ_2 fixo. Na Tabela 15 é apresentado um resumo dos principais dados obtidos com esta técnica. Em todas as amostras a segunda componente temporal positrônica τ_2 pode ser associada com a aniquilação de pósitrons em defeito de tipo vacância,embora não é possível a determinação do tipo de vacância, podes-se indicar que todas as amostras apresentam o mesmo tipo. Entretanto, o tempo de vida mais curto τ_1 está relacionado com a aniquilação de pósitrons no *bulk* do material.

Tabela 15. Tempos de vida característicos obtidos pelos espectros PALS das amostras.

Amostra	τ_1 **(ps)**	τ_2 **(ps)**	$\mathbf{I_2}$ **(%)**
x = 0,00	141 ± 1	254 (f)	60,0 ± 0,5
x = 0,15	127 ± 1	254 (f)	67,5 ± 0,5
x = 0,30	139 ± 1	254 (f)	59,0 ± 0,5
x = 1,50	151 ± 1	254 (f)	42,0 ± 0,5
x = 2,70	159 ± 1	254 (f)	26,5 ± 0,5
x = 3,00	162 ± 1	254 (f)	18,0 ± 0,5

(f) na tabela indica que este valor foi fixado para a realização das análises.

Fonte: elaborada pelo autor.

Da Tabela 15 pode-se observar que em todas as amostras os pósitrons indicam a presença do mesmo tipo de armadilha positrônica que, de acordo com o tempo de vida médio obtido (τ_2 é igual para todas as amostras), é do tipo vacância e está presente em todas as amostras.

O tempo de vida médio associado ao defeito detectado pelos pósitrons é um tempo menor que o relatado por Li et al.[97] para este material (fase de CCTO). Os autores apresentam uma segunda componente temporal, τ_2 = 294,5 para o CCTO, associada à aniquilação de pósitrons em clusters de vacâncias de Cu^{2+}. A diferença de tempo de vida τ_2, quando são comparadas duas amostras de CCTO, só pode ser atribuída à presença de defeitos associados, considerados de maiores dimensões quando são comparadas com vacâncias mono ou duplamente ionizadas de alguns dos elementos que compõe a fase CCTO.

Outro dado importante obtido pela técnica PALS é a intensidade associada com a segunda componente temporal, a qual indica a concentração de defeitos em cada uma das

amostras. Pode-se observa da Tabela 15 que, com o aumento do teor de Sr^{2+}, a intensidade associada diminui. Isto indica que para a fase SCTO, fase principal das amostras com maior teor de Sr^{2+}, a quantidade de vacâncias diminui consideravelmente. Este dado bate completamente com os dados obtidos das propriedades elétrica e dielétrica, especificamente com a diminuição das propriedades que apresentam as amostras com a substituição de Cu^{2+}.

6. CONCLUSÕES

A substituição gradativa do Cu^{2+} pelo Sr^{2+} em cerâmicas de $CaSr_xCu_{3-x}Ti_4O_{12}$ tornou necessário o uso de duas temperaturas de calcinação, 950°C para as amostras com baixo teor de Sr^{2+} e 1050°C para as de alto teor de Sr^{2+}. O estudo morfológico realizado com a técnica MEV mostrou que todos os pós-cerâmicos apresentam partículas relativamente esféricas, sendo que a maior temperatura de calcinação favoreceu a formação de aglomerados. Os pós-cerâmicos a base de $CaSr_xCu_{3-x}Ti_4O_{12}$ foram obtidos com sucesso, pois as equações estequiométricas teóricas, apresentam a mesma relação de átomos quando comparadas com as equações estequiométricas experimentais (obtidas a partir dos dados de EDS).

A caracterização estrutural realizada pela técnica de difração de raios X nos pós-cerâmicos, indicou a presença da fase pura de $CaCu_3Ti_4O_{12}$ para a amostra com x = 0,00, presença das fases $CaCu_3Ti_4O_{12}$, $CaTiO_3$ e $(Sr_{0,75}Ca_{0,25})TiO_3$ para composições intermediárias e, para x = 3,00; foi verificada a formação da fase única de $(Sr_{0,75}Ca_{0.,5})TiO_3$. O estudo Raman apresentou os picos característicos (446, 511 e 576 cm^{-1}) do cluster $[TiO_6]$ em todas as amostras.

O espectro de fotoluminescência indicou que para as amostras com x = 0,15 e x = 0,30 esta propriedade diminuiu, enquanto que para as amostras com maior teor de Sr^{2+} a desordem na estrutura favorece esta propriedade, evidenciado também pela geração de uma segunda banda. É importante indicar que com a calcinação de todas as amostras a 1050°C a propriedade fotoluminescente apresentada pela amostra de fase pura CCTO (x = 0,00) apresentou um incremento considerável, comparável com a fotoluminescência apresentada pela amostra com maior teor de Sr^{2+}. É claro que o incremento na temperatura de calcinação favorece a geração de defeitos pontuais na estrutura e isto favorece a propriedade.

Os espectros de absorbância indicam que o *gap* de energia apresenta um incremento de seu valor, quando começa a substituição de Sr^{2+} pelo Cu^{2+}. As amostras x = 1,50 e x = 2,70 apresentam dois *gaps* de energia e a amostra x = 3,00 apresenta o *gap* próprio da fase pura SCTO.

Com o aumento do teor de estrôncio a capacitância do contorno de grão diminui, principalmente para as amostras de x = 2,70 e x = 3,00; indicando uma diminuição da altura da barreira de potencial. A constante dielétrica apresenta um valor de $1{,}73 \times 10^4$ na amostra de x = 0,00 a baixas freqüências. Entretanto, para as amostras com x = 0,15 e x = 0,30 a constante dielétrica a baixas freqüências toma valores de $3{,}95 \times 10^5$ e $4{,}97 \times 10^4$, respectivamente. Estes são claramente superiores ao valor determinado para a fase CCTO, mas estas amostras apresentam uma diminuição considerável da constante dielétrica com o incremento da frequência. As amostras com maior teor de Sr^{2+} apresentam uma diminuição sistemática do valor da constante dielétrica.

A substituição do Cu^{2+} pelo Sr^{2+} tem um efeito pouco desejável nas propriedades não ôhmicas do material. Neste caso, para amostra com baixo teor de Sr^{2+}, os valores do parâmetro α diminuem e a corrente de fuga aumenta. Finalmente para amostras com alto teor de Sr^{2+}, a propriedade não ôhmica desaparece completamente.

A técnica de espectrometria temporal de aniquilação de pósitrons indica que em todas as amostras está presente o mesmo tipo de vacância, de acordo com a segunda componente temporal positrônica. É importante indicar que para as amostras com maior teor de Sr^{2+}, a densidade de vacâncias diminui consideravelmente em relação à amostra da fase pura CCTO. Isto está diretamente relacionado com as propriedades dielétricas e não ôhmicas do material já que

estas vacâncias são associadas à geração de barreiras de potencial nos contornos de grão e nos domínios internos do grão.

7. TRABALHOS FUTUROS

Caracterização elétrica e dielétrica da fase SCTO, cujas propriedades não têm sido exploradas na literatura.

Fabricação de sensores de gás a partir dos pós-cerâmicos preparados neste projeto e estudo detalhado da propriedade sensora das diferentes composições.

Estudo de tratamentos térmicos posteriores a sinterização em diferentes atmosferas (oxidante e redutora) e seu efeito nas propriedades elétricas e dielétricas.

Estudar a resposta magnética e a ferroelétrica das cerâmicas na forma de *bulk* em suas diferentes composições.

Referências

[1] DESCHANVRES, A.; RAVENAU, B.; TOLLEMER, F. Replacement de metal bivalent par le cuivre dans les titanates de type perowskite. **Bulletin De La Societe Chmique de France**, Paris, v. 11, p. 4077-4078, 1976.

[2] SUBRAMANIAN, M. A. et al. High dielectric constant in $ACu_{(3)}Ti_{(4)}O_{(12)}$ and $ACu_{(3)}Ti_{(3)}FeO_{(12)}$ phases. **Journal of Solid State Chemistry**, Amsterdam, v: 151, p. 323-325, 2000.

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

[4] KIM, I. D. et al. Microsphere templating as means of enhancing surface activity and gas sensitivity of $CaCu_3Ti_4O_{12}$ thin films, **Nano letters**, Washington, v. 6, p. 193-198, 2006.

[5] PARRA, R. et al. Photoluminescent $CaCu_3Ti_4O_{12}$-Based Thin Films Synthesized by a Sol-Gel Method. **Journal of the American Ceramic Society**, Westerville, v. 91, p. 4162-4164, 2008.

[6] SHEN, Y. S.; CHIOU, B. S.; HO, C. C. Effects of annealing temperature on the resistance switching behavior of CaCu3Ti4O12. **Thin solid films**, Amsterdam, v. 517, p. 1209-1213, 2008.

[7] RIBEIRO, W. C. **Estudo da correlação entre propriedades não-ôhmicas, processos de relaxação dielétrica e microestrutura de cerâmicas policristalinas do tipo $(Ca_{1/4}Cu_{3/4})TiO_3$**. 2010. 103f. Dissertação (Mestrado em Química)- Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2010.

[8] NIGRO, R. L. et al. Praseodymium based high-k dielectrics grown on Si and SiC subtrates. **Materials Science in Semiconductor Processing**, Amsterdam, v. 9, p. 1073-1078, 2006.

[9] THE OHIO STATE UNIVERSITY. **Department of Chemistry & Biochemistry**. Disponível em: <https://chemistry.osu.edu/~woodward/ch754/struct/CaCu3Ti4O12.htm>. Acesso em: 05 fev. 2015.

[10] MISHRA, S. K. et al. A combined X-ray diffraction and Raman scattering study of the phase transitions in $Sr_{1-x}Ca_xTiO_3$ (x = 0.04, 0.06, and 0.12). **Journal of Solid state chemistry**, Amsterdam,v. 178, p. 2846-2857, 2005.

[11] MISHRA, S. K. et al. Powder neutron diffraction study of the antiferroelectric phase transition in $Sr_{0.75}Ca_{0.25}TiO_3$. **Journal of Applied Physics**, College Park, v. 91, p. 4447-4452, 2002.

[12] RANJAN, R.; PNADEY, D. Antiferroelectric phase transition in $(Sr_{1-x}Ca_x)TiO_3$: II: X-ray diffraction studies. **Journal of physics: condensed matter**, Bristol, v. 13, p. 4251-4266, 2001.

[13] HOWRAD, C. J.; WITHERS, R. L.; KENNEDY, B. J. Space group and structure for the perovskita Ca0.5Sr0.5TiO3. **Journal of solid state chemistry**, Amsterdam, v. 160, p. 8-12, 2001.

[14] BEDNORZ, J. G.; MÜLLER, K. A. $Sr_{1-x}Ca_xTiO_3$: An XY quantum ferroelectris with transition to randomness. **Physical review letters**, College Park, v. 52, p. 2289-2292, 1984.

[15] RANJAN, R. et al. Evolution of crystallographic phases in $(Sr_{1-x}Ca_x)TiO_3$ with composition (x). **Journal of solid state chemistry**, Amsterdam, v. 162, p. 20-28, 2001.

[16] CHUN-YAN, Y.; RONG, Z. First-principles study of the structural, elastic, and optical properties for $Sr_{0.5}Ca_{0.5}TiO_3$. **Chinese physics B**, Bristol, v. 23, p. 1-5, 2014.

[17] THE OHIO STATE UNIVERSITY, **Department of Chemistry & Biochemistry**. Disponível em: <https://chemistry.osu.edu/~woodward/ch754/struct/SrTiO3.htm>. Acesso em: 05 fev. 2015.

[18] UNIVERSITY OF CAMBRIDGE, **Dissemination of IT for the Promotion of Materials Science**. Disponível em: <http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/dielectrics/dielectric_constant.php>. Acesso em : 5 fev. 2015.

[19] CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. Material science and engineering. In:_____. **Electrical Properties**. United States: Wiley, 2010. Cap.18, p. 719-780.

[20] LEANDER W. MATSCH. **Capacitors, magnetic circuits and transformers**. Disponível em: <http://www.vias.org/matsch_capmag/matsch_caps_magnetics_chap2_23.html> Acesso em: 16 março 2015.

[21] HE, L. X. et al. First-principles study of the structure and lattice dielectric response of $CaCu_3Ti_4O_{12}$. **Physical Review B.**, College Park, v. 65 p. 1-11, 2002.

[22] COHEN, M. H. et al. Extrinsic models for the dielectric response of $CaCu_3Ti_4O_{12}$. **Journal of Applied Physics**, College Park, v. 94, p. 3299-3306, 2004.

[23] GUILLEMET, F. S. et al. Dielectric properties of $CaCu_3Ti_4O_{12}$ based multiphased ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, Amsterdam, v. 26, p. 1245-1257, 2006.

[24] ZHAO, Y. L. et al. High dielectric constant in $CaCu_3Ti_4O_{12}$ thin film prepared by pulsed laser deposition. **Thin Solid Films**, Amsterdam, v. 445, p. 7-13, 2003.

[25] YUGUO, Y.; XUPING, W.; BING, L. The synthesis and properties of $CaCu_3Ti_4O_{12}$ thin films. **Surface and interface analysis**, Hoboken, v. 46, p. 109-112, 2014.

[26] SUBRAMANIAN, M. A.; SLEIGHT, A. W. $ACu_3Ti_4O_{12}$ and $ACu_3Ru_4O_{12}$ perovskites: high dielectric constants and valence degeneracy. **Solid State Sciences**, Amsterdam, v. 4, p. 347-351, 2002.

[27] HUANG, Y. M. et al. Giant dielectric permittivity and non-linear electrical behavior in CaCu3Ti4O12 varistors from the molten-salt synthesized powder. **Ceramics International**, Amsterdam, v. 39, p. 6063-6068, 2013.

[28] JINGCHANG, Z.; JI,A. L.; GUANG, M. Preparation, characterization and dielectric properties of $CaCu_3Ti_4O_{12}$ ceramics. **Ceramics International**, Amsterdam, v. 38, p. 1221-1225, 2012.

[29] YANYAN, L. et al. Preparation of $CaCu_3Ti_4O_{12}$ ceramics with low dielectric loss and giant dielectric constant by the sol–gel technique. **Ceramics International**, Amsterdam, v. 39, p. 7879-7889, 2013.

[30] EKAPHAN, S.; ANUNSON, N.; THANIN, P. Giant dielectric, low dielectric loss, and non-ohmic properties of nanocrystalline $CaCu_3Ti_4O_{12}$. **Journal of materials Science: Materials in Electronics**, Berlin, v. 24, p. 3514-3520, 2013.

[31] NI, L. et al. Microstructure-dependent giant dielectric response in $CaCu_3Ti_4O_{12}$ ceramics. **Solid State Communications**, Amsterdam, v. 139, p. 45-50, 2006.

[32] LERET, P. et al. Nonlinear I-V electrical behavior of doped $CaCu_3Ti_4O_{12}$ ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, Amsterdam, v. 27, p. 3901-3905, 2007.

[33] SINCLAIR, D. C. et al. $CaCu_3Ti_4O_{12}$: one-step internal barrier layer capacitor. **Applied Physics Letters**, College Park, v. 80, p. 2153-2155, 2002.

[34] FREER, R.; LEACH, C. Local properties of grain boundaries in semiconducting ceramics. **Solid State Ionics**, Amsterdam, v. 173, p. 41-50, 2004.

[35] SCHMIDT, R. et al. Effects of sintering temperature on the internal barrier layer capacitor (IBLC) structure in $CaCu_3Ti_4O_{12}$ (CCTO) ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, Amsterdam, v. 32, p. 3313-3323, 2012.

[36] ADAMS, T. B.; SINCLAIR, D. C.; WEST, A. R. Giant barrier layer capacitor effects in $CaCu_3Ti_4O_{12}$ ceramics. **Advanced Materials**, Hoboken, v. 14, p. 1321-1323, 2002.

[37] BUENO, P. R. et al. A polaronic stacking fault defect model for $CaCu_3Ti_4O_{12}$ material: an approach for the origin of the huge dielectric constant and semiconducting coexistent features. **Journal of Physics D: Applied Physics**, Bristol, v. 49, p. 1-9, 2009.

[38] WILLIAN, C. R. et al. Nanoscale effects and polaronic relaxation in $CaCu_3Ti_4O_{12}$ compounds. **Solid State Communications**, Amsterdam, v. 151, p. 173-176, 2011.

[39] ZHU, Y. et al. Nanoscale disorder in $CaCu_3Ti_4O_{12}$: A new route to the enhanced dielectric response. **Physical Review Letters**, College Park, v. 99, p. 1-4, 2007.

[40] RAMÍREZ, M. A. et al. Evaluation of the effect of the stoichiometric ratio of Ca/Cu on the electrical and microstructural properties of the $CaCu_3Ti_4O_{12}$ polycrystalline system. **Journal of Physics D: Applied Physics**, Bristol, v. 42, p. 1-8, 2009.

[41] HOMES, C. C. et al. Charge transfer in the high dielectric constant materials $CaCu_3Ti_4O_{12}$ and $CdCu_3Ti_4O_{12}$. **Physical Review**, College Park, v. 67, p. 1-4, 2003.

[42] LIU, J. J. et al. Dielectric properties and Maxwell-Wagner relaxation of compounds $ACu_{(3)}Ti_{(4)}O_{(12)}$ (A = Ca,Bi-2/3,Y-2/3,La-2/3). **Journal of Applied Physics**, College Park, v. 98, p. 1-5, 2005.

[43] BENDER, B. A.; PAN, M. J. The effect of processing on the giant dielectric properties of $CaCu_3Ti_4O_{12}$. **Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology**, Amsterdam, v. 117, p. 339-347, 2005.

[44] GRUBBS, R. K. et al. Dielectric and magnetic properties of Fe- and Nb-doped $CaCu_3Ti_4O_{12}$. **Physical Review**, College Park, v. 72, p. 1-11, 2005.

[45] KROHNS, S. et al. Broadband dielectric spectroscopy on single-crystalline and ceramic $CaCu_3Ti_4O_{12}$. **Applied Physics Letters**, College Park, v. 91, p. 1-3, 2007.

[46] PRASIT, T.; TEERAPON, Y.; SANTI, M. Non-Ohmic and dielectric properties of $CaCu_3Ti_4O_{12}$-MgO nanocomposites. **Microelectronic Engineering**, Amsterdam, v. 108, p. 177-181, 2013.

[47] ARDAKANI, H. A. et al. Dielectric properties of CaCu3Ti4O12 improved by chromium/lanthanum co-doping. **Ceramics International**, Amsterdam, v. 38, p. 4217-4220, 2012.

[48] PRAKASH, B. S.; VARMA, K. B. R. Microstructural and dielectric properties of donor doped (La3+) CaCu3Ti4O12 ceramics. **Journal of Material Science: Materials in Electronics**, Berlin, v. 17, p. 899-907, 2006.

[49] SHAO, S. F. et al. High permittivity and low dielectric loss in ceramics with the nominal compositions of $CaCu_{3-x}La_{2x/3}Ti_4O_{12}$. **Applied physics letters**, College Park, v. 91, p. 1-3, 2007.

[50] MANDAL, K. D. et al. Dielectris properties of $CaCu_{2.9}Co_{0.1}Ti_4O_{12}$ and $CaCu_3Ti_{3.9}Co_{0.1}O_{12}$ ceramics synthesized by semi-wet route. **Bulletin of Material Science**, Berlin, v. 35, p. 433-438, 2012.

[51] RAI, A. K. et al. Characterization of nickel doped CCTO: $CaCu_{2.9}Ni_{0.1}Ti_4O_{12}$ and $CaCu_3Ti_{3.9}Ni_{0.1}O_{12}$ synthesized by semi-wet route. **Journal of alloys and compounds**, Amsterdam, v. 491, p. 507-512, 2010.

[52] SCHMIDT, R.; SINCLAIR, D. C. Anomalous Increase of Dielectric Permittivity in Sr-Doped CCTO Ceramics $Ca_{1-x}Sr_xCu_3Ti_4O_{12}$ ($0 < x < 0.2$). **Chemical of Materials Communication**, Londres, v. 22, p. 6-8, 2010.

[53] FANG, T. T.; MEI, L. T.; HO, H. F. Effects of Cu stoichiometry on the micro structures, barrier-layer structures, electrical conduction, dielectric responses, and stability of $CaCu_3Ti_4O_{12}$. **Acta Materialia**, Amsterdam, v. 54, p. 2867-2875, 2006.

[54] SOMSACK, V. et al. Selectivity of doping ions to effectively improve dielectric and non-ohmic properties of $CaCu_3Ti_4O_{12}$ ceramics. **Ceramics International**, Amsterdam, v. 39, p. 8133-8139, 2013.

[55] XUE, H. et al. Dielectric properties and current–voltage nonlinear behavior of $Ca_{1-x}Sr_xCu_3Ti_4O_{12}$ ceramics. **Journal of Alloys and Compounds**, Amsterdam, v. 482, p. 14-17, 2009.

[56] TAO, L. et al. Effect of defect on the nonlinear and dielectric property of $Ca_{(1-x)}Sr_xCu_3Ti_4O_{12}$ ceramics synthesized by sol-gel process. **Journal of alloys and Compounds**, Amsterdam, v. 599, p. 145-149, 2014.

[57] KIM, K. M. et al. Microstructural evolution and dielectric properties of Cu-deficient and Cu-excess $CaCu_3Ti_4O_{12}$ ceramics. **Materials Research Bulletin**, Amsterdam, v. 43, p. 284-291, 2007.

[58] SHAO, S. F. et al. Effect of Cu-stoichiometry on the dielectric and electric properties in $CaCu_3Ti_4O_{12}$ ceramics. **Solid State Communications**, Amsterdam, v. 142, p. 281-286, 2007.

[59] CAPSONI, D. et al. Role of doping and CuO segregation in improving the giant permittivity of $CaCu_3Ti_4O_{12}$. **Solid State Chemistry**, Amsterdam, v. 177, p. 4494-4500, 2004.

[60] SINGH, L.; RAI, U. S.; MANDAL, K. D. Dielectric, modulus and impedance spectroscopic studies of nanostructured $CaCu_{2.70}Mg_{0.30}Ti_4O_{12}$ electro-ceramic synthesized by modified sol-gel route. **Journal of Alloys and Compounds**, Amsterdam, v. 555, p. 176-183, 2013.

[61] SINGH, L.; RAI, U. S.; MANDAL, K. D. Dielectric properties of zinc doped nanocrystalline calcium copper titanate synthesized by different approach. **Materials Research Bulletin**, Amsterdam, v. 48, p. 2117-2122, 2013.

[62] RAMÍREZ, M. A. **Análise dos mecanismos de degradação em varistores à base de ZnO e de SnO_2**. 2007. 204f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais) Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2007.

[63] RAMÍREZ, M. A.; BUENO, P. R.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Non-ohmic and dielectric properties of $Ca_2Cu_2Ti_4O_{12}$ polycrystalline system. **Applied Physics Letters**, College Park, v. 89, p. 1-3, 2006.

[64] MARQUES, V. P. B. et al. Nature of potential barrier in $(Ca_{1/4},Cu_{3/4})TiO_3$ polycrystalline perovskite. **Applied Physics Letters**, College Park, v. 138, p 1-4, 2006.

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

[66] BUENO, P. R. et al. Role of oxygen at the grain boundary of metal oxide varistors: A potential barrier formation mechanism. **Applied Physics Letters**, College Park, v. 79, p. 48-50, 2001.

[67] RONG, Y. et al. Effect of oxygen sintering atmosphere on the electrical behavior of CCTO ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, Amsterdam, v. 32, p. 1245-1249, 2012.

[68] LI, T. et al. The effect of calcining temperatures on the phase purity and electric properties of $CaCu_3Ti_4O_{12}$ ceramics. **Journal of alloys and compounds**, Amsterdam, v. 509, p. 1025-1028, 2011.

[69] LI, T. et al. The effect of ca-rich on the electric properties of $Ca_{1+x}Cu_{3-x}Ti_4O_{12}$ polycrystalline system. **Materials science and engineering B**, Amsterdam, v. 176, p. 171-176, 2011.

[70] ZHANG, Q. et al. The non-ohmic and dielectric behavior evolution of $CaCu_3Ti_4O_{12}$ after heat treatments in oxygen-rich atmosphere. **Materials science and engineering B**, Amsterdam, v. 177, p. 168-172, 2012.

[71] LIU, L. et al. Dielectric and non-ohmic properties of $CaCu_3Ti_4O_{12}$ ceramics modified with NiO, SnO_2, SiO_2, and Al_2O_3 additives. **Journal of material science**, Brlin, v. 47, p. 2294-2299, 2012.

[72] MOREIRA, M. L. T**itanatos de alcalinos terrosos: a ordem associada à desordem**. 2010. 113f. Tese (Doutorado em Ciências) Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.

[73] Blasse, G.; Grabmaier, B. C. **Luminescent Materials**. Berlin: Springer, 1994.

[74] OLIVEIRA, L. H. **Influência dos íons Cu^{2+} nas propriedades ópticas dos pós de $(Ca_{1-x}Cu_x)TiO_3$ preparados por métodos químicos**. 2012. 101f. Tese (Doutorado em Química Inorgânica) Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2012.

[75] KORZHIK, M. V. et al. Spectroscopy and Origin of Radiation Centers and Scintillation in $PbWO_4$ Single Crystals. **Physica Status Solidi A-Applied Research**, Hoboken, v. 154, p. 779-788, 1996.

[76] CAVALCANTE, L. S. et al. Combined experimental and theoretical investigations of the photoluminescent behavior of $Ba(Ti,Zr)O_3$ thin films. **Acta Materialia**, Amsterdam, v. 55, p. 6416-6426, 2007.

[77] CAVALCANTE, L. S. et al. Study of structural evolution and photoluminescent properties at room temperature of Ca(Zr,Ti)O3 powders. **Journal of alloy and compounds**, Amsterdam, v. 464, p. 340-346, 2008.

[78] MARQUES, V. S. et al. Influence of microwave energy on structural and photoluminescent behavior of $CaTiO_3$ powders. **Solid State Sciences**, Amsterdam, v. 10, p. 1051-1056, 2008.

[79] MOURA, F. et al. Intense photoluminescence emission at room temperature in calcium copper titanate powders. **Ceramics International**, Amsterdam, v. 39, p. 3499-3506, 2013.

[80] OLIVEIRA, L. H. et al. Correlation between photoluminescence and structural defects in $Ca_{1+x}C_{u3-x}Ti_4O_{12}$ systems. **Journal of the American ceramic society**, Westerville, v. 96, p. 209-217, 2013

[81] UCDAVIS, **Chemwiki: Raman: Theory**, Disponível em: <http://chemwiki.ucdavis.edu/Physical_Chemistry/Spectroscopy/Vibrational_Spectroscopy/Raman_Spectroscopy/Raman%3A_Theory>. Acesso em : 16 março de 2015

[82] DUNLAP, M.; ADASKAVEG, J. E. **Introduction to the Scanning Electron Microscope**. California: U.C. Davis, 1997.

[83] UCDAVS, **Chemwiki: Section 4.3: ultraviolet and visible spectroscopy**. Disponível em: <http://chemwiki.ucdavis.edu/Organic_Chemistry/Organic_Chemistry_With_a_Biological_Emphasis/Chapter_04%3A_Structure_Determination_I/Section_4.3%3A_Ultraviolet_and_visible_spectroscopy>. Acesso em: 16 março de 2015.

[84] WOOD, D. L.; TAUC, J. Weak absorption tails in amorphous semiconductors. **Physical review B**, College Park, v. 5, p. 3144-3151, 1972.

[85] KUBELKA, P.; MUNK-AUSSIG, F. Ein Beitrag zur optik der farban striche. **Zeitschrift für Technische Physik**, Leipzig, v. 11, p. 593-601, 1931.

[86] UCDAVIS, **Chemwiki: 10F: photoluminescence spectroscopy**. Disponível em : <http://chemwiki.ucdavis.edu/Analytical_Chemistry/Analytical_Chemistry_2.0/10_Spectroscopic_Methods/10F%3A_Photoluminescence_Spectroscopy>. Acesso em: 16 março de 2015.

[87] MENDELSON, M.I. Average grain size in polycrystalline ceramics. **Journal of the American ceramic society**, Westerville, v. 52, p. 443-446, 1969.

[88] PONCE, M. A. et al. Impedance spectroscopy analysis of SnO2 thick-films gas sensors. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, Berlin, v. 19, p. 1169-1175, 2008.

[89] HORGAN B. **Investigating Grain Boundaries in $BaCuS_{1-x}Se_xF$ Using Impedance Spectroscopy**. Oregon: Oregon State University, 2004.

[90] DUPASQUIER, A.; KOGEL, G.; SOMOZA, A. Studies of light alloys by positron annihilation techniques. **Acta Materialia**, Amsterdam, v. 52, p. 4707-4726, 2004.

[91] LI, X. G. et al. Decomposition kinetic characteristics of calcium carbonate containing organic acids by TGA. **Arabian Journal of Chemistry**, Amsterdam, p. 1-5, 2013.

[92] PTÁČEK, P. et al. The kinetics and mechanism of thermal decomposition of $SrCO_3$ polymorphs. **Ceramics International**, Amsterdam, v. 41, p. 115-126, 2014.

[93] ALMEIDA, A. F. L. et al. Dielectric properties of $BaTiO_3$ (BTO)-$CaCu_3Ti_4O_{12}$ (CCTO) composite screen-printed thick films for high dielectric constant devices in the medium frequency (MF) range. **Materials Science and Engineering B**, Amsterdam, v. 111, p. 113-123, 2004.

[94] ALMEIDA, A. F. L. et al. Structural and electrical study of $CaCu_3Ti_4O_{12}$ (CCTO) obtained in a new ceramic procedure. **Journal of Material Science: Materials in Electronics**, Berlin, v.20, p. 163-170, 2009.

[95] KOLEV, N. et al. Raman spectroscopy of $CaCu_3Ti_4O_{12}$. **Physical review**, College Park, v. 66, p. 1-4, 2002.

[96] PONCE, M. A. et al. Influence of degradation on the electrical conduction process in ZnO and SnO_2-based varistors. **Journal of applied physics**, College Park, v. 108, p. 1-6 , 2010.

[97] LI, T. et al. Effect of defect on the nonlinear and dielectric property of $Ca_{(1-x)}Sr_xCu_3Ti_4O_{12}$ ceramics synthesized by sol-gel process. **Journal of alloys and compounds**, Amsterdam, v. 599, p. 145-149, 2014.