

HENRIQUE PICCOLI MORENO

ANÁLISE DA RESPOSTA ÓPTICA E ELÉTRICA DE CERÂMICAS A BASE DE
 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ NA FORMA DE PÓS E PASTILHAS COM INCORPORAÇÃO DE
TUNGSTÊNIO

Bauru

2023

HENRIQUE PICCOLI MORENO

**ANÁLISE DA RESPOSTA ÓPTICA E ELÉTRICA DE CERÂMICAS À BASE DE
CaCu₃Ti₄O₁₂ NA FORMA DE PÓS E PASTILHAS COM INCORPORAÇÃO DE
TUNGSTÊNIO**

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

Orientador: Prof. Dr. Miguel Angel Ramírez Gil

Coorientadora: Dr^a Verônica de Carvalho Teixeira

Bauru

2023

M843a	Moreno, Henrique ANÁLISE DA RESPOSTA ÓPTICA E ELÉTRICA DE CERÂMICAS A BASE DE $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ NA FORMA DE PÓS E PASTILHAS COM INCORPORAÇÃO DE TUNGSTÊNIO / Henrique Moreno. -- Bauru, 2023 143 p. Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Faculdade de Ciências, Bauru Orientador: Miguel Ramirez Coorientadora: Verônica Teixeira 1. Cerâmicas eletroeletrônicas. I. Título.
-------	---

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE HENRIQUE PICCOLI MORENO, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 17 dias do mês de agosto do ano de 2023, às 14:00 horas, por meio de Videoconferência, realizou-se a defesa de TESE DE DOUTORADO de HENRIQUE PICCOLI MORENO, intitulada **Análise da resposta óptica e elétrica de cerâmicas à base de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ na forma de pós e pastilhas com incorporação de tungstênio**. A Comissão Examinadora foi constituída pelos seguintes membros: Prof. Dr. MIGUEL ANGEL RAMIREZ GIL (Orientador(a) - Participação Virtual) do(a) Departamento de Materiais e Tecnologia / Faculdade de Engenharia e Ciências - Unesp/Câmpus de Guaratinguetá, Prof. Dr. VALMOR ROBERTO MASTELARO (Participação Virtual) do(a) Instituto de Física de São Carlos - IFSC / Universidade de São Paulo, Prof. Dr. MIGUEL ADOLFO PONCE (Participação Virtual) do(a) CIFICEN-Tandil / Universidade Nacional de Mar Del Plata, Professora Associada ELIDIANE CIPRIANO RANGEL (Participação Virtual) do(a) Engenharia de Controle e Automação / Instituto de Ciência e Tecnologia - Unesp/Câmpus de Sorocaba, Prof. Dr. FERNANDO VERNILLI JÚNIOR (Participação Virtual) do(a) Departamento de Engenharia de Materiais / EEL/USP. Após a exposição pelo doutorando e arguição pelos membros da Comissão Examinadora que participaram do ato, de forma presencial e/ou virtual, o discente recebeu o conceito final: Aprovado . Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelo(a) Presidente(a) da Comissão Examinadora.

Prof. Dr. MIGUEL ANGEL RAMIREZ GIL

Miguel Angel
Ramirez

Gil:23129609822

Firmado digitalmente por
Miguel Angel Ramirez
Gil:23129609822
Fecha: 2023.09.25
15:43:34 -03'00'

Dedico a todos aqueles que tornaram possível a conclusão desta etapa.

EPÍGRAFE

“Se for importante, você encontrará uma forma. Se não for, você encontrará uma
desculpa”

Ryan Blair

AGRADECIMENTOS

Aos meus orientadores, Prof. Miguel Ángel Ramirez Gil e Dra. Verônica de Carvalho Teixeira, pela dedicação e confiança, por me proporcionar a melhor experiência de crescimento como pessoa e pesquisador, por estarem ao meu lado em todos os momentos.

Aos profs. Alexandre Zirpoli Simões e Miguel Adolfo Ponce pela amizade, companheirismo e pelos ensinamentos ao longos dos anos.

Aos amigos João Pedro Aquiles Carobolante, Kerolene Barboza Johan Alexander Cortés pela sua amizade oferecida durante os anos de convivência.

Agradeço ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), uma instalação nacional aberta do Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovações (MCTI) operada pelo Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM).

À FAPESP, a CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro no desenvolvimento deste projeto, especialmente pela concessão das bolsas de doutorado direto a mim atribuída, e pelo apoio aos projetos financiados indiretamente, mas que suportaram meu doutorado.

Aos Prof. Valmor R. Mastelaro (USP, São Carlos), Prof. Peter Hammer (LEFE, UNESP - Araraquara), Reginaldo Muccillo (IPEN – USP), Prof. Marcos Vinícius Rezende (CCET, UFS), MSc. Sabrina Marques de Freitas (CCET, UFS), Marcelo Faleiros, Luís Duarte e José Carlos Germinio (IQ – Unicamp), Dr. Anderson André Felix por suas valiosas contribuições com medidas experimentais, simulações e apoio nas discussões.

A todos os demais pesquisadores, técnicos, colegas e servidores que contribuíram de alguma forma com este trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) – processo nº 2018/18236-4.

RESUMO

Neste trabalho, as propriedades ópticas e elétricas de cerâmicas à base de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) com adição de W^{6+} na forma de pós e pastilhas foram avaliadas. Pós do sistema $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: x% W (x=0,00-5,00) foram preparados pelo método de reação em estado sólido. O efeito das adições de W na (micro)estrutura e nas propriedades ópticas foi analisada combinando técnicas experimentais e simulação computacional. Os íons W adicionados à estrutura do CCTO são incorporados nos sítios de Ti, gerando expansão da rede cristalina, de forma consistente com os dados de simulação atomística. Os resultados de XPS confirmam a presença dos íons W^{5+} , Ti^{3+} e Cu^+ em todas as amostras. A variação da resposta fotoluminescente das amostras evidencia a geração de defeitos rasos e/ou profundos na estrutura eletrônica do material, reforçando a hipótese de formação de defeitos pontuais (V_{Ca}'' , V_{Cu}'' , $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$, $V_{\text{O}}^{\bullet}$ e/ou V_{O}^x). Nas amostras com x=0,00; 0,10 e 5,00%W predominam emissões na região do laranja-vermelho, associadas a presença de defeitos profundo (vacâncias) na região do *bandgap* óptico. Nas amostras com x=0,02; 0,05 e 2,50 é possível notar um deslocamento das emissões para a região do azul devido à formação de defeitos rasos. Esse comportamento evidencia o ajuste das emissões do CCTO na região do visível pela indução de defeitos estruturais. As cerâmicas do sistema $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: x% W (x=0,00-5,00) na forma de pastilhas foram sinterizadas a 1100°C por 2 horas em forno tubular com as extremidades abertas. As amostras com x=0,05 ($\alpha=114$; $I_F=43,9 \mu\text{A}$) e 2,50 ($\alpha=330$; $I_F=14,4 \mu\text{A}$), com resposta não-ôhmica bastante superior em relação à amostra pura ($\alpha=55$; $I_F=145,7 \mu\text{A}$), à baixas tensões (~150-200V). Na amostra com x=0,02 ($\epsilon'=1,2 \times 10^4$; $\tan\delta=0,02$) a propriedade dielétrica foi melhorada em relação à amostra CCTO ($\epsilon'=5,9 \times 10^3$; $\tan\delta=0,04$). A otimização das propriedades elétricas no sistema $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: W foram associadas a alterações microestruturais das amostras em função das adições de W. Além disso, as alterações também podem ser relacionadas à formação de vacâncias de oxigênio ($V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$, $V_{\text{O}}^{\bullet}$ e V_{O}^x) associada à incorporação dos íons W, além de aumento da mobilidade de espécies de oxigênio na microestrutura. O estudo hierárquico realizado para o sistema $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: W na forma de pós e pastilhas permite estabelecer uma correlação clara entre as diferentes propriedades associadas às cerâmicas à base de CCTO (fotoluminescência, resposta dielétrica e não-ôhmica) a presença de defeitos na estrutura eletrônica da matriz $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ e sua microestrutura. Os resultados deste trabalho demonstram a possibilidade de obtenção de um supervalistor com comportamento dual, capacitor-varistor, à base de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: W, o qual pode ser utilizado para a fabricação de componentes híbridos residenciais.

Palavras-chave: $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. Fotoluminescência. Resposta dielétrica. Comportamento não-ôhmico.

ABSTRACT

In this work, the optical and electrical properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) ceramics in the form of powders and pastilhas with W^{6+} addition were evaluated. Powders of the $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ system: $x\%$ W ($x=0.00-5.00$) were prepared by the solid-state reaction method. The effect of W additions on the (micro)structure and optical properties was analyzed by combining experimental techniques and computational simulation. The W ions added to the CCTO structure are incorporated into the Ti sites, generating expansion of the crystal lattice, consistent with atomistic simulation data. XPS results confirm the presence of W^{5+} , Ti^{3+} , and Cu^+ ions in all samples. The variation of the photoluminescent response of the samples shows the generation of shallow and/or deep defects in the electronic structure of the material, reinforcing the hypothesis of formation of point defects (V_{Ca}'' , V_{Cu}'' , $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$, $V_{\text{O}}^{\bullet}$ e/ou V_{O}^x). In samples with $x=0.00$, 0.10 , and 5.00% W, emissions in the orange-red region predominate, associated with the presence of deep defects (vacancies) in the optical bandgap region. In samples with $x=0.02$, 0.05 , and 2.50 , a shift of the emissions towards the blue region can be observed due to the formation of shallow defects. This behavior evidences the refinement of CCTO emissions in the visible region by the induction of structural defects. The $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: $x\%$ W ($x=0.00-5.00$) ceramics in pastilha form were sintered at 1100°C for 2 hours in a tubular furnace with open ends. The samples with $x=0.05$ ($\alpha=114$; $I_F=43.9\ \mu\text{A}$) and 2.50 ($\alpha=330$; $I_F=14.4\ \mu\text{A}$), with a much higher non-ohmic response compared to the pure sample ($\alpha=55$; $I_F=145.7\ \mu\text{A}$), at low voltages ($\sim 150-200\text{V}$). In the sample with $x=0.02$ ($\epsilon'=1.2\times 10^4$; $\tan\delta=0.02$), the dielectric property was improved compared to the CCTO sample ($\epsilon'=5.9\times 10^3$; $\tan\delta=0.04$). The optimization of the electrical properties in the $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: W system was associated with microstructural changes of the samples as a function of W additions. In addition, the changes can also be related to the formation of oxygen vacancies ($V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$, $V_{\text{O}}^{\bullet}$ e V_{O}^x) associated with the incorporation of W ions, as well as an increase in the mobility of oxygen species in the microstructure. The hierarchical study carried out for the $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: W system in the form of powders and pastilhas allows establishing a clear correlation between the different properties associated with CCTO-based ceramics (photoluminescence, dielectric and non-ohmic response) and the presence of defects in the electronic structure of the $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ matrix and its microstructure. The results of this work demonstrate the possibility of obtaining a dual behavior supervaristor, capacitor-varistor, based on $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: W, which can be used for the manufacture of residential hybrid components.

Keywords: $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. Photoluminescence. Dielectric response. Nonohmic behavior.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Curva de Ragone para dispositivos de armazenamento e conversão de energia.	20
Figura 2 - Número de publicações sobre cerâmicas à base de CCTO ao longo dos anos.	24
Figura 3 - Célula unitária do $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ com destaque para os poliedros de coordenação TiO_6 e CuO_4	25
Figura 4 – Esquema do modelo de banda larga representando transições eletrônicas diretas inter- e intrabandas. A incidência de luz, com comprimento de onda λ , promove elétrons (a) do estado fundamental na banda de valência (BV) ou região próxima para (b) estados excitados na banda de condução (BC) e/ou estados de maior energia na região de bandgap, (c) Elétrons excitados decaem para regiões de menor energia liberando energia na forma de luz, com comprimento de onda λ'	27
Figura 5 - Mecanismos de polarização associados a um dielétrico ocorrendo à medida que se aumenta o tempo de aplicação de um campo elétrico (polarizações: eletrônica – atômica – orientacional – salto – alterações espaciais).	30
Figura 6 – Descrição de cada um dos tipos de polarização em função da frequência. .	31
Figura 7 - Representação esquemática do modelo IBLC, onde t_{cg} e $t_{grão}$ representam os comprimentos associados aos contornos de grão e aos grãos, respectivamente.	32
Figura 8 - Curva I-V representativa da resposta não-ôhmica típica para um varistor de óxido metálico.	35
Figura 9 - Modelo de barreira de potencial proposto por Félix para cerâmicas de CCTO.	37
Figura 10 - Representação esquemática do processo de preparação dos pós cerâmicos pelo método de reação em estado sólido.	41

Figura 11 - Fluxograma ilustrando as etapas de preparação pelo método de reação em estado sólido e a caracterização de cerâmicas à base de CCTO na forma de pós.	48
Figura 12 - Fluxograma ilustrando as etapas de preparação pelo método de reação em estado sólido e a caracterização de cerâmicas à base de CCTO na forma de pastilha. ..	53
Figura 13 – (a) Curvas TG e (b) DTG obtidas para as misturas de precursores em atmosfera de ar atmosférico com uma taxa de aquecimento de 5°C/min.....	55
Figura 14 – Curvas DTA obtidas para as misturas de precursores em atmosfera de ar atmosférico com uma taxa de aquecimento de 5 °C/min.	57
Figura 15 – Refinamento de Rietveld para as amostras CCTO, W002, W005, W010, W250 e W500 na forma de pó.....	59
Figura 16 – Difratoograma de raios X obtido obtidos utilizando radiação síncrotron ($\lambda \approx 1,034 \text{ \AA}$) ilustrando a evolução estrutural as amostras CCTO, W002, W005, W010, W250 e W500 na forma de pó.....	63
Figura 17 – Modelo de célula unitária obtido para o pó cerâmico do sistema $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: 0,00% W a partir dos resultados de refinamento.....	66
Figura 18 –Tamanho de cristalito calculados para as amostras CCTO, W002, W005, W010, W250 e W500 na forma de pó.....	68
Figura 19 - Deconvolução dos picos de XPS W 4d para as amostras CCTO, W002, W005, W010, W250 e W500 na forma de pó.	69
Figura 20 - Deconvolução dos picos de XPS Ti 2p para as amostras CCTO, W002, W005, W010, W250 e W500 na forma de pó.....	70
Figura 21 - Deconvolução dos picos de XPS Cu 2p para as amostras CCTO, W002, W005, W010, W250 e W500 na forma de pó.	71
Figura 22 – Espectro exploratório de XPS para as amostras CCTO, W002, W005, W010, W250 e W500 na forma de pó.....	73

Figura 23 – Espectros Raman para as amostras CCTO, W002, W005, W010, W250 e W500 na forma de pó, com representação esquemática dos movimentos vibracionais associados aos modos fonônicos.	76
Figura 24 – Medidas de absorção de raios X (XAS) obtidas a T_{amb} para as amostras CCTO, W002, W005, W010, W250 e W500 na forma de pó. (a) Espectros XANES com destaque dos picos na região de pré-borda, (b) Espectros XANES destacando a primeira oscilação após a borda de absorção, (c) função EXAFS – $\chi(k)k^3$ Ti, banda K, ponderado em k, e (d) FT- $\chi(k)$ em R com destaque para a intensidade do pico associado às ligações (Ti–O) camada 1.	80
Figura 25 – Micrografias obtidas por MEV para as amostras CCTO, W002, W005, W010, W250 e W500 na forma de pó.	84
Figura 26 – Energias de solução para a incorporação de íons W^{6+} nos sítios Ca, Cu, Ti, e intersticiais do CCTO.	85
Figura 27 - Espectros de absorbância UV-Vis para as amostras (a) CCTO, (b) W002, (c) W005, (d) W010, (e) W250 e (f) W500 na forma de pó. O insert (g) mostra os espectros de absorbância em função do comprimento de onda para todas as amostras - CCTO, W002, W005, W010, W250 e W500 - na forma de pó.	90
Figura 28 - Espectros de emissão das amostras CCTO, W002, W005, W010, W250 e W500 na forma de pó, excitados por radiação de (a) 250nm, (b) 350nm e (c) 440nm a temperatura ambiente. O item (d) mostra a variação no espectro de emissão da amostra CCTO excitada por radiação de diferentes comprimentos de onda.	92
Figura 29 - Deconvolução dos espectros de fotoluminescência obtidos a temperatura ambiente para as amostras (a) CCTO, (b) W002, (c) W005, (d) W010, (e) W250 e (f) W500 na forma de pó, excitado com uma fonte de 250nm.	96
Figura 30 – Eficiência radiante vs. teor de W para as amostras CCTO, W002, W005, W010, W250 e W500 na forma de pó.	97

Figura 31 – Modelos de estrutura eletrônica e emissão fotoluminescente propostos para as amostras CCTO, W002, W005, W010, W250 e W500 na forma de pó, e diagrama de cromaticidade (CIE 1931) associado.	99
Figura 32 – Retração e taxa de retração para as amostras CCTO, W002, W005, W010, W250 e W500.	100
Figura 33 -Refinamento de Rietveld para as amostras (a) CCTO, (b) W002, (c) W005, (d) W010, (e) W250 e (f) W500 na forma de pastilha.	104
Figura 34 - Micrografias obtidas por MEV para as amostras CCTO, W002, W005, W010, W250 e W500 na forma de pastilha.	108
Figura 35 - Micrografias obtidas por MEV para as amostras CCTO, W002, W005, W010, W250 e W500 na forma de pastilha.	109
Figura 36 - Micrografias obtidas por MEV para as amostras CCTO, W002, W005, W010, W250 e W500 na forma de pastilha.	110
Figura 37 – (a) Constante (ϵ') e (b) perda dielétrica ($\tan\delta$) em função da frequência para as amostras CCTO, W002, W005, W010, W250 e W500 na forma de pastilha.	113
Figura 38 - Curvas de Arrhenius mostrando a condutividade dos (a) grãos e (b) contornos de grão para as amostras CCTO, W002, W005, W010, W250 e W500 na forma de pastilha.	116
Figura 39 – Condutividade AC em função da frequência obtida para as amostras CCTO, W002, W005, W010, W250 e W500 na forma de pastilha.	117
Figura 40 – Impedância imaginária ($-Z''$) em função da frequência obtida em diferentes temperaturas para as amostras (a) CCTO, (b) W002, (c) W005, (d) W010, (e) W250 e (f) W500.	119
Figura 41 - Curvas J-E para as amostras CCTO, W002, W005, W010, W250 e W500 na forma de pastilha.	120
Figura 42 - Mecanismos de condução eletrônica por emissão de (1) Schottky e (2) Poole-Frenkel entre grãos, em um sistema à base de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	121

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Materiais dielétricos e suas propriedades.	22
Tabela 2 – Materiais varistores e seus parâmetros.	22
Tabela 3 - Potenciais interatômicos e parâmetros de modelamento estrutural para o $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	45
Tabela 4 - Percentuais de perda de massa dividido por etapas para as misturas de precursores do CCTO para as amostras CCTO, W002, W005, W010, W250 e W500.	56
Tabela 5 – Parâmetros estruturais obtidos por refinamento para as amostras CCTO, W002, W005, W010, W250 e W500 na forma de pó.	61
Tabela 6 – Volume da célula unitária no CCTO, fator de ocupação dos íons W^{6+} e Ti^{4+} no sítio B (0.250. 0.250. 0.250) do CCTO, e fator de ocupação dos íons Cu^{2+} e Ca^{2+} no sítio A (0.000. 0.250. 0.625) do CaWO_4 obtidos por refinamento de Rietveld.	65
Tabela 7 – Tamanho de cristalito calculados para as amostras CCTO, W002, W005, W010, W250 e W500 na forma de pó utilizando a equação de Scherrer.....	67
Tabela 8 - Parâmetros de ajuste obtidos da deconvolução dos picos de XPS W 4d, Ti 2p, e Cu 2p para as amostras CCTO, W002, W005, W010, W250 e W500 na forma de pó.	72
Tabela 9 – Comparação entre modos Raman teóricos e experimentais da fase CCTO para as amostras CCTO, W002, W005, W010, W250 e W500 na forma de pó.	77
Tabela 10 – Parâmetros de refinamento EXAFS para as amostras CCTO, W002, W005, W010, W250 e W500 na forma de pó.	82
Tabela 11 –Parâmetros de rede (Å) e volume da célula unitária (Å ³) experimental e calculado para o $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	85
Tabela 12 – Reações de Kröger-Vink e respectivas energias de solução consideradas para a incorporação de íons W^{6+} na estrutura do $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ obtidas por simulações atomísticas.	87

Tabela 13 - Estágios de sinterização para as amostras CCTO, W002, W005, W010, W250 e W500. A coluna “Fase” indica a qual fase ($\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ou CaWO_4) são referentes as temperaturas de sinterização (T_0 e $T_{\text{máx}}$), considerando-se a formação de compósitos cerâmicos nas amostras W250 e W500.	101
Tabela 14 - Densidade aparente das amostras CCTO, W002, W005, W010, W250 e W500 sinterizadas a 1100°C por 2 horas.	102
Tabela 15 -Parâmetros estruturais obtidos por refinamento para as amostras CCTO, W002, W005, W010, W250 e W500 na forma de pastilha.	106
Tabela 16 - Parâmetros descritivos da resposta dielétrica para as amostras CCTO, W002, W005, W010, W250 e W500 na forma de pastilha.	114
Tabela 17 -Parâmetros descritivos da resposta não-ôhmica para para as amostras CCTO, W002, W005, W010, W250 e W500 na forma de pastilha.	123

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	19
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
2.1. ESTRUTURA DO $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	24
2.2. SÍNTESE POR REAÇÃO EM ESTADO SÓLIDO	26
2.3. RESPOSTA FOTOLUMINESCENTE (FL)	27
2.4. RESPOSTA DIELÉTRICA	29
2.5. RESPOSTA NÃO-ÔHMICA	34
2.6. CONTRIBUIÇÃO CIENTÍFICA	37
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	40
3.1. PREPARAÇÃO DAS CERÂMICAS NA FORMA DE PÓ	40
3.2. CARACTERIZAÇÃO DAS CERÂMICAS NA FORMA DE PÓ	42
3.2.1. Caracterização térmica	42
3.2.2. Caracterização (micro)estrutural.....	42
3.2.3. Simulações atomísticas	45
3.2.4. Caracterização óptica	46
3.3. PREPARAÇÃO DAS CERÂMICAS NA FORMA DE <i>PASTILHA</i>	49
3.4. CARACTERIZAÇÃO DAS CERÂMICAS NA FORMA DE <i>PASTILHA</i>	49
3.4.1. Caracterização térmica – Análise Dilatométrica (DLA)	49
3.4.2. Caracterização (micro)estrutural.....	49
3.4.3. Caracterização física – Densidade Aparente (Método de Arquimedes)	50
3.4.4. Caracterização da resposta dielétrica	51
3.4.5. Caracterização da resposta não-ôhmica	52
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	54
4.1. CARACTERIZAÇÃO DAS CERÂMICAS NA FORMA DE PÓ	54
4.1.1. Caracterização térmica	54
4.1.2. Caracterização (micro)estrutural.....	57

4.1.2.1. Difractometria de raios X (DRX)	57
4.1.2.2. Espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS).....	68
4.1.2.3. Espectroscopia Raman.....	74
4.1.2.4. Espectroscopia de absorção de raios X (XAS)	78
4.1.2.5. Microscopia eletrônica de varredura (FEG-MEV)	83
4.1.3. Simulações atomísticas	84
4.1.4. Resposta óptica.....	88
4.1.4.1. Espectroscopia no ultravioleta-visível (UV-VIS).....	88
4.1.4.2. Fotoluminescência (FL).....	91
4.2. CARACTERIZAÇÃO DAS CERÂMICAS NA FORMA DE <i>PASTILHA</i>	99
4.2.1. Caracterização térmica	99
4.2.1.1. Análise dilatométrica (DLA)	99
4.2.2. Caracterização física.....	101
4.2.2.1. Densidade aparente (Método de Arquimedes).....	101
4.2.3. Caracterização (micro)estrutural.....	103
4.2.3.1. Difração de raios X.....	103
4.2.3.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	107
4.2.4. Caracterização da resposta dielétrica	111
4.2.5. Caracterização da resposta não-ôhmica	119
5. CONCLUSÃO.....	124
6. TRABALHOS FUTUROS	126
7. REFERÊNCIAS.....	127

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, cientistas e a indústria de eletrônicos enfrentaram um desafio crucial: como tornar os componentes passivos dos dispositivos eletro/optoeletrônicos cada vez menores. Essa miniaturização está diretamente ligada à forma como se usa a tecnologia atualmente. No século XX, a descoberta de dispositivos como telefone, rádio e televisão revolucionaram nosso cotidiano, baseados nos princípios da eletrotécnica (SUN TAI-PING, LEE SI-CHEN, LIU KOU-CHEN, PANG YEN-MING, 1990; L. GOUX, M. GERVAIS, F. GERVAIS, C. CHAMPEAUX, 2001). No entanto, foi a partir da década de 1950, com a descoberta dos semicondutores e dos transistores, que surgiu posteriormente a possibilidade de criar dispositivos eletrônicos cada vez mais compactos, como os telefones celulares, notebooks, tablets e smartphones (BARBIER et al., 2012). Essa evolução tem transformado a maneira de se conectar e interagir com a tecnologia.

A tecnologia dos aparelhos portáteis está evoluindo rapidamente para atender às demandas dos consumidores modernos. Com a crescente necessidade de funcionalidades avançadas em dispositivos como smartphones, tablets e notebooks, os componentes internos, como chips de memória e microprocessadores, estão se tornando cada vez mais densos. Isso significa que os transistores, resistores, capacitores, indutores e diodos precisam ser compactados em espaços menores, ocupando no máximo 50% da área total dos circuitos integrados.

No entanto, reduzir o tamanho dos componentes sem comprometer suas propriedades é um desafio crucial. É aí que entram os materiais com alta constante dielétrica, que se destacam por suas diversas aplicações em capacitores (PADMINI; ELUMALAI; THOMAS, 2018; PROMPA et al., 2018; SRIPAKDEE et al., 2019), atuadores (TANG et al., 2021), dispositivos de armazenamento de energia (KAUR; SINGH, 2020) e informação (YANG et al., 2021a; ZHUK et al., 2021b), além de dispositivos de micro-ondas (SOMBRA, 2003; THIRURAMANATHAN et al., 2018), entre outros. Esses materiais oferecem uma solução promissora para otimizar os circuitos integrados, permitindo que os componentes ocupem menos espaço sem comprometer seu desempenho. Com eles, os fabricantes podem criar dispositivos portáteis mais poderosos e eficientes, atendendo às demandas dos consumidores por funcionalidades avançadas em um formato compacto.

Nas equações 1.1-1.2, é demonstrada uma relação entre a geometria e a constante dielétrica de um capacitor cerâmico. Essa relação mostra que é possível miniaturizar o

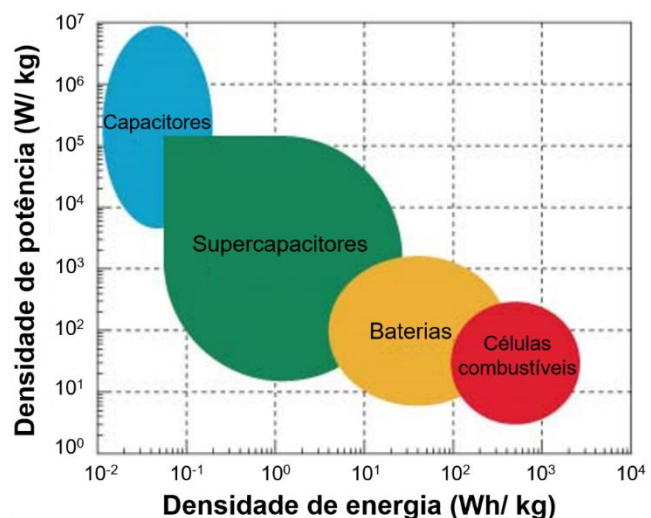
sistema (A , área do eletrodo) ao aumentar a permissividade dielétrica (ε), mantendo a capacitância (C) e a espessura (t) do capacitor constantes.

$$C = \frac{\varepsilon A}{t} \quad (1)$$

$$A = \frac{Ct}{\varepsilon} \quad (2)$$

A Figura 1 mostra uma comparação entre a densidade energética e a densidade de potência de diferentes sistemas de armazenamento de energia. Essa comparação é importante para avaliar a eficiência e a capacidade de armazenamento de cada sistema.

Figura 1 – Curva de Ragone para dispositivos de armazenamento e conversão de energia.



Fonte: Adaptado de Kim et al. (KIM et al., 2015).

Os capacitores destacam-se pela capacidade de realizar, de forma ágil, carregamentos e descarregamentos como consequência de sua elevada densidade de potência. Além disso, esses dispositivos suportam aplicações em amplas faixas de temperatura e são uma opção sustentável (não-poluente) de elevada vida útil, o que os torna interessantes para aplicações em diversos dispositivos eletroeletrônicos (*e.g.*, *smartphones*, *tablets*, notebooks, veículos híbridos/elétricos, etc.). Entretanto, ainda existem desafios nesta área como a otimização da densidade de energia em capacitores dielétricos para melhorar sua performance (KIM et al., 2015; OUYANG, 2015).

É comum que materiais com elevada constante dielétrica aplicados na indústria (*e.g.*, BaTiO₃, etc.) apresentem também resposta ferroelétrica devido ao deslocamento

dos átomos de Ti^{4+} na estrutura desses compostos (SINGH et al., 2014). Devido à transição de fase, observa-se queda abrupta da constante dielétrica com o aumento da temperatura em materiais ferroelétricos a partir da temperatura de Curie (T_{Curie}), o que compromete determinadas aplicações, tal como capacitores. Esses são alguns dos motivos que levaram ao estudo mais intenso de sistemas cerâmicos à base de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) na última década.

Os compostos cerâmicos à base de CCTO são materiais multifuncionais com potencial de aplicação em diversas formas, como pós (PRAXEDES et al., 2022; SAQIB; SHAH; ADNAN, 2022; PANG et al., 2023), *pastilhas* (GECIL EVANGELINE; RAJA ANNAMALAI; CTIBOR, 2023; HUANG et al., 2023; YADAV et al., 2023) e filmes (AHMADIPOUR et al., 2018; NATKAE0 et al., 2018). Suas propriedades dielétricas (JUMPATAM, 2020; YUE et al., 2020), não-ôhmicas (GRZEBIELUCKA et al., 2020; YUE et al., 2020), sensoras (NATKAE0 et al., 2018; CHATTOPADHYAY; NAYAK, 2022; ESPINOZA-GONZÁLEZ et al., 2023), ópticas (OTITOJU et al., 2020; EL ISSMAELI et al., 2022), fotocatalíticas (KUMAR; SHARMA; VAISH, 2023; PANG et al., 2023) e magnéticas (HAQUE et al., 2020; ZHUK et al., 2020, 2021a) os tornam materiais muito versáteis.

As Tabelas 1 e 2 trazem uma comparação entre as propriedades dielétrica e não-ôhmica do CCTO e outros compostos comumente aplicados. A Tabela 1 mostra a elevada constante dielétrica do CCTO em comparação com outros materiais dielétricos de destaque. Além disso, é possível notar valores promissores de fator de qualidade (Q), o qual é proporcional ao recíproco da perda dielétrica ($\tan\delta$). Na Tabela 2, destaca-se o elevado valor de α associado ao CCTO, especialmente em comparação com o ZnO e SnO_2 , os quais são aplicados comercialmente. Além disso, demonstra-se a possibilidade de obtenção de varistores para aplicações diversas, desde tensão residencial até altas tensões.

Tabela 1 – Materiais dielétricos e suas propriedades.

Material	Permissividade relativa (ϵ_r)	Fator de qualidade Q_f (GHz)	Refs.
Li_4GeO_4	~ 7	~ 48000	(YANG et al., 2021b)
EuNbO_4	~ 19	~ 15000	(LIU et al., 2021b)
LiF	~ 8	~ 110000	(LIU et al., 2021a)
TiO_2	$\sim 10^4$	~ 10000 -50000	(TUICHAH et al., 2021)
ZnWO_4	~ 15	~ 60000	(ZHANG et al., 2021)
$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	10^3 - 10^5	2000-100000	(COTRIM et al., 2020; CORTÉS et al., 2021; JUMPATAM et al., 2021)

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 2 – Materiais varistores e seus parâmetros.

Material	Coefficiente de não linearidade (α)	Campo elétrico de ruptura, E_R ($\text{V}\cdot\text{cm}^{-1}$)	Corrente de fuga, I_F (μA)	Refs.
ZnO	~ 30 -88	~ 440 -2200	$\sim 0,1$ -5	(JIANG et al., 2013; LI et al., 2021)
SnO_2	~ 2 -20	~ 1500 -5000	~ 260 -530	(MARIÑO-GÁMEZ et al., 2021)
$\text{Li}_{3x}\text{Co}_{7-4x}\text{Sb}_{2+x}\text{O}_{12}$	~ 2 -32	~ 1000 -13000	~ 260 -697	(TABASCO-NOVELO et al., 2021)
Bi_2O_3 - ZnVMnCoTiO	~ 43	~ 2300	~ 26	(ZHAO et al., 2021)
$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	~ 5 -782	~ 100 -15000	~ 9 -900	(CHUNG; KIM; KANG, 2004; PROMPA et al., 2018; JUMPATAM et al., 2021)

Fonte: Elaborado pelo autor.

Avaliando esse contexto, o trabalho proposto tem uma abordagem múltipla e hierárquica quanto ao estudo e desenvolvimento de cerâmicas à base de CCTO, na forma

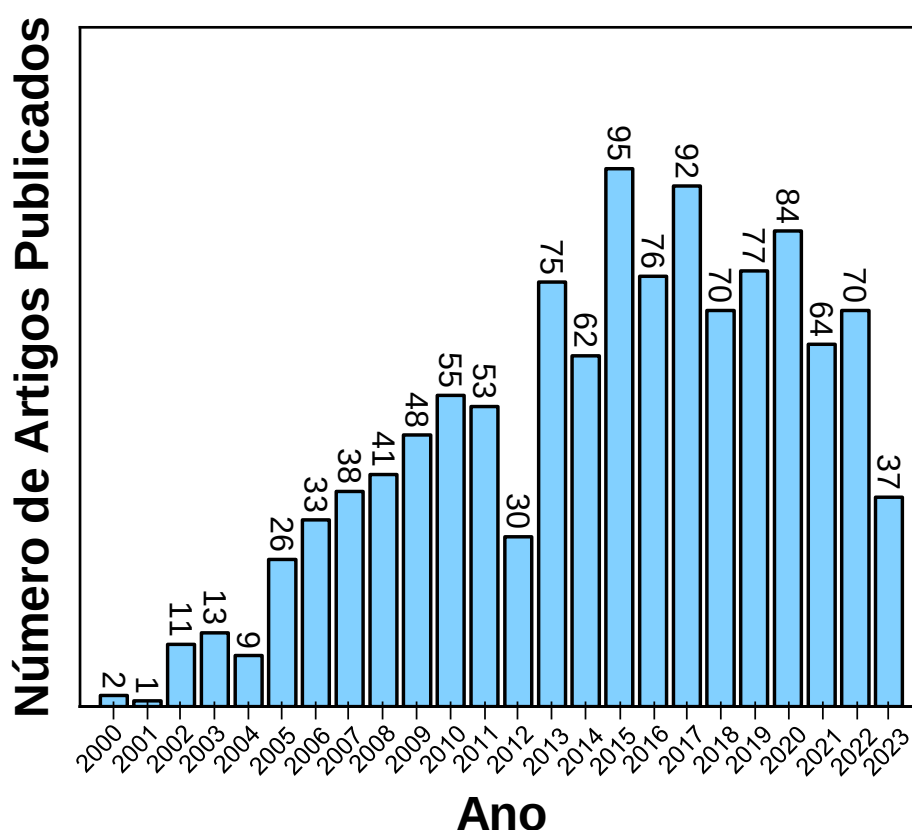
de pós e *pastilhas*. Dentre as estratégias para estudar as propriedades optoeletrônicas desses materiais, foi proposta a síntese do CCTO dopado com íons de tungstênio, com intuito de promover a atividade óptica em múltiplos comprimentos de onda, uma vez que este íon, na valência $6+$ tende a induzir a redução parcial de alguns elementos da matriz, gerando defeitos responsáveis pela emissão de luz. Incorporando os íons W^{6+} à matriz de CCTO esperasse supressão de corrente de fuga, além de diminuir os efeitos de degradação impostos pelo fluxo de corrente elevada. Esse efeito pode ser atribuído à alteração da morfologia e distribuição dos grãos na matriz de $CaCu_3Ti_4O_{12}$ e à formação de defeitos pontuais (*e.g.*: vacâncias de metal e oxigênio) alterando a mobilidade de espécies de oxigênio influenciada pelas adições dos íons W^{6+} .

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. ESTRUTURA DO $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

Descoberto nos anos 60 (DESHANVRES, A.; RAVEAU, B.; TOLLEMER, 1967), os compostos cerâmicos à base de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO), ganharam importância quando, em 2000, Subramanian *et al.* (SUBRAMANIAN et al., 2000) revelaram sua constante dielétrica gigante ($\epsilon \sim 10^4$ - 10^5), constante em largas faixas de frequência (1 a 10^6 Hz) e temperatura (100 a 400 K). Além disso, o CCTO não apresenta transições de fase associadas ao aumento de temperatura conforme investigado por Homes *et al.* (HOMES et al., 2003). Desde então, os pesquisadores buscam entender os mecanismos associados à resposta dielétrica, não-ôhmica e óptica. A Figura 2 mostra um aumento significativo no número de publicações sobre as cerâmicas à base de CCTO, destacando sua importância e relevância tecnológica.

Figura 2 - Número de publicações sobre cerâmicas à base de CCTO ao longo dos anos.



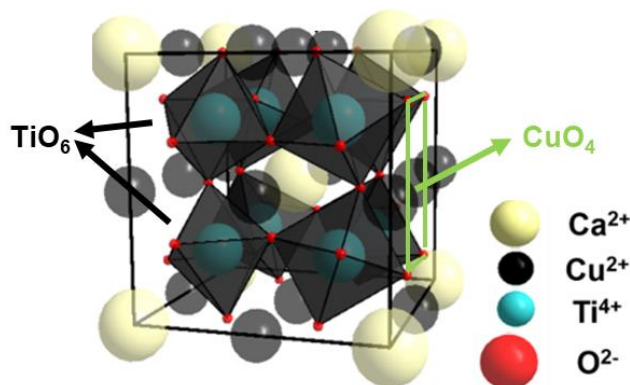
Fonte: Elaborado pelo autor.

A estrutura perovskita do CCTO permite combinações iônicas variadas (MONIRUDDIN et al., 2018) com diferentes respostas dielétricas e não ôhmicas,

permitindo sua potencial aplicação em capacitores cerâmicos multicamadas (*e.g.*, X8R e X9R) (PROMPA et al., 2018; SWATSITANG; PROMPA; PUTJUSO, 2018; SRIPAKDEE et al., 2019), varistores (GRZEBIELUCKA et al., 2020; TANG et al., 2020), ressoadores (THIRURAMANATHAN et al., 2018), entre outros. No entanto, desafios relacionados à corrente de fuga, degradação e perda dielétrica precisam ser superados para otimizar o desempenho dessas cerâmicas.

Na estrutura do CCTO, descrita pela primeira vez por Bochu *et al.* (BOCHU et al., 1979), os sítios A são compartilhados pelos íons Ca^{2+} e Cu^{2+} , enquanto os íons Ti^{4+} ocupam os sítios B dando origem a uma estrutura perovskita distorcida com grupo espacial *Im-3*. Octaedros de TiO_6 inclinados originam-se a partir do efeito de *Jahn-Teller* (RAVAL et al., 2018a; FOSCHINI et al., 2019) os quais alteram a vizinhança de coordenação dos cátions nos sítios A e dão origem à coordenação com geometria quadrado planar ao redor dos íons Cu^{2+} e dodecaédrica ao redor dos íons Ca^{2+} . Ligações Ti–O tensionadas nos octaedros de TiO_6 tornam-se mais susceptíveis ao campo elétrico. A Figura 3 mostra o modelo da célula unitária obtido para o CCTO no qual são evidenciados os octaedros de TiO_6 e quadrados planares de CuO_4 .

Figura 3 - Célula unitária do $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ com destaque para os poliedros de coordenação TiO_6 e CuO_4 .



Fonte: Elaborado pelo autor.

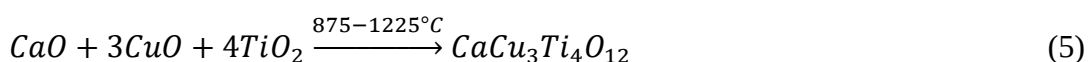
Diversas estratégias são empregadas para melhorar as propriedades do CCTO, entre elas, destacam-se: (1) dopagem com metais de transição (BOONLAKHORN et al., 2023; THAO et al., 2023; ZHUK et al., 2023) e elementos terras-raras (CHENG et al., 2019; GECIL EVANGELINE; RAJA ANNAMALAI; CTIBOR, 2023); (2) utilização do CCTO como carga em compósitos cerâmicos (DHUGGA et al., 2023; NGONGANG et

al., 2023; ZHU et al., 2023); e (3) emprego de diferentes métodos de síntese, como reação do estado sólido (ORREGO et al., 2018; GRZEBIELUCKA et al., 2020; EL ISSMAELI et al., 2022), precursores poliméricos (RIBEIRO et al., 2016), coprecipitação (PARIDA; CHOUDHARY, 2017), sol-gel (YUE et al., 2020), combustão térmica (JUMPATAM; CHANLEK; THONGBAI, 2019), entre outros. Essas abordagens visam potencializar as características do CCTO e ampliar suas aplicações.

2.2. SÍNTESE POR REAÇÃO EM ESTADO SÓLIDO

O método de síntese por reação em estado sólido (ou mistura de óxidos) é o método mais reportado na literatura e vem sendo aplicado para a preparação de pós cerâmicos desde a segunda metade do século XX. Essa metodologia tem sido bastante usada, devido à facilidade de síntese e à possibilidade de obtenção de cerâmicas à base de CCTO com excelentes propriedades multifuncionais (ESPINOZA-GONZÁLEZ; MOSQUERA, 2017; GRZEBIELUCKA et al., 2020), sendo vantajoso do ponto científico, tecnológico e visando sua potencial aplicação prática.

A preparação do CCTO por reação em estado sólido requer elevadas temperaturas e longos tempos de tratamento térmico para aumentar as taxas de difusão dos íons na rede (reações sólido-sólido). Além disso, são críticos para o método: 1) os processos de moagem, para homogeneização e redução do tamanho de partícula visando maximizar a área de contato entre os reagentes e; 2) a atmosfera (oxidante, redutora, etc.) (SINGH et al., 2014). As Eqs. 3-5 ilustram a sequência de reações observadas. Com o aumento da temperatura a decomposição do CaCO_3 resulta em óxido de cálcio (CaO) com liberação de gás carbônico (CO_2) gasoso. Termodinamicamente, devido à liberação de $\text{CO}_2(g)$ como produto da reação a formação dos produtos é favorecida devido ao aumento da entropia do sistema, e a contribuição entrópica torna-se maior quanto maior for a temperatura, justificando, portanto, a necessidade de temperaturas elevadas (OUYANG et al., 2014).



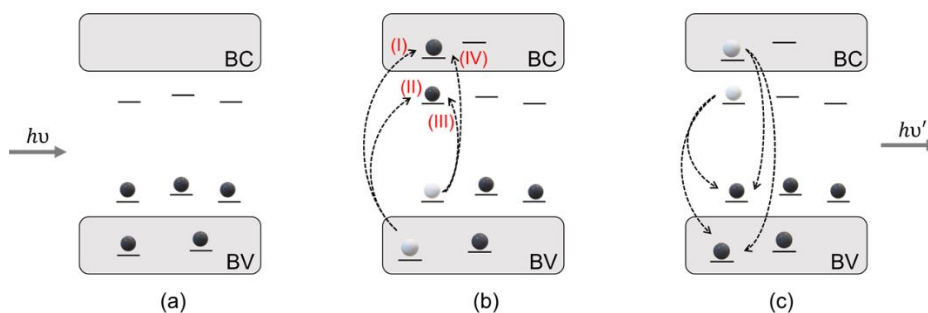
Comparativamente aos métodos químicos de síntese, o método de reação em estado sólido é bastante disseminado na indústria cerâmica devido à possibilidade de

escalonamento da produção e controle estequiométrico. É possível obter óxidos complexos como é o caso do $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ sem a necessidade de manipular solventes ou gerar resíduos químicos tóxicos em escala industrial (KAWRANI et al., 2019).

2.3. RESPOSTA FOTOLUMINESCENTE (FL)

A resposta FL em um material pode ser elucidada por meio do modelo de banda larga (ANICETE-SANTOS et al., 2007) (Fig. 4a-c). Esse modelo demonstra a presença de níveis energéticos intermediários entre as bandas de valência (BV) e condução (BC) formados em função da presença de defeitos estruturais (*e.g.*, vacâncias etc.). Antes da excitação, os elétrons (e^-) ocupam níveis energéticos de baixa energia na BV (Fig. 4a). Quando irradiado, o material absorve energia e os elétrons (e^-) são excitados para níveis de energia maior, seja na BC ou em níveis eletrônicos intermediários criados no *bandgap* devido aos defeitos estruturais, deixando buracos ($h^\bullet$) na BV. Elétrons excitados podem recombinar com buracos ($h^\bullet$) na BV ou armadilhados em níveis eletrônicos intermediários, resultando na emissão de fótons ópticos.

Figura 4 – Esquema do modelo de banda larga representando transições eletrônicas diretas inter- e intrabandas. A incidência de luz, com comprimento de onda λ , promove elétrons (a) do estado fundamental na banda de valência (BV) ou região próxima para (b) estados excitados na banda de condução (BC) e/ou estados de maior energia na região de *bandgap*, (c) Elétrons excitados decaem para regiões de menor energia liberando energia na forma de luz, com comprimento de onda λ' .



Fonte: Adaptado de (OLIVEIRA, 2012).

Parra *et al.* (PARRA et al., 2008) relataram a resposta FL ($\lambda_{emi}=554$ e 800 nm; $\lambda_{exc}=488$ nm) do $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ em filmes depositados pelo método *spin-coating* e desde então, pesquisadores têm buscado otimizar as propriedades ópticas em compostos à base de CCTO sintetizado por diferentes métodos. Moura *et al.* (MOURA et al., 2013)

revelaram o comportamento óptico (FL) de pós de CCTO fabricados por reação em estado sólido em função da presença de níveis energéticos intermediários associados a defeitos no *bandgap* óptico do CCTO.

Nos materiais semicondutores, associado ao processo de fotoativação podem ser gerados defeitos no *bandgap* óptico do material, os quais podem ser classificados em defeitos rasos e profundos (JACOMACI, 2019). Os defeitos rasos são aqueles formados próximos da BV ou da BC, e que possuem energia de ionização relativamente baixa. Por outro lado, os defeitos profundos localizam-se no meio do *bandgap* óptico, e possuem energia de ionização mais elevada. A presença desses defeitos pode afetar a resposta óptica do material semicondutor, alterando suas propriedades elétricas e ópticas (JACOMACI, 2019). Por exemplo, a absorção de um fóton pelo material semicondutor pode causar uma transição eletrônica, gerando um elétron livre e um buraco. A presença de defeitos no *bandgap* óptico pode afetar a eficiência desse processo, alterando a quantidade de elétrons e buracos gerados (TRINDADE, 2009).

Em titanatos (*i.e.*, $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$), a FL pode ser associada à simetria estrutural a curto alcance, tais como torções e/ou rotações dos poliedros de coordenação. Além de distorções na rede cristalina do CCTO, o uso de diferentes dopantes ou métodos de síntese podem influenciar a estrutura eletrônica do material (*e.g.*, estreitamento ou alargamento do *bandgap* óptico) devido à formação de defeitos pontuais (*e.g.*, vacâncias de oxigênio/metálico) (CAVALCANTE et al., 2013). Orrego *et al.* (ORREGO et al., 2018) demonstraram o efeito de defeitos pontuais na transferência de cargas entre *clusters* complexos $[\text{TiO}_6]$, $[\text{TiO}_5.V_O^\bullet]$ e $[\text{TiO}_5.V_O^{\bullet\bullet}]$. Emissões na região do violeta foram associadas a defeitos rasos, enquanto emissões na região do vermelho a defeitos profundos. Além disso, os autores relacionaram emissões no verde a cargas autoarmadilhadas e a alterações no tamanho de partícula. Milanez *et al.* (MILANEZ et al., 2009) determinaram a presença de uma combinação de *clusters* octaédricos de $[\text{TiO}_6]$ e $[\text{TiO}_5^t]$ ($t = x, \bullet$ ou $\bullet\bullet$), com estrutura piramidal, associados a vacâncias de oxigênio (TiO_5^x , $\text{TiO}_5^\bullet$, $\text{TiO}_5^{\bullet\bullet}$). A partir de transferência de cargas entre *clusters* $[\text{TiO}_6]$ - $[\text{TiO}_5^t]$ e $[\text{CaO}_{12}]$ - $[\text{CaO}_{11}^t]$ tem origem a resposta FL do CCTO (DE LAZARO et al., 2007).

Thiruramanathan *et al.* (THIRURAMANATHAN et al., 2017) reportaram emissões a 536 e 785 nm associadas a processos de recombinação elétron-buraco devido à formação de vacâncias de oxigênio em filmes finos de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ depositados por *spin-coating*. A intensidade de emissão aumentou proporcionalmente à espessura dos

filmes, o que os autores associaram à maior razão superficial dos filmes espessos. Felix *et al.* (FELIX *et al.*, 2018) combinaram técnicas de espectroscopia - PL, UV-Vis, infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e ressonância eletrônica paramagnética (EPR) para demonstrar que existe relação direta entre a formação de defeitos de oxigênio (vacâncias mono/di-ionizadas: $V_O^\bullet$, $V_O^{\bullet\bullet}$) e a pressão parcial de oxigênio durante a etapa de sinterização. Além disso, os autores relatam a possibilidade de ajustar da resposta óptica do material a partir da introdução de vacâncias de oxigênio na estrutura eletrônica do CCTO.

Finalmente, Orrego *et al.* (ORREGO *et al.*, 2018) demonstraram ser viável o ajuste da resposta fotoluminescente modificando a estrutura eletrônica do CCTO sintetizado por reação em estado sólido por meio de adições de Sr^{2+} . Os autores atribuíram o alargamento das emissões ao longo da região visível à geração de defeitos rasos (emissões no violeta-azul) e profundos (laranja-vermelho), do tipo vacâncias de oxigênio na região do *bandgap* óptico do CCTO.

2.4. RESPOSTA DIELÉTRICA

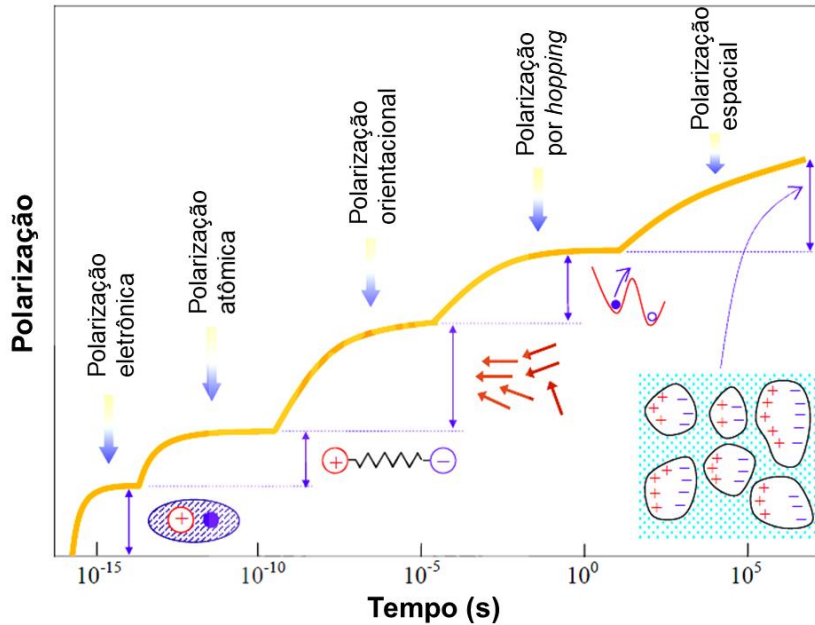
Materiais dielétricos são materiais que apresentam condutividades elétricas pequenas, da ordem de 10^{-10} a 10^{-20} S/m. Esses materiais são utilizados como isolantes elétricos em diversos dispositivos eletrônicos, como capacitores, transistores e circuitos integrados. A constante dielétrica, k (ou ϵ_r), é uma propriedade importante dos materiais dielétricos, que compara a capacidade de armazenamento de cargas do material com aquela do vácuo entre as placas de um capacitor (SCHMIDT, 2010). A resposta dielétrica é uma propriedade que descreve a polarização dos materiais dielétricos na presença de campos elétricos (GENTILINI, 2012).

A permissividade dielétrica (ϵ) descreve a resposta de um meio em função do campo elétrico (E) aplicado. Em um meio dielétrico, a permissividade pode ser associada à polarizabilidade ($\vec{P}$). A Eq. 6 descreve a organização das cargas elétricas no meio, deslocamento elétrico ($\vec{D}$), na presença de um campo elétrico externo.

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} + \vec{P} \quad (6)$$

Para um material dielétrico a permissividade dielétrica varia em função da frequência de oscilação do campo elétrico aplicado, a partir da qual é possível definir os mecanismos de polarização no material, conforme elucidada a Figura 5.

Figura 5 - Mecanismos de polarização associados a um dielétrico ocorrendo à medida que se aumenta o tempo de aplicação de um campo elétrico (polarizações: eletrônica – atômica – orientacional – salto – alterações espaciais).



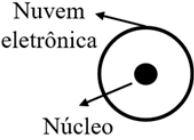
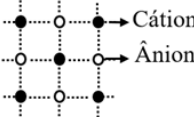
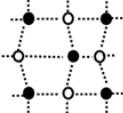
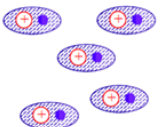
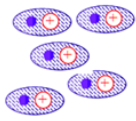
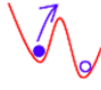
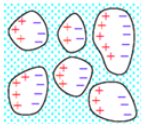
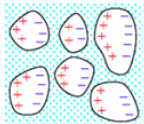
Fonte: Adaptado de (KASIAN, 2015).

A resposta do material ao campo elétrico (polarização) não é instantânea devido à diferença de fase presente. Por isso, a permissividade dielétrica é tratada como uma função complexa, com parte real e imaginária (Eq. 7).

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'_r(\omega) - i\varepsilon''_r(\omega) \quad (7)$$

onde a parte real da permissividade ($\varepsilon'_r(\omega)$) está relacionada ao armazenamento de energia pelo meio, e sua parte imaginária ($\varepsilon''_r(\omega)$) à perda de energia pelo meio. Na Figura 6 são descritos os mecanismos externos de polarização para um material dielétrico.

Figura 6 – Descrição de cada um dos tipos de polarização em função da frequência.

Tempo (s)	Tipo de polarização	$E = 0$	$E \neq 0 (\rightarrow)$	Descrição
$10^{-16} - 10^{-14}$	Eletrônica			Deslocamento do centro de inércia da nuvem eletrônica em relação ao núcleo atômico.
$10^{-14} - 10^{-10}$	Atômica			Deslocamento relativo de cátions/ânions gerando regiões de dipolos.
$10^{-10} - 10^{-3}$	Orientacional			Alinhamento dos dipolos permanentes paralelamente a $\vec{E}$.
$10^1 - 10^3$	<i>Hopping</i>			Deslocamento relativo de cátions/ânions gerando regiões de dipolos.
$10^1 - 10^6$	<i>Espacial</i>			Separação de cargas localizadas em regiões de defeito na microestrutura (contornos de grão, etc.)

Fonte: Adaptado de (WILSON et al., 2019).

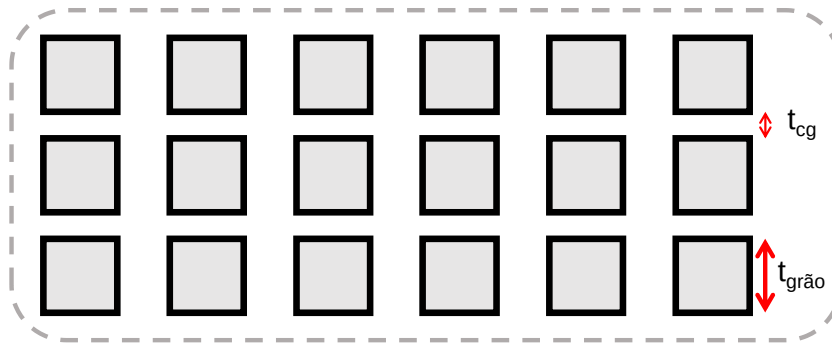
Todos os tipos de polarização podem coexistir. Entretanto, em cerâmicas à base de CCTO, predominam a polarização eletrônica e por *hopping*. Além de fatores de desordem estrutural intrínsecos à estrutura cristalina e ao ordenamento eletrônico do CCTO (*e.g.*, polarização eletrônica, atômica, iônica e orientacional), mostrados na Figura 5, a literatura reporta uma combinação de fatores extrínsecos (*e.g.*, relaxação de Maxwell-Wagner, etc.) (THONGBAI et al., 2014b) descritos por uma série de modelos: NBLC (“*Nanoscale Barrier Layer Capacitor*”) (BUENO et al., 2009), SBLC (“*Surface Barrier Layer Capacitor*”) (LUNKENHEIMER et al., 2004), e IBLC (“*Internal Barrier Layer Capacitor*”) (SINCLAIR et al., 2002; LIN et al., 2020).

Os possíveis mecanismos responsáveis pela elevação da permissividade dielétrica em cerâmicas à base de CCTO foram atribuídos a diferentes origens. O modelo mais aceito é o IBLC (camada capacitiva na barreira interna do contorno de grão), descrito por Sinclair *et al.* (SINCLAIR et al., 2002) o qual se baseia na presença de regiões com características elétricas opostas na microestrutura do CCTO. Utilizando medidas de espectroscopia de impedância (EI), demonstrou-se a presença de grãos semicondutores

do tipo-n e contornos de grão isolantes, entre os quais relata-se efeitos de polarização do tipo Maxwell-Wagner (CATALAN, 2006). Dessa forma, alterando-se a condutividade elétrica nos contornos de grão pode permitir a alterações significativas nos valores de ε' , $\tan\delta$, e relaxação associadas.

A Figura 7 explana o modelo IBLC, levando em consideração a presença alternada de grãos semicondutores e contornos de grão isolantes na microestrutura de acordo com o modelo *brickwork*. (ZHANG et al., 2012) Nos contornos de grão isolantes, formam-se regiões de depleção de elétrons comparáveis a barreiras do tipo *Schottky* (THONGBAI et al., 2014a). O movimento de vacâncias de oxigênio (V_O^x , $V_O^\bullet$ e $V_O^{\bullet\bullet}$), geradas em função da redução dos íons Ti^{4+} em Ti^{3+} e Cu^{2+} em Cu^+ , aumenta significativamente a condutividade do CCTO devido à formação de pólarons (ZHENG; FAN; LONG, 2012; LIU et al., 2019; GAÂBEL et al., 2020) levando-se em consideração a geração de defeitos pontuais com cargas elétricas.

Figura 7 - Representação esquemática do modelo IBLC, onde t_{cg} e $t_{grão}$ representam os comprimentos associados aos contornos de grão e aos grãos, respectivamente.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O efeito das heterogeneidades elétricas sobre a constante dielétrica do CCTO pode ser determinado por meio da Eq. 8:

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_r \frac{t_{grain}}{t_{gb}} \quad (8)$$

onde ε_{eff} , a constante dielétrica efetiva, depende de ε_r , permissividade elétrica relativa (constante em todo o *pastilha*), e de $t_{grão}$ e t_{cg} são o tamanho de grão e tamanho do contorno do grão, respectivamente. A constante dielétrica é diretamente proporcional ao tamanho dos grãos do material considerando o CCTO puro (BRIZÉ et al., 2006; LEE; KOH, 2015; MAO et al., 2019a). Mao *et al.* (MAO et al., 2019b) demonstraram esse

efeito para o CCTO sintetizado pelo método sol-gel a diferentes temperaturas. ε' aumentou de 932 para 50374 com aumento do tamanho dos grãos de $2,03 \pm 0,66$ para $9,02 \pm 3,57$ μm . Boonlakhorn *et al.* (BOONLAKHORN; KIDKHUNTHOD; THONGBAI, 2019) obtiveram resultado análogo para o sistema $\text{CaCu}_{2.90}\text{Ni}_{0.10}\text{Ti}_{4-x}\text{Ge}_x\text{O}_{12}$. Aumentando o tamanho médio de grão para $\sim 113.04 \pm 31.68$ ($\text{CaCu}_{2.90}\text{Ni}_{0.10}\text{Ti}_{3.95}\text{Ge}_{0.05}\text{O}_{12}$) e 117.90 ± 39.93 μm ($\text{CaCu}_{2.90}\text{Ni}_{0.10}\text{Ti}_{3.90}\text{Ge}_{0.10}\text{O}_{12}$) observaram redução significativa da perda dielétrica, $\tan\delta \sim 0,030$ e $0,035$, respectivamente. Lin *et al.* (LIN *et al.*, 2020) reportaram elevada permissividade dielétrica ($\varepsilon' \sim 8,3 \times 10^3$, 10^4 Hz) associada à baixa perda dielétrica ($\tan\delta \sim 0,029$) em função da redução dos grãos no CCTO sintetizado por sol-gel. Guo *et al.* (GUO *et al.*, 2018) também demonstraram a influência da densidade de contornos de grão na resposta dielétrica para o sistema $\text{CaCu}_{2.95}\text{Ni}_{0.05}\text{Ti}_{4-x}\text{Zr}_x\text{O}_{12}$ obtido por sol-gel.

Luo *et al.* (LUO *et al.*, 2019) associaram a estabilidade dielétrica ao processo quase completo de depleção de portadores de carga na região de contorno de grão, o que pode ser associado a pequenas variações de polarização DC, e à redistribuição de cargas devido à formação de defeitos associados (vacância de metal – vacância de oxigênio). Bueno *et al.* (BUENO *et al.*, 2009) demonstraram que o fenômeno descrito pelo modelo IBLC pode ser potencializado pela presença de defeitos de empilhamento cujo efeito é perceptível em escala nanométrica, o qual é conhecido por NBLC (*Nanoscale Barrier Layer Capacitor*). A literatura reporta o comportamento da condutividade AC (σ_{AC}) de acordo com a função de Arrhenius (Eq. 9), o que permite estabelecer correlações com a microestrutura e propriedades dinâmicas do CCTO (capacitância – C e perda dielétrica – $\tan\delta$) (FANG; LEE, 2019).

$$\sigma_{AC} = \frac{e^{-\frac{E_q}{k_B T}}}{\sigma_0} \quad (9)$$

A dopagem do sistema CCTO é uma estratégia comumente utilizada visando maximizar a resposta elétrica de compostos a base de CCTO a partir da geração de defeitos pontuais, elétrons e buracos, cuja presença está relacionada à condutividade do sistema (BOONLAKHORN *et al.*, 2018; SWATSITANG; PUTJUSO, 2018; GRZEBIELUCKA *et al.*, 2020). Yanchevskii *et al.* (YANCHEVSKII *et al.*, 2021) obtiveram $\varepsilon' \sim 7,1 \times 10^4$ e $\tan\delta \sim 0,044$ para o sistema $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Al}_x\text{O}_{12-0.5x-y}\text{F}_y$ ($x=0,4$; $y=0,4$) fabricado por reação em estado sólido utilizando CaTiO_3 e CaF_2 como precursores,

em que o aumento do teor de alumínio gera elevação da resistência nos contornos de grão. Jumpatam *et al.* (JUMPATAM et al., 2021) reportaram um aumento significativo da densidade de contornos de grão para o sistema CCTO co-dopado com $\text{Sr}^{2+}/\text{F}^-$ sintetizado por reação em estado sólido, levando à obtenção de $\varepsilon' \sim 6,44 \times 10^4$ com $\tan\delta \sim 0,030$. Os autores associaram a otimização da resposta dielétrica ao aumento da altura da barreira de potencial, responsável por um aumento substancial da resistividade nos contornos de grão. Yue *et al.* (YUE et al., 2020) obtiveram redução expressiva da perda dielétrica ($\tan\delta \sim 0,016$) em filmes de CCTO dopados com Co^{2+} como resultado da ocorrência de vacâncias de cobre (V_{Cu}''), bem como do estabelecimento de valências mistas $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ e $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$. Prompa *et al.* (PROMPA; SWATSITANG; PUTJUSO, 2018) demonstraram a influência da resistência do contornos de grão (R_{gb}) na otimização da perda dielétrica ($\tan\delta \sim 0,013$) do material, acompanhada de redução da permissividade dielétrica.

2.5. RESPOSTA NÃO-ÔHMICA

Além da permissividade dielétrica gigante, o CCTO apresenta comportamento não-ôhmico o que permite sua aplicação como dispositivos varistores para a proteção dos mais diversos equipamentos eletroeletrônicos (JUMPATAM et al., 2017; SUN et al., 2018; MAO et al., 2020). De acordo com a literatura, a resposta não-ôhmica do CCTO pode ser explicada pela presença de barreiras de potencial do tipo *Schottky* nas regiões de contornos de grão (CHUNG; KIM; KANG, 2004; JUMPATAM; CHANLEK; THONGBAI, 2019).

Os varistores, ou resistores variáveis, são materiais cuja resistência muda conforme a tensão aplicada (ver Figura 8) Contrariamente à lei de Ohm (Eq. 10), os varistores são chamados de não-ôhmicos e seguem uma equação mais geral da lei de Ohm (Eq. 11). Essas propriedades permitem que varistores sejam usados em aplicações especializadas, como proteção contra surtos de tensão e controle de corrente. Dessa forma, os varistores são importantes componentes eletrônicos em muitos dispositivos e sistemas.

$$U = IR \quad (10)$$

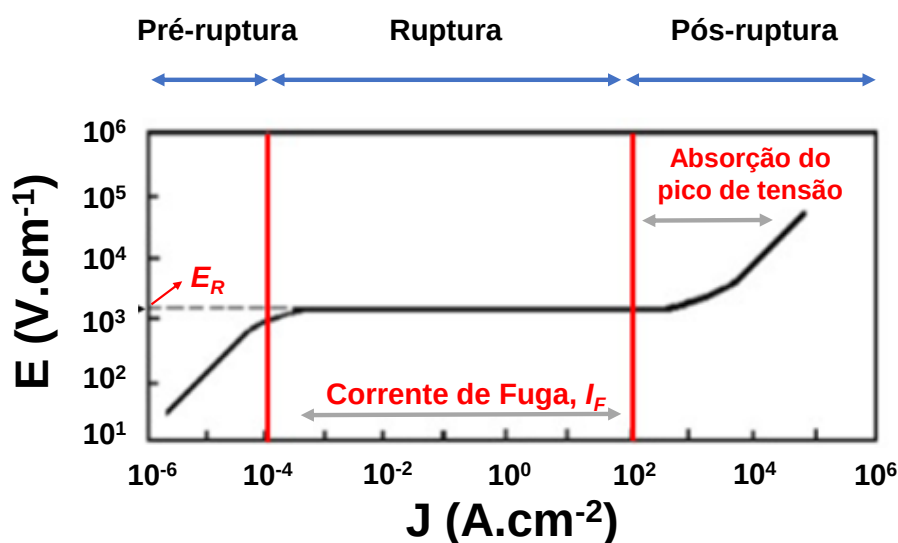
$$J = KE^\alpha \quad (11)$$

onde J representa a densidade de corrente (A/cm^2), K um parâmetro relacionado à condutividade e à microestrutura do material, E (V/cm) corresponde ao campo elétrico, e

α o coeficiente de não linearidade, tal que para $\alpha = 1$, tem-se um material ôhmico, e quanto maior α mais eficiente a variação de condutividade do material.

A tensão de ruptura (V_R) é alcançada quando é possível observar um aumento expressivo da corrente passando pelo material. Esse comportamento deve-se ao fenômeno de ruptura caracterizado por uma “avalanche” de elétrons que passam a fluir rapidamente, reduzindo abruptamente a resistência do material e, portanto, aumentando a corrente acima da tensão de ruptura V_R . A corrente de fuga (I_F), da ordem de μA , é definida como a corrente que passa pelo material antes de atingir a tensão de ruptura, quando teoricamente o material deveria ser isolante. Na região II, (Fig. 8), é possível notar uma ação autorreguladora do varistor, já que ao aumentar a corrente, a tensão permanece aproximadamente constante, igual a V_R durante um pico de tensão. Finalmente, a região III demonstra que correntes excessivas não tem grande efeito sobre o varistor.

Figura 8 - Curva I-V representativa da resposta não-ôhmica típica para um varistor de óxido metálico.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Inicialmente, observa-se uma região em que a condutividade do material é regida pelas propriedades físico-químicas dos contornos de grão ($\rho_{cg} > \rho_g$). Nesta região, o comportamento elétrico do material é regido pela lei de Ohm (I) e caracteriza-se por baixa densidade de corrente, σ é dependente da temperatura (MATSUOKA, 1971). Na região de pré-ruptura (II) observa-se a transição entre o comportamento isolante e condutor. Quando maior o parâmetro α , mais rápida será essa transição. Finalmente, na região de

ruptura (III) a corrente aumenta abruptamente para variações mínimas no campo elétrico. Nesta região a condutividade torna-se independente da temperatura.

O coeficiente de não linearidade (α) indica a “rapidez” com que um varistor altera sua condição de condutividade quando exposto a um pico de tensão (transição entre as regiões I e II da Fig. 8) e pode ser calculado de acordo com a Eq. 12:

$$\alpha = \frac{\log J_{10mA/cm^2} - \log J_{1mA/cm^2}}{\log E_{10mA/cm^2} - \log E_{1mA/cm^2}} \quad (12)$$

Finalmente, o campo elétrico de ruptura (E_R) e a corrente de fuga (I_F) podem ser calculados pelas Eq. 13 e 14, respectivamente.

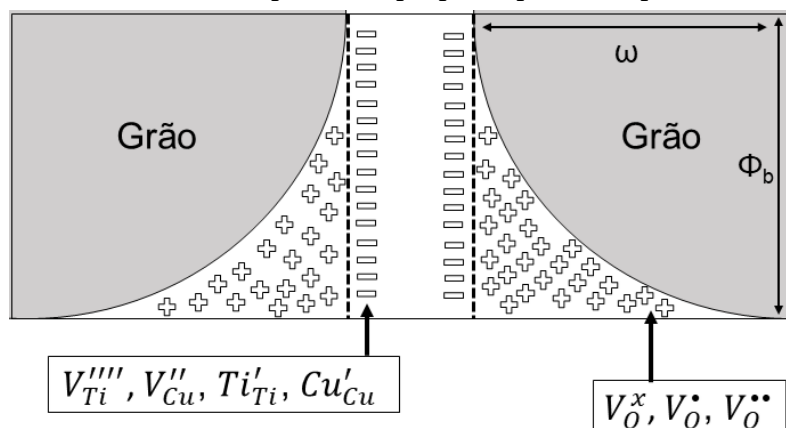
$$E_R = E_{1mA/cm^2} \quad (13)$$

$$I_F = 0,75xI_{E_{1mA/cm^2}} \quad (14)$$

A otimização do campo elétrico de ruptura (E_R), corrente de fuga (I_f) e coeficiente de não-linearidade (α) depende de uma combinação entre a microestrutura e o potencial eletrostático nas regiões de contorno de grão (MAO et al., 2019b). Lin *et al.* (LIN et al., 2018) obtiveram CCTO com $\alpha \sim 21,5$ e $E_R \sim 9,28$ kV/cm sinterizado a 900°C por 5 min utilizando a técnica *spark plasma sintering* (SPS). O aumento de α se deve ao aumento da energia de ativação associada aos contornos de grão. Mao *et al.* (MAO et al., 2019) demonstraram o efeito da temperatura de calcinação (650, 700, 750, 800, 850, 900°C) nas propriedades não-ôhmicas do CCTO sintetizado por sol-gel (sinterizado à 1050°C por 10 horas). A 650°C foram obtidos os maiores valores de $\alpha \sim 23,7$ e $E_R \sim 6010,46$ V/cm.

Felix (FELIX; ORLANDI; VARELA, 2011) propôs a formação de barreiras de potencial do tipo *Schottky* governadas pela concentração de íons Ti^{3+} , Cu^+ e vacâncias de oxigênio (Fig. 9). Corroborando o modelo IBLC as barreiras de potencial se formam na região intergranular, desordenada, a qual é formada majoritariamente por defeitos do tipo vacâncias de metal (V_{Ti}'''' , V_{Cu}'') e íons substitucionais (Ti_{Ti}' , Ti_{Cu}'), negativamente carregados. Uma zona de depleção carregada positivamente formada majoritariamente por vacâncias de oxigênio ($V_O^\bullet$, $V_O^{\bullet\bullet}$) mantém o balanço elétrico.

Figura 9 - Modelo de barreira de potencial proposto por Félix para cerâmicas de CCTO.



Fonte: Adaptado de (FELIX, 2013).

Sripakdee *et al.* (SRIPAKDEE *et al.*, 2019) estudaram os compósitos $\text{Ca}_{1-1.5x}\text{Ho}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}/\text{TiO}_2$ e obtiveram $\alpha \sim 782,5$ (para $x=0,10$) o qual foi associado à elevada resistência de contorno de grão (R_{cg}) da amostra, confirmando a influência da condutividade das barreiras para a resposta não-ôhmica em cerâmicas à base de CCTO. Tang *et al.* (TANG *et al.*, 2020) reportaram $\alpha \sim 25$ e $E_R \sim 18.92$ kV/cm para compósitos $x\text{Bi}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}/(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ conformados em uma estrutura do tipo *core-shell*. Felix *et al.* (FELIX *et al.*, 2019) associaram a otimização da resposta não-ôhmica ($\alpha \sim 269$, $I_F \sim 26 \mu\text{A}$) para o sistema $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ à formação de defeitos de oxigênio nas regiões de contorno de grão. Prompa *et al.* (PROMPA; SWATSITANG; PUTJUSO, 2018) aumentaram significativamente o coeficiente de não-linearidade ($\alpha \sim 69,79-237,24$) do CCTO utilizando o Cr^{3+} como dopante, evidenciando o efeito da condutividade dos contornos de grão na propriedade elétrica. O aumento de R_{cg} gerou um aumento expressivo nos valores de α e E_R associados. Além disso, Chung *et al.* (CHUNG; CHOI; CHOI, 2007) demonstraram que a dopagem do CCTO com íons aliovalentes (Nb^{5+} , Ta^{5+}) resultam na redução do potencial eletrostático do contorno de grão sem afetar de forma expressiva a condutividade dos grãos do material, tornando possível modular a propriedade não-ôhmica para aplicações em elevadas correntes.

2.6. CONTRIBUIÇÃO CIENTÍFICA

Está bem disseminado na literatura que o efeito IBLC é baseado na polarização interfacial (ou polarização de Maxwell-Wagner) na região de contorno de grão. Uma vez que as cerâmicas policristalinas à base de $\text{CaCuTi}_4\text{O}_{12}$ se baseiam na heterogeneidade elétrica da microestrutura, composta por contornos isolantes e grãos condutores, é

possível alterar significativamente as propriedades dielétricas do material a partir de mudanças nas características elétricas dos contornos de grão, ou seja, alterando-se a polarização dos contornos. Analogamente, também é possível controlar o comportamento não-linear J - E desses materiais, em função das características associadas às barreiras potencial do tipo Schottky, intrínsecas, na região dos contornos de grão (CHUNG; KIM; KANG, 2004).

A influência de íons dopantes, incorporados nos sítios de Ca^{2+} , Cu^{2+} e Ti^{4+} tem sido extensivamente investigado na literatura (SWATSITANG; PROMPA; PUTJUSO, 2018; BOONLAKHORN; THONGBAI, 2020; ZHUK et al., 2021c, 2023). Estudos demonstram efeito significativo dos dopantes nos valores de ϵ , $\tan\delta$, condutividade nos contornos (σ_{cg}) e energia de ativação para processos de condução nos grãos (E_{ag}) e contornos de grão (E_{acg}), o que pode ser associado à alteração dos processos de relaxação dielétrica e propriedades não-ôhmicas (THONGBAI et al., 2012b). Portanto, possível aprimorar as propriedades optoeletrônicas do CCTO por meio da introdução de dopantes, pois podem induzir a formação de defeitos na estrutura eletrônica do material, como vacâncias de oxigênio ou metal, dependendo da carga, raio e propriedades físico-químicas do íon dopante. Essas modificações têm o potencial para otimizar as características do CCTO para aplicações optoeletrônicas.

A literatura relata o fenômeno eletrocromico observado quando íons de tungstênio na forma de W^{6+} são incorporados em diferentes materiais, resultando na geração de níveis energéticos intermediários estáveis, localizados entre as bandas de valência e condução. Vários estudos têm demonstrado melhorias na resposta fotocatalítica de materiais como BaTiO_3 (DEMIRCIVI, SIMSEK, 2019), TiO_2 (MAYOUFI, FAOUZI NSIB, et al., 2014), TiO_2 /argila (BELVER, HAN, et al., 2017) e Bi_2MoO_6 (PHURUANGRAT, DUMRONGROJTHANATH, et al., 2017) dopados com tungstênio e irradiados com luz visível. Além disso, Kavitha et al. (KAVITHA, MAHALINGAM, et al., 2019) relataram a redução do gap óptico e o aumento da condutividade em um composto BaSrTiO_3 , com estrutura do tipo perovskita, preparado por reação em estado sólido e dopado com tungstênio.

A dopagem de CCTO com tungstênio visa incorporar íons W^{6+} ($R_{\text{W}^{6+}}=0,600 \text{ \AA}$) nos sítios de Ti^{4+} ($R_{\text{Ti}^{4+}}=0,605 \text{ \AA}$), suprimindo correntes de fuga (I_F) e prevenindo a degradação associada à resistência elétrica das cerâmicas. Essa hipótese baseia-se na variação da mobilidade de espécies de oxigênio e baixa distorção da estrutura cristalina

graças à similaridade dos raios iônicos. De acordo com Boonlakhorn *et al.* (BOONLAKHORN et al., 2018) a introdução de doadores de elétrons, especificamente o Ta^{5+} , tem efeito significativo na mobilidade iônica dos contornos de grão e, portanto, nas propriedades elétricas das cerâmicas à base de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, de modo que espera-se um comportamento análogo para a incorporação de íons W^{6+} . Além disso, a literatura indica um efeito redutor dos íons W^{6+} , reduzindo os íons Ti^{4+} e Cu^{2+} em Ti^{3+} e Cu^+ , devido à alta eletronegatividade do tungstênio, gerando vacâncias de oxigênio. A combinação de defeitos eletrônicos opostos pode otimizar processos de recombinação associados à fotoluminescência e resposta elétrica, governados pela transferência de carga. Entretanto, os estudos sobre a influência do W nas cerâmicas à base de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ são escassos e pouco reportados.

Com isso, neste trabalho o $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) com adições de W na forma de pós e *pastilhas* foi sintetizado por reação em estado sólido com o objetivo de avaliar suas propriedades ópticas, dielétricas e varistoras numa abordagem hierárquica. Para isso, foram utilizadas técnicas de caracterização estrutural e microestrutural de modo a definir os tipos e a distribuição de defeitos induzidos pela incorporação dos íons W na rede cristalina do CCTO.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

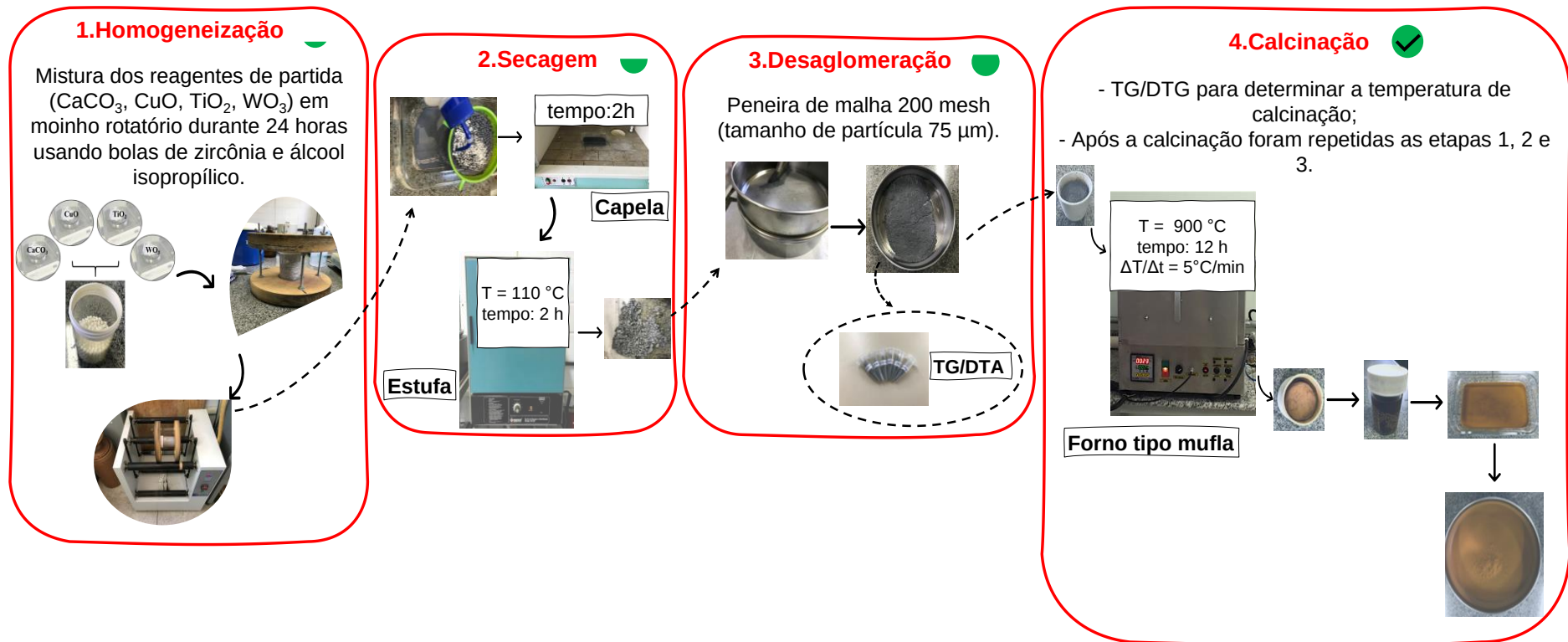
3.1. PREPARAÇÃO DAS CERÂMICAS NA FORMA DE PÓ

As cerâmicas, na forma de pós, foram preparadas pelo método de reação em estado sólido, partindo-se da mistura estequiométrica dos reagentes precursores CaCO_3 (99,9%; Sigma-Aldrich), TiO_2 (99,9%; Sigma-Aldrich), CuO (99,9%; Sigma-Aldrich) e WO_3 (99,9%; Sigma-Aldrich) para obtenção do $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) com adições de x %m de W, sendo x=0,00; 0,02; 0,05; 0,10; 2,50 e 5,00, doravante CCTO, W002, W005, W010, W250 e W500, respectivamente.

Cada uma das etapas do processo de síntese dos pós cerâmicos por reação em estado sólido está demonstrada na Figura 10. Inicialmente, em potes de polietileno, os pós cerâmicos foram misturados mecanicamente utilizando um moinho de jarros da marca SOLAB (modelo, Sl 36) durante 24 horas para garantir homogeneidade (Fig. 10 - item 1). Foram utilizadas esferas de zircônia estabilizada com ítria (~50% volume) e álcool isopropílico (~70% do cilindro) de modo a assegurar o efeito cascata e realizar uma homogeneização adequada. Em seguida, durante 2 horas os pós foram colocados em capela para evaporação da maior parte do álcool isopropílico e secos por um período de 12 horas em estufa a 110°C (Fig. 10 - item 2). Para a desaglomeração (Fig. 10 - item 3) dos pós foi utilizado um conjunto de almofariz de ágata e peneira com malha 200-mesh (tamanho de partícula ~75 μm). Finalmente, as amostras foram calcinadas (Fig. 10 - item 4) à temperatura de 900°C por 12 horas, conforme determinado por caracterização térmica (TG/DTG). Após o processo de calcinação, os pós foram novamente submetidos à moagem em moinho rotatório durante 12 horas para eliminação de regiões de coalescência entre partículas formados durante a calcinação devido aos mecanismos difusionais e, desta forma, gerar pós finos e uniformes.

Figura 10 - Representação esquemática do processo de preparação dos pós cerâmicos pelo método de reação em estado sólido.

PREPARAÇÃO DE PÓS CERÂMICOS DO SISTEMA $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: W



Fonte: Elaborado pelo autor.

3.2. CARACTERIZAÇÃO DAS CERÂMICAS NA FORMA DE PÓ

3.2.1. Caracterização térmica

Foram realizadas análises termogravimétricas (TG/DTG) utilizando-se o equipamento da SII Nanotechnology Seiko modelo TG/DTG 6200. Os experimentos foram realizados em atmosfera de ar atmosférico entre 30 e 1000°C, a uma taxa de aquecimento de 5°C/min, com massa aproximada de 10 mg. Tanto o cadinho como o material de referência utilizados foram alumina (Al_2O_3).

Medidas da diferença de temperatura entre a amostra e uma referência, alumina (Al_2O_3), como função da temperatura foram registradas utilizando o equipamento da SII Nanotechnology Seiko modelo TG/DTG 6200, enquanto ambas foram submetidas ao mesmo protocolo de aquecimento. Na ocorrência de um evento exotérmico a amostra libera calor para a vizinhança, gerando uma variação de temperatura positiva ($\Delta T > 0$). Analogamente, para um evento endotérmico, $\Delta T < 0$, como consequência da absorção de energia pela amostra. A caracterização por DTA foi realizada simultaneamente à TG.

3.2.2. Caracterização (micro)estrutural

A estrutura a longo alcance foi analisada mediante a técnica de difratometria de raios X usando um difratômetro de raios X da marca *Bruker* modelo *D8 Advance Eco*, disponível na Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá FEG-UNESP, operado a 40 kV/25 mA, utilizando-se a radiação K_α do Cobre ($\lambda \approx 1,5406 \text{ \AA}$). As análises foram realizadas no intervalo $10 < 2\theta < 100^\circ$, com passo de $0,02^\circ$, tempo de coleta de $10^\circ/\text{min}$ (10 s por ponto) e fenda de recepção de 0,6mm. As fases cristalinas presentes nas amostras foram determinadas comparando-se os difratogramas obtidos com fichas cristalográficas padrão obtidas na base de dados ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*).

A técnica de difratometria de raios X também foi usada baseada em radiação síncrotron no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) que é parte do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM) localizado em Campinas, Brasil. O equipamento consiste em difratômetro com geometria Debye-Scherrer, monocromador de Si (111) ($\lambda \approx 1,034 \text{ \AA}$) disponível na linha de luz XRD1, operando a 12 keV e um passo de aproximadamente 3×10^{-4} . As medidas foram realizadas com as amostras dispostas na parte externa de capilares de Si com 0,5 mm de espessura. A fixação dos pós nos capilares foi feita utilizando-se uma fina camada de graxa de vácuo. As amostras foram montadas

em suporte de aço inoxidável ferromagnético, os quais foram posicionados automaticamente por braço robótico no porta-amostra constituído de ponta magnética. Os padrões de difração foram obtidos à temperatura ambiente com as amostras submetidas a rotação (~300 rpm) utilizando-se o sistema MYTHEN 24K (Dectris®) (CARVALHO et al., 2016; CARVALHO; NUNES; COELHO, 2017).

A estrutura cristalina dos pós cerâmicos foi refinada pelo método de *Rietveld* (RIETVELD, 196) utilizando-se o software Topas V.5 em sua versão acadêmica (COELHO, 201). Foram quantificadas as fases presentes e determinados os parâmetros de refinamento das estruturas cristalinas (R_{exp} , R_{wp} , R_{exp} , χ^2 e R_{bragg}). Os dados obtidos experimentalmente foram refinados de acordo com parâmetros obtidos a partir de fichas cristalográficas disponíveis na base de dados *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD). Em todas as amostras (x=0,00–5,00) foram utilizados cinco termos da função polinomial de Chebychev para refinamento do *background*.

O tamanho de cristalito constitui um parâmetro importante na determinação da resposta fotoluminescente dos materiais. Dessa forma, essa variável foi estimada para cada uma das amostras a partir da equação de Scherrer (Eq. 15):

$$L_{hkl} = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)} \quad (15)$$

em que K é o fator de forma das partículas adotado como 0,91 para cristalitos esféricos; λ o comprimento de onda característico da radiação K_α do cobre ($\lambda=0,1542$ nm), β a largura a meia altura dos picos de maior de maior intensidade da fase CCTO (*Full Width at Half Maximum-FWHM*)-(220), (422) e (400) - e θ a metade do ângulo de Bragg (2θ) referente aos picos medidos. Além disso, os tamanhos de cristalito dos pós-cerâmicos serão importantes para a comparação com os tamanhos de partículas medidos a partir das micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura utilizando o software *ImageJ*.

Para caracterizar a microestrutura dos pós cerâmicos do sistema $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: W foi usada a técnica de microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (FEG-MEV). A partir das micrografias obtidas foram estimados o tamanho e a morfologia das partículas dos pós cerâmicos utilizando-se o software *ImageJ*. As amostras foram observadas em um microscópio eletrônico de varredura da marca Jeol modelo, JSM 7100F disponível no Instituto de Química da UNESP de Araraquara, onde as análises

foram feitas com distância de trabalho (WD) de 7,7 mm, ampliação de 50000 vezes e tensão de aceleração de 5 kV.

As medidas de espectroscopia Raman foram realizadas a temperatura ambiente utilizando um microscópio Raman confocal da marca Renishaw modelo inVia Qontor disponível no grupo Quimiosfera do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (Campus Cidade Universitária, São Paulo) equipado com um laser de comprimento de onda 532 nm. Para a região compreendida de 150 cm^{-1} a 1200 cm^{-1} , foram feitas 3 varreduras com resolução espectral aproximada de $1,13\text{ cm}^{-1}$. Para realização da análise, inicialmente desaglomerou-se os pós com o auxílio de um almofariz de ágata, os quais foram dispostos em lâmina de vidro.

O fenômeno de absorção de raios X (XAS) se origina quando fótons de raios X de intensidade I_0 atravessam uma amostra de espessura t interagindo com os elétrons presentes naquela estrutura. O efeito fotoelétrico é responsável pelo processo de absorção, em que há transferência de energia entre a radiação e a matéria, resultando na excitação eletrônica do absorvedor. Dessa forma, os raios X deixa a amostra com intensidade I , dada pela Equação 16:

$$I = I_0 e^{-\mu t} \quad (16)$$

onde μ representa o coeficiente de absorção da amostra.

Os espectros de absorção de raios X (XAS) na borda K do Ti ($E_0=4966\text{ eV}$) foram coletados na linha de luz XAFS1 do LNLS/CNPEM em Campinas. Para calibrar o monocromador foi utilizado um padrão de Ti metálico. Os espectros foram obtidos em modo de transmissão utilizando amostras na forma de membranas adequadamente preparadas (Figura 12b). Os espectros foram obtidos na faixa entre 4800 e 5045 eV com um passo de 5 eV (0,5 s/ponto) na região de pré-borda e 0,3 eV (2 s/ponto) na região de XANES. Foram realizadas 3 varreduras para cada amostra com o objetivo de otimizar a razão sinal-ruído. Os dados experimentais foram tratados utilizando o software ATHENA (RAVEL; NEWVILLE, 2005).

Espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) foi usada para determinar a composição elementar das amostras na forma de pó. A técnica de XPS foi empregada a partir de um sistema UNI-SPECS UHV utilizando radiação $Al-K_{\alpha}$ ($h\nu=1254,6\text{ eV}$), e o método de Shirley foi aplicado para subtrair ruídos inelásticos associados aos espectros de alta resolução obtidos para C 1s, O 1s, 14 Ti 2p, Cu 2p, Ca 2p, W 4d. Os espectros

foram deconvoluídos usando a função Voigt em 15 combinações (70% Gaussiana–30% Lorentziana), e a largura a meia altura (FWHM) foi determinada com uma resolução de 0,1eV.

3.2.3. Simulações atomísticas

Com o objetivo de elucidar e prever os mecanismos associados à incorporação dos íons W à matriz de CCTO, foram realizadas simulações atomísticas foi utilizada a equação de *Buckingham* (Eq. 17), levando-se em considerações os termos de Coulomb e de curto-alcance, a qual baseia-se no modelo de *Born*. Dessa forma, foi investigada a incorporação dos íons W^{6+} na estrutura do CCTO.

$$U^{Buckingham} = A \exp\left(\frac{-r_{ij}}{\rho}\right) - \frac{C}{r_{ij}^6} \quad (17)$$

onde $U^{Buckingham}$ é o potencial interatômico de Buckingham, A representa a repulsão entre dois íons i e j separados por uma distância r , a qual está relacionada ao tamanho e “dureza” dos íons, ρ é energia mínima para a distância, e C é o termo incluído para modelar a dispersão. O método de minimização da energia foi adotado, de forma que o ajuste das posições iônicas determina uma estrutura com energia mínima. O modelo *core-shell* (núcleo-casca) foi incluído no tratamento teórico de forma a descrever o efeito da polarizabilidade iônica. Neste modelo, os ânions, formados por um núcleo massivo e uma casca externa sem massa, são conectados a uma mola harmônica (DICK; OVERHAUSER, 1958). A energia dos defeitos foi estimada usando os métodos de *Mott-Littleton*, baseando-se em uma estrutura cristalina particionada em uma região onde relaxações próximas de defeitos são tratadas explicitamente, enquanto para o restante da rede foram utilizados métodos quase-contínuos (HADJARAB; BOUGUELIA; TRARI, 2007). Todos os cálculos foram realizados utilizando o código GULP (*General Utility Lattice Program*) (GALE, 1997). Inicialmente, os valores de potencial estimados foram validados comparando-se as propriedades estruturais e físicas calculadas e experimentais disponíveis para o CCTO. Utilizando-se os parâmetros mostrados na Tabela 3.

Tabela 3 - Potenciais interatômicos e parâmetros de modelamento estrutural para o $CaCu_3Ti_4O_{12}$.

Interações	A (eV)	ρ (Å)	C (eV.Å ⁶)	Constante elástica, k (eV/Å ²)	Carga da casca Y
------------	--------	------------	------------------------	--	------------------

Ca-O	1547,46	0,3260	0,00	-	-
Cu-O	1441,34	0,3006	3,99	-	-
Ti-O	750,96	0,3826	0,00	-	-
W-O	774,14	0,4391	0,00	7,69	5,89
O-O	22764,00	0,1490	43,00	65,30	-2,24

Fonte: Elaborado pelo autor.

3.2.4. Caracterização óptica

Para obtenção dos espectros pela técnica de espectroscopia no ultravioleta-visível (UV-Vis) foi utilizado um espectrofotômetro modelo Cary 50 Bio (Varian, Estados Unidos) operado em modo de reflectância difusa. As medidas foram obtidas com as amostras na forma de pó a temperatura ambiente. Os espectros foram obtidos para comprimentos de onda entre 360 e 830 nm. A energia do *bandgap* (E_{gap}) do material foi determinada utilizando-se o modelo de Kubelka-Munk (PATEL et al., 2016) (Eq. 18),

$$F(R)h\nu = C_1(R_\infty(h\nu - E_{gap})^n) \quad (18)$$

onde, $F(R)$ é a função de Kubelka-Munk e representa o coeficiente linear de absorção, ν é a frequência da luz, h a constante de Planck ($h=6,626 \times 10^{-34}$ J.s), C_1 uma constante de proporcionalidade, R_∞ é a reflectância considerada para uma amostra de espessura infinita e E_{gap} corresponde à energia do *bandgap*. Em seguida, os valores de E_{gap} foram obtidos pelo método gráfico a partir das curvas de Tauc (VIEZBICKE et al., 2015), construídas aplicando-se os modelos matemáticos necessários.

As medidas de fotoluminescência foram realizadas no Instituto de Química na Unicamp (Campinas), em um espectrofluorímetro da marca ISS, modelo PC1. Uma lâmpada de Xenônio de 300 W foi utilizada como fonte de excitação o passo foi fixado em 0,5 nm e foram utilizadas fendas ópticas de 1 mm. Foram realizadas medidas utilizando comprimentos de onda de excitação foi de 250, 350 e 440 nm. O ângulo entre a amostra e o feixe incidente foi fixado em aproximadamente 45°.

A eficiência radiante (η_r) de um semiconductor descreve sua capacidade de converter potência óptica (fótons) em emissão de luz. A Eq. 19 foi usada para estimar a eficiência radiante de todas as amostras:

$$\eta_r = \frac{E}{A} \quad (19)$$

onde E corresponde à área sob a curva do espectro de excitação e A à área sob a curva do espectro de emissão para cada uma das amostras (BRIL; DE JAGER-VEENIS, 1976).

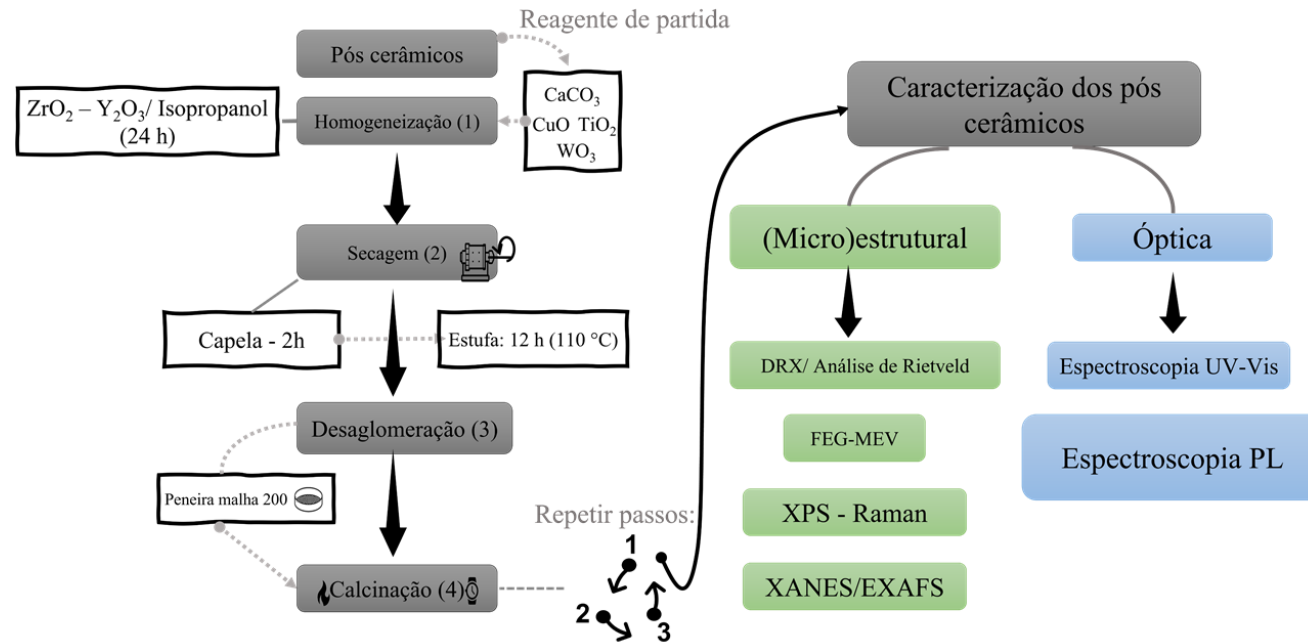
Finalmente, os espectros de emissão fotoluminescente de cada uma das amostras do sistema $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: x% W (x=0,00–5,00) foram convertidos em pontos pertencentes ao diagrama de cromaticidade (CIE-1931) utilizando-se o software GoCIE V2 (THOMAS, 2009), a partir dos quais foram determinadas as temperaturas de cor correlacionadas (*CCT*) para cada uma das amostras, de acordo com a Eq. 20 (MCCAMY, 1992):

$$CCT = -449n^3 + 3525n^2 + 6823.2n + 5520.3 \quad (20)$$

onde $n = \frac{x-x_e}{y-y_e}$, $x_e = 0.332$ e $y_e = 0.186$, e x e y correspondem às coordenadas de cada amostra no diagrama de cromaticidade (CIE).

Finalmente, a Figura 11 apresenta um fluxograma completo no qual todas as etapas para a preparação dos pós cerâmicos do sistema $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: x % W via reação em estado sólido e as técnicas utilizadas para caracterização da (micro)estrutura e da resposta óptica do material são mostradas em ordem de execução.

Figura 11 - Fluxograma ilustrando as etapas de preparação pelo método de reação em estado sólido e a caracterização de cerâmicas à base de CCTO na forma de pós.



Fonte: Elaborado pelo autor.

3.3. PREPARAÇÃO DAS CERÂMICAS NA FORMA DE *PASTILHA*

Aos pós preparados por reação de acordo com o procedimento explanado no item 4.1, foram adicionados 5% de álcool polivinílico e 3% de água como ligante e plastificante, respectivamente, visando a obtenção de corpos cerâmicos com densidades “a verde” acima do 50% da densidade teórica, livres de trincas e imperfeições. Então, os pós foram conformados na forma de pastilhas cilíndricas com diâmetro de 12 mm e espessura de 1,2 mm pela técnica de prensagem uniaxial de efeito simples usando uma pressão de 20 MPa. Essa condição foi escolhida com base em trabalhos prévios publicados pelo grupo (COTRIM et al., 2020).

Após o processo de conformação, os corpos cerâmicos foram sinterizados em duas etapas. Inicialmente, para eliminar material orgânico, a temperatura foi elevada até 450°C a uma taxa de aquecimento de 2°C/min com patamar de 1 hora. Então, a temperatura foi elevada até a temperatura de sinterização (1100°C) a uma taxa de aquecimento de 5°C/min, na qual foi mantida por um patamar (2 horas). As amostras foram resfriadas até a temperatura ambiente a uma taxa de 5°C/min. A temperatura de sinterização foi determinada por meio de análise dilatométrica, realizada em equipamento Anter (modelo Unitherm 1161). As amostras foram submetidas a aquecimento entre temperatura ambiente e 1150°C (5°C/min).

3.4. CARACTERIZAÇÃO DAS CERÂMICAS NA FORMA DE *PASTILHA*

3.4.1. Caracterização térmica – Análise Dilatométrica (DLA)

As análises dilatométricas (DLA) foram realizadas utilizando-se o equipamento da Anter (modelo Unitherm 1161) localizado no Centro de Desenvolvimento de Materiais Funcionais (CDMF) da Universidade de São Paulo (USP), campus Cidade Universitária. Os experimentos foram realizados em atmosfera de ar atmosférico entre 30 e 1000°C, a uma taxa de aquecimento de 5°C/min, patamar a 1150°C e resfriamento de 10°C/min.

3.4.2. Caracterização (micro)estrutural

A estrutura cristalina das amostras na forma de *pastilha* foi avaliada por difratometria de raios X usando um difratômetro de raios X Shimadzu modelo XDR7000, disponível no Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas (Unicamp), operado a 40 kV/25 mA, utilizando-se a radiação K_{α} do Cobre ($\lambda \approx 1,5406$ Å). As análises foram realizadas no intervalo $10 < 2\theta < 110^{\circ}$, com passo de $0,02^{\circ}$, tempo de coleta de $2^{\circ}/\text{min}$, e fenda de recepção de 0,15 mm. Para determinação fases cristalinas os difratogramas

foram comparados às fichas cristalográficas obtidas na base de dados ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*). Análise estrutural quantitativa foi realizada utilizando o método de Rietveld (RIETVELD, 1969) no software Topas V.5 em sua versão acadêmica (COELHO, 2018). A proporção de fases nas amostras em função de parâmetros estatísticos (R_{exp} , R_{wp} , R_{exp} , χ^2) e estruturais (R_{bragg}).

A microestrutura das amostras na forma de *pastilha* foi caracterizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com um canhão de elétrons FEG *Schottky* com tensão de aceleração entre 500 e 30 kV, em modo de elétrons secundários e retroespalhados, equipamento disponível no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano - CNPEM, Campinas). Além disso, foi realizada análise da composição por Energia Dispersiva de Elétrons (EDS). Para isso, foi realizada preparação ceramográfica das amostras mediante lixamento progressivo com lixas de SiC (200, 400, 800, 1200 e 2000). As amostras foram polidas utilizando pasta de diamante (3 μm). Em seguida os grãos foram revelados por ataque térmico 100°C abaixo da temperatura de sinterização. O tamanho médio dos grãos foi determinado utilizando o software *ImageJ* a partir das micrografias obtidas.

3.4.3. Caracterização física – Densidade Aparente (Método de Arquimedes)

A resposta dielétrica em cerâmicas eletroeletrônicas, depende de fatores intrínsecos e extrínsecos. A perda dielétrica ($\tan\delta$) é fortemente dependente da estrutura cristalina (fator intrínseco), descrita pelo comportamento dos fônons no material na presença de campo elétrico externo. Além disso, perdas extrínsecas originam-se da presença de poros, contornos de grão, microtrincas, etc (VALANT; SUVOROV, 2003; BAHADUR et al., 2008). Portanto, a determinação da porosidade e das características dos poros (e.g., tamanho, morfologia, posição, etc.) é fundamental para prever o comportamento elétrico de cerâmicas eletroeletrônicas (e.g., $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$).

Para determinar a densidade aparente (D_a) das amostras cerâmicas na forma de *pastilha*, os corpos de prova foram imersos em água destilada durante 24 horas. Então, utilizando-se uma balança hidrostática foram medidas a massa submersa ($m_{submersa}$) e úmida ($m_{úmida}$) das pastilhas em balança semi-analítica (Marte, modelo AL 500C) com precisão de 0,001 g. Para medir a massa úmida, apenas foi retirado o excesso de umidade em papel umedecido. Finalmente, a massa seca (m_{seca}) das amostras foi medida após 24 horas à 110°C em estufa, a fim de eliminasse totalmente a água. D_a foi determinada,

levando em consideração a presença de poros fechados e o volume da parte sólida de acordo com a Eq. 21 (“ASTM C373 – 14a, Standard Test Method for Water Absorption, Pastilha Density, Apparent Porosity, and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products, Ceramic Tiles, and Glass Tiles”, 2016).

$$D_a = \frac{m_{seca}}{(m_{úmida} - m_{submersa})} \rho_{água} \quad (21)$$

3.4.4. Caracterização da resposta dielétrica

As propriedades dielétricas foram determinadas pela técnica de espectroscopia de impedância utilizando um analisador de resposta de frequência Metrohm Autolab B.V. (modelo PGSTAT128N) entre 1Hz e 1MHz operando a 100 mV. Para calcular os valores de permissividade elétrica (ε') e perda dielétrica ($\tan\delta$) foram utilizadas as Eqs. (22-26):

$$C' = \frac{Z''}{\omega|Z|} \quad (22)$$

$$C'' = \frac{Z'}{\omega|Z|} \quad (23)$$

$$\varepsilon' = \frac{C' d}{\varepsilon_0 A} \quad (24)$$

$$\varepsilon'' = \frac{C'' d}{\varepsilon_0 A} \quad (25)$$

onde A corresponde à área do eletrodo, de outro, depositado a temperatura ambiente por DC-sputtering de forma a obter-se uma configuração Au/CaCu₃Ti₄O₁₂/Au. d representa a espessura da amostra, C' e C'' a capacitância real e imaginária, ε_0 a permissividade no vácuo ($8.8542 \times 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$), e Z' , Z'' e $|Z|$ a impedância real, imaginária e o módulo da impedância, respectivamente.

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (26)$$

Para determinação das energias de ativação dos grãos (E_g) e dos contornos de grão (E_{cg}) foram feitas medidas de espectroscopia de impedância utilizando um analisador de resposta de frequência Metrohm Autolab B.V. (modelo PGSTAT128N) entre 1 Hz e 1 MHz operando a 100 mV. As medidas foram obtidas em diferentes temperaturas (25 a 300°C). A condutividade alternada (σ_{AC}) foi determinada pela Eq. 27:

$$\sigma_{AC} = \omega \varepsilon_0 \varepsilon' \tan \delta = \omega \varepsilon_0 \varepsilon'' \quad (27)$$

onde ω representa a frequência angular. Então, para estimar as energias de ativação deve-se usar a lei de *Arrhenius* (Eq. 28), a qual define σ em função de $1/T$.

$$\sigma = \sigma_0 e^{(-\frac{E_a}{k})\frac{1}{T}} \quad (28)$$

onde σ_0 é um fator pré-exponencial, E_a a energia de ativação, k_B a constante de Boltzmann ($\approx 8,617 \times 10^{-5}$ eV.K⁻¹), e T a temperatura absoluta (em K). E_g e E_{cg} foram estimados medindo-se o coeficiente angular da curva σ vs. $1000/T$ a frequências elevadas ($f \sim 10^6$ Hz) e baixas ($f \sim 1$ Hz), respectivamente (BOONLAKHORN; THONGBAI, 2020; COTRIM et al., 2020).

A resistência nos contornos de grão (R_{cg}) foi estimada utilizando-se a Eq. 29 (IRVINE; CORCORAN; CANALES-VAZQUEZ, 2002; COTRIM et al., 2020):

$$Z''_{m\acute{a}x} = \frac{R_{cg}}{2} \quad (29)$$

3.4.5. Caracterização da resposta não-ôhmica

Para determinação do comportamento não-ôhmico do sistema $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: x% W foram utilizadas medidas J vs. E obtidas a partir de uma fonte de tensão pulsada e estabilizada Keithley (modelo 237), com tensão variando entre 0 e 1100 V operando a 10mA, com tempo de 0,5 s entre ponto e ponto. Os diferentes parâmetros como coeficiente de não linearidade (α), corrente de fuga (I_f) e o campo elétrico de ruptura (E_R), foram determinados a partir das Eqs. 30-32.

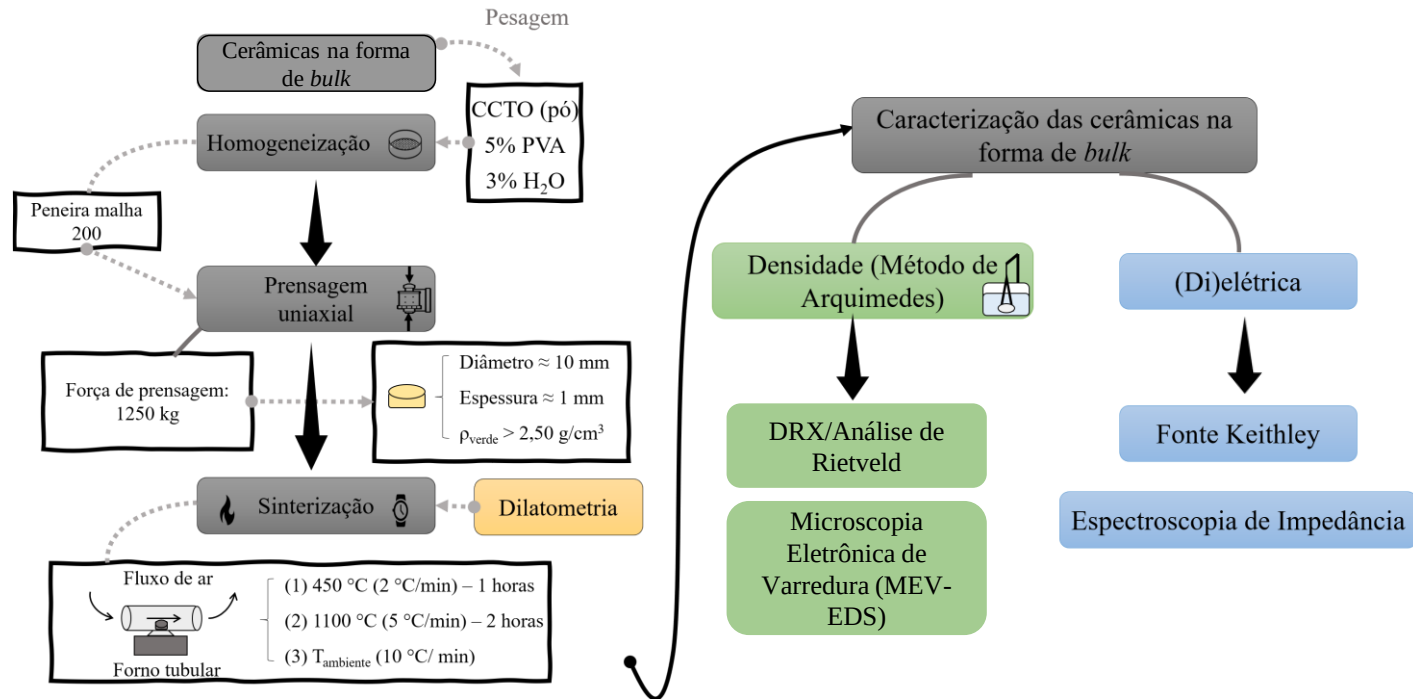
$$\alpha = \frac{\log J_{10mA/cm^2} - \log J_{1mA/cm^2}}{\log E_{10mA/cm^2} - \log E_{1mA/cm^2}} \quad (30)$$

$$E_R = E_{1mA/cm^2} \quad (31)$$

$$I_F = 0,75 \times I_{E_{1mA/cm^2}} \quad (32)$$

A Figura 12 mostra as etapas de preparação das cerâmicas na forma de *pastilha* na forma de um fluxograma.

Figura 12 - Fluxograma ilustrando as etapas de preparação pelo método de reação em estado sólido e a caracterização de cerâmicas à base de CCTO na forma de *pastilha*.



Fonte: Elaborado pelo autor.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. CARACTERIZAÇÃO DAS CERÂMICAS NA FORMA DE PÓ

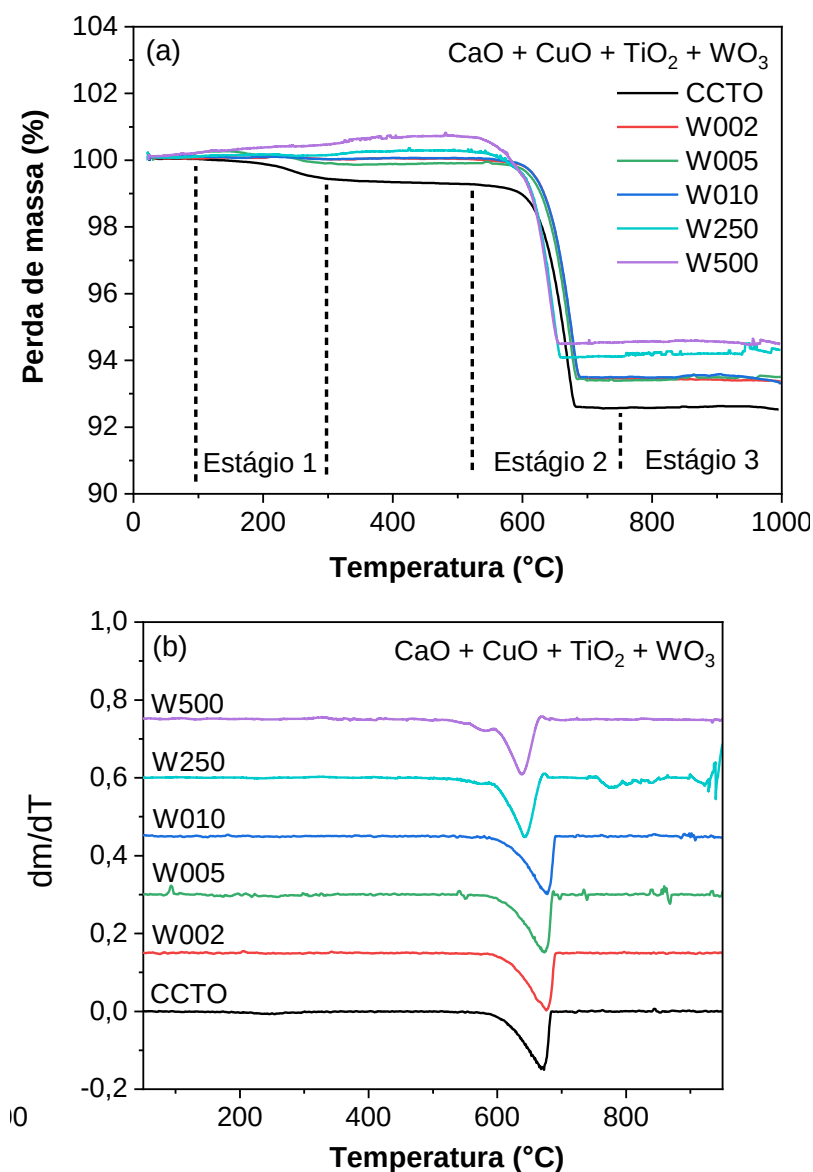
4.1.1. Caracterização térmica

Cada uma das misturas dos pós precursores (CaO, CuO, TiO₂, WO₃) foi caracterizada por análise termogravimétrica (TG/DTG, Fig. 13a-b). Estas curvas evidenciam o efeito da adição dos íons W na cinética de reação para a formação da fase cristalina de interesse. A curva TG pode ser dividida em três regiões distintas. A etapa 1 caracteriza-se por uma perda de massa sutil ($\Delta m \approx 0,1-0,4\%$), entre aproximadamente 100 e 300°C, o qual pode ser associado à umidade absorvida pelas amostras. Entre 550 e 750°C, na etapa 2 observa-se a decomposição térmica do carbonato de cálcio (CaCO₃) acompanhado pela perda de dióxido de carbono (CO₂) para a atmosfera (LI et al., 2017), de acordo com a Eq. 33. Essa observação experimental está de acordo com a literatura (Gallagher et al. 1973).



A etapa 3 corresponde à formação da fase cerâmica de interesse e difusão dos íons adicionados (W) em sua estrutura cristalina. A Figura 13 (b) (DTG) mostra que para W002, W005 e W010, T_C aumenta em relação à amostra CCTO. Para as amostras W250 e W500, T_C diminui. Analisando-se os gráficos apresentados na Fig. 13 (a-b), fica evidente que a temperatura de cristalização (T_C) da fase cerâmica de interesse (Etapa 3), CCTO, diminui levemente nas amostras W250 e W500 relativamente às outras amostras (CCTO, W002, W005 e W010).

Figura 13 – (a) Curvas TG e (b) DTG obtidas para as misturas de precursores em atmosfera de ar atmosférico com uma taxa de aquecimento de 5°C/min.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Tabela 4 mostra os valores de Δm (%) medidos experimentalmente em função do teor de W adicionado. De acordo com os valores experimentais de Δm , não há variação significativa associada à variação do percentual de W em cada uma das amostras.

Tabela 4 - Percentuais de perda de massa dividido por etapas para as misturas de precursores do CCTO para as amostras CCTO, W002, W005, W010, W250 e W500.

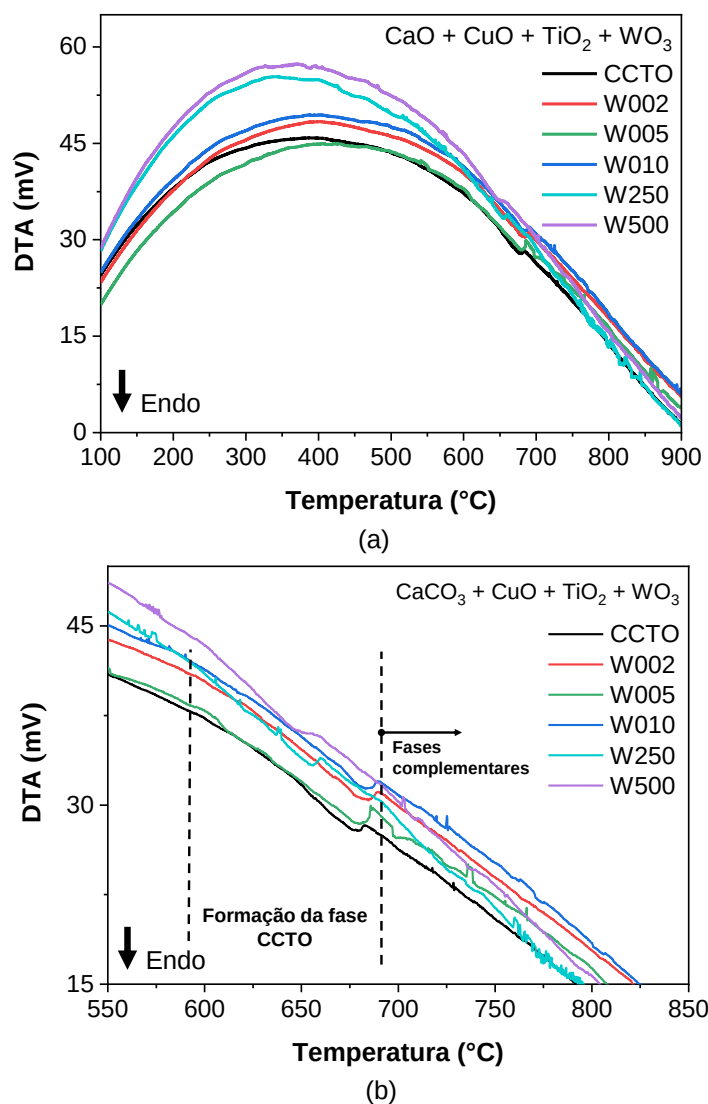
		Amostras					
		CCTO	W002	W005	W010	W250	W500
Estágio 1: Evaporação	Δm S1 (%)	0,40	0,16	0,16	0,05	0,07	0,07
Estágio 2: decomposição - CaCO ₃	Δm S2 (%)	4,79	4,64	4,64	4,68	4,42	4,44
	Δm - total (%)	5,19	4,80	4,80	4,73	4,49	4,51

Fonte: Elaborado pelo autor.

Todas as amostras foram calcinadas à mesma temperatura (900°C). Além disso, a literatura reporta a obtenção da fase CCTO por reação em estado sólido a 900°C (RAMÍREZ et al., 2006; CORTÉS et al., 2021).

A Figura 14 (a-b) mostra as curvas de DTA obtidas para cada uma das amostras. A análise das curvas reforça a hipótese de perda de massa por desidratação na etapa 1, processo endotérmico. Durante a etapa 2, a decomposição térmica do CaCO₃ também constitui um evento endotérmico. É importante notar que o pico endotérmico único observado na curva de DTA em temperaturas a partir de 680°C indica a decomposição do CaCO₃ e formação da fase CCTO (MOLTÓ, 2010; VAZ, 2016; ORREGO et al., 2018).

Figura 14 – Curvas DTA obtidas para as misturas de precursores em atmosfera de ar atmosférico com uma taxa de aquecimento de 5 °C/min.



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.1.2. Caracterização (micro)estrutural

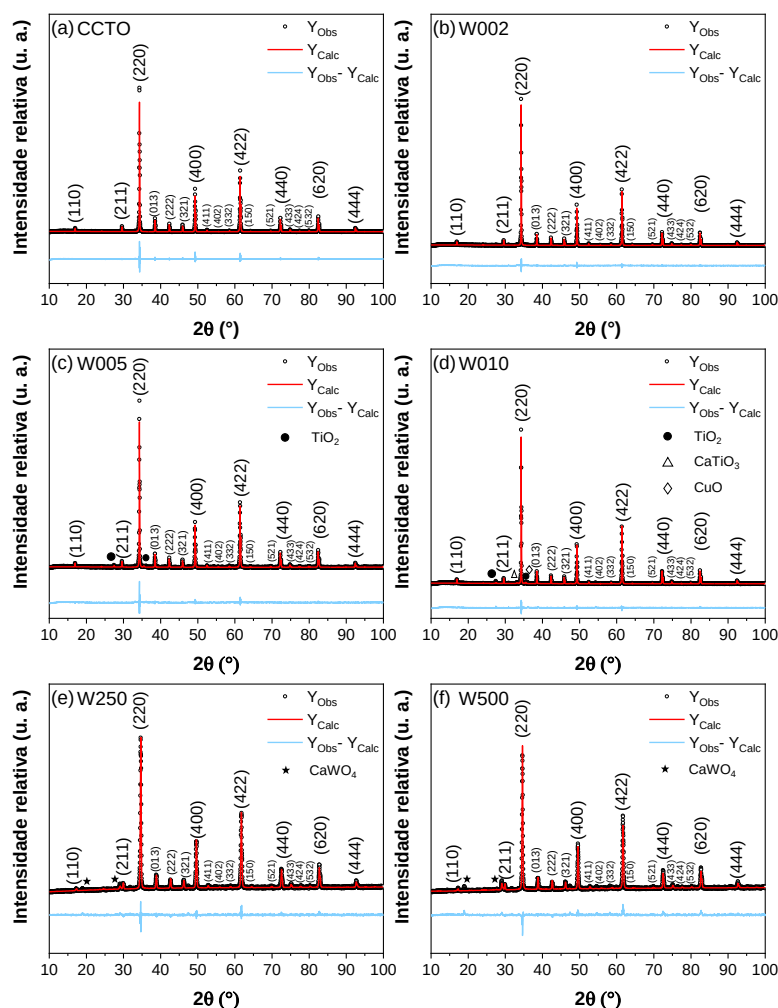
4.1.2.1. Difratometria de raios X (DRX)

A técnica de difratometria de raios X (DRX) foi usada com o objetivo de caracterizar qualitativa e quantitativamente a estrutura a longo alcance dos pós cerâmicos do sistema $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: x % W calcinados à 900 °C durante 12 horas como função do teor de W. O refinamento das estruturas cristalinas obtidas foi realizado utilizando-se o método de Rietveld, e comparado a padrões de difração com fichas cristalográficas indexadas no ICSD. Nas amostras CCTO e W002 todos os picos foram indexados pela fase CCTO (ICSD #259849) com estrutura perovskita cúbica e grupo espacial $Im-3$. Nas

amostras com concentrações superiores a 0,05 % W (W005, W010, W250 e W500) são observados picos associados a TiO_2 (ICSD #33840) com estrutura do tipo rutilo e grupo espacial $P42/mnm$, CaTiO_3 (CCTO) com estrutura perovskita ortorrômbica (ICSD #74213) e grupo espacial $Pbnm$. Nas amostras W005 e W010 picos referentes à fase CuO tetragonal (ICSD #69094) com estrutura tenorita e grupo espacial $C12/c$, foram indexados em $2\theta \approx 36,1^\circ$. A formação de fases complementares pode ser associada à incorporação dos íons W ($R_{W^{6+}}=0,600\text{\AA}$) nos sítios de Ti ($R_{Ti^{4+}}=0,605\text{\AA}$) (SHANNON, 1976). Entretanto, diferença de valência entre os íons W^{6+} e Ti^{4+} podem gerar a dissociação do CCTO nas fases CaTiO_3 (CTO), TiO_2 e CuO. Substituições W: Ti na fase CTO são compensadas pela formação de defeitos. Dessa forma, nas amostras W250 e W500 observa-se a formação da fase CaWO_4 (ICSD #60549) com estrutura scheelita e grupo espacial $I41/a$, a partir da combinação do excesso de íons Ca e W presentes no sistema, dando origem ao sistema cerâmico $\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$. De acordo com essa hipótese é possível explicar o desaparecimento da fase CuO nas amostras W250 e W500. É importante destacar que a síntese de compósitos cerâmicos à base de CCTO tem sido utilizada como estratégia, inclusive em nosso grupo de pesquisa, com o objetivo de otimizar as propriedades (di)elétricas do material.

A Figura15 (a-f) mostram as curvas obtidas a partir do refinamento das estruturas para os pós cerâmicos do sistema $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: x% W calcinados à 900°C durante 12 horas. A partir da comparação entre os dados experimentais obtidos por DRX e fichas cristalográficas padrões disponíveis em base de dados é possível avaliar a evolução da estrutura cristalina em função do aumento do percentual de W. A análise das curvas obtidas permite notar que o modelamento entre os dados experimentais e calculados foi adequado. De acordo com os resultados obtidos pode-se inferir que o limite de solubilidade dos íons W na matriz de CCTO está entre 0,10 e 2,50 %W.

Figura 15 – Refinamento de *Rietveld* para as amostras CCTO, W002, W005, W010, W250 e W500 na forma de pó.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os parâmetros geométricos (Tabela 5) do refinamento indicam uma expansão da célula unitária. O parâmetro R_{Bragg} representa uma função matemática dependente da intensidade dos picos, a qual está intrinsecamente relacionada a estrutura cristalina de um material. Dessa forma, utiliza-se o R_{Bragg} para determinar a aderência entre os dados experimentais e calculados, de forma que $R_{Bragg}=1$ representa seu valor ideal (MCCUSKER et al., 1999). Entre os parâmetros de *Rietveld* (Tabela 5), destacam-se três: (1) R_{wp} , relacionado à convergência do refinamento para os dados observados; (2) R_{exp} , valor esperado para R_{wp} ; e (3) χ^2 , razão entre R_{wp} e R_{exp} . Todos esses parâmetros indicam a confiabilidade do refinamento, tendo a unidade como valor ideal. É importante levar em consideração que R_{wp} , R_{exp} e χ^2 fornecem uma avaliação sobre a qualidade do refinamento em relação ao perfil dos difratogramas, enquanto R_{Bragg} deve ser utilizado

para avaliar o modelo estrutural refinado. Os parâmetros de Rietveld, $1,24 < \chi^2 < 1,52$ e $1,01 < R_{Bragg} < 4,71$, indicam elevada confiabilidade dos dados obtidos por meio das operações de refinamento (MCCUSKER et al., 1999).

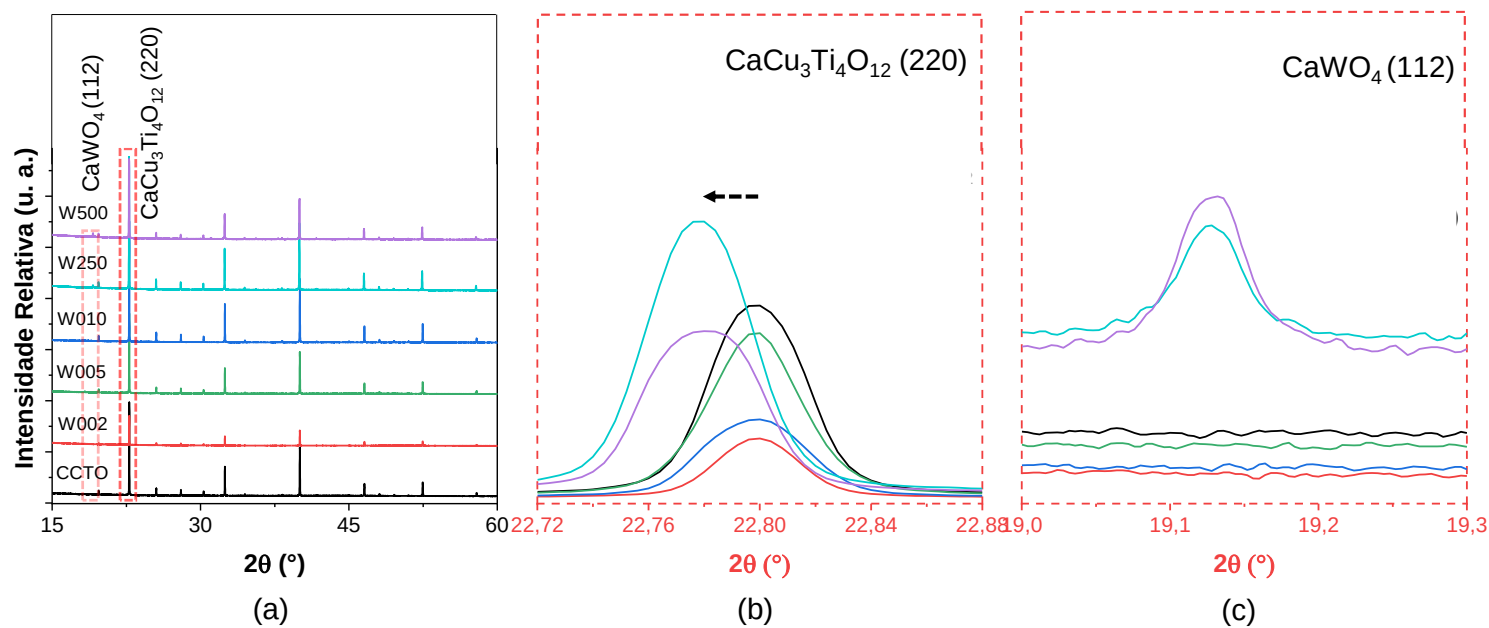
Tabela 5 – Parâmetros estruturais obtidos por refinamento para as amostras CCTO, W002, W005, W010, W250 e W500 na forma de pó.

Samples	CaCu ₃ Ti ₄ O ₁₂			TiO ₂			CaTiO ₃			CuO			CaWO ₄			Rietveld parameters			
	V (Å ³)	phase (%)	R _{Bragg}	V (Å ³)	phase (%)	R _{Bragg}	V (Å ³)	phase (%)	R _{Bragg}	V (Å ³)	phase (%)	R _{Bragg}	V (Å ³)	phase (%)	R _{Bragg}	R _{exp}	R _{wp}	R _p	χ ²
CCTO	404,0	100,0	1,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3,8	5,1	4,0	1,4
W002	404,2	100,0	1,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3,8	5,8	4,3	1,5
W005	403,9	97,2	1,1	63,8	2,8	3,6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4,2	5,3	4,2	1,3
W010	404,2	92,3	1,0	62,5	2,1	1,3	223,5	2,2	1,1	81,7	3,4	0,7	-	-	-	3,6	5,5	4,0	1,5
W250	405,1	98,4	3,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	314,1	1,6	0,9	4,6	5,8	4,6	1,3
W500	405,2	96,5	4,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	314,1	3,5	1,6	4,3	5,9	4,7	1,2

Fonte: Elaborado pelo autor.

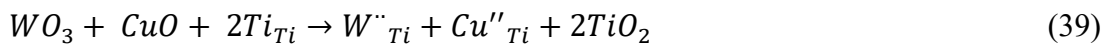
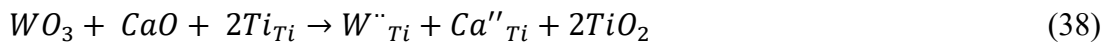
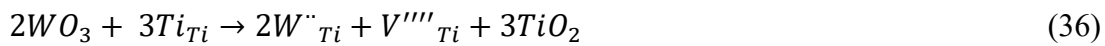
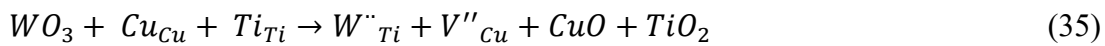
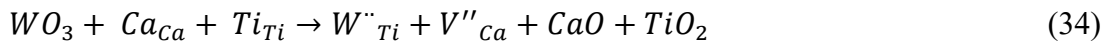
A Figura 16 (a) mostra os difratogramas obtidos utilizando-se radiação síncrotron ($\lambda \approx 1,034 \text{ \AA}$) em um difratômetro com geometria *Debye-Scherrer*. A análise dos difratogramas revela picos estreitos, comprovando a obtenção de um material com elevada cristalinidade. Todas as amostras apresentaram a fase CCTO como componente principal, para a qual foram identificados os planos cristalográficos (índices de *Miller*). Picos de fases secundárias (TiO_2 , CTO, CuO e CaWO_4) foram identificados de acordo com o refinamento realizado, corroborando os resultados obtidos. A Figura 16 (b) ilustra o deslocamento do pico relativo ao plano cristalográfico (220) para ângulos 2θ menores em função do aumento do teor de W. Esse movimento relativo dos picos pode ser indicativo da expansão da célula unitária, corroborando os resultados do refinamento estrutural mostrado na Tabela 5, e que confirmam o aumento do volume da célula unitária como resultado da incorporação dos íons W nos sítios do íon Ti. Analogamente, a Figura 16 (c) demonstra a expansão da célula unitária do CaWO_4 , o que pode estar associado à incorporação de íons Cu^{2+} nos sítios do íon Ca^{2+} (Tabela 6).

Figura 16 – Difratoograma de raios X obtido obtidos utilizando radiação síncrotron ($\lambda \approx 1,034 \text{ \AA}$) ilustrando a evolução estrutural as amostras CCTO, W002, W005, W010, W250 e W500 na forma de pó.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Para explicar a evolução estrutural do CCTO em função das adições de W são propostas reações de Kroger-Vink (Eq. 34 -40). A partir das reações de defeito indicadas é possível explicar a formação de pequenas quantidades da fase CTO, em função da deficiência de íons Cu^{2+} e excesso de íons Ca^{2+} na estrutura do CCTO (OLIVEIRA et al., 2017). Analisando-se os resultados obtidos a partir do refinamento das estruturas e os espectros de difração propõe-se que a interação dos íons W adicionados com a estrutura cristalina do CCTO ocorra segundo a Eq. 34, com formação das fases CaO e TiO_2 as quais podem ainda combinar-se formando o CaTiO_3 . Além disso, de acordo com a equação 35 formam-se pequenas quantidades da fase CuO, gerando deficiência de cobre na estrutura do CCTO e contribuindo para a formação da fase CTO. Para adições a partir de 0,50% W não há formação da fase CuO, indicando que o mecanismo proposto na Eq. 35 pode ser dominante nessas amostras. Dessa forma é possível explicar a formação da fase CaWO_4 , pela reação entre CaO, produto da reação 34 e excesso de WO_3 , conforme ilustra a equação 5.8.



A Tabela 6 mostra o percentual dos sítios de Ti^{4+} na célula unitária do CCTO ocupado por íons W^{6+} em função do teor de W adicionado (fator de ocupação). Para as amostras CCTO e W002 nota-se um aumento do fator de ocupação com o aumento do percentual de W, de 0,00% na amostra CCTO para aproximadamente 3,00% na amostra W002. As amostras W005, W010, W250 e W500 ($x=0,05-5,00$) apresentam um fator de ocupação em torno de 2,00%. Baseado nos raios iônicos dos cátions W^{6+} ($R_{\text{W}^{6+}}=0,600 \text{ \AA}$) e Ti^{4+} ($R_{\text{Ti}^{4+}}=0,605 \text{ \AA}$) espera-se uma redução contínua do volume da célula unitária em função do aumento do percentual adicionado de W devido ao efeito eletrostático/estérico

exercido sobre a vizinhança na estrutura cristalina. Essa hipótese foi corroborada pelos dados de fator de ocupação obtidos a partir do refinamento das estruturas, que confirmam que o volume da célula unitária é tão menor quanto maior o fator de ocupação dos sítios de Ti por íons W. Esses resultados obtidos a partir do refinamento das estruturas pelo método de Rietveld corroboram a hipótese de que os íons W adicionados à estrutura ocupam sítios do íon Ti.

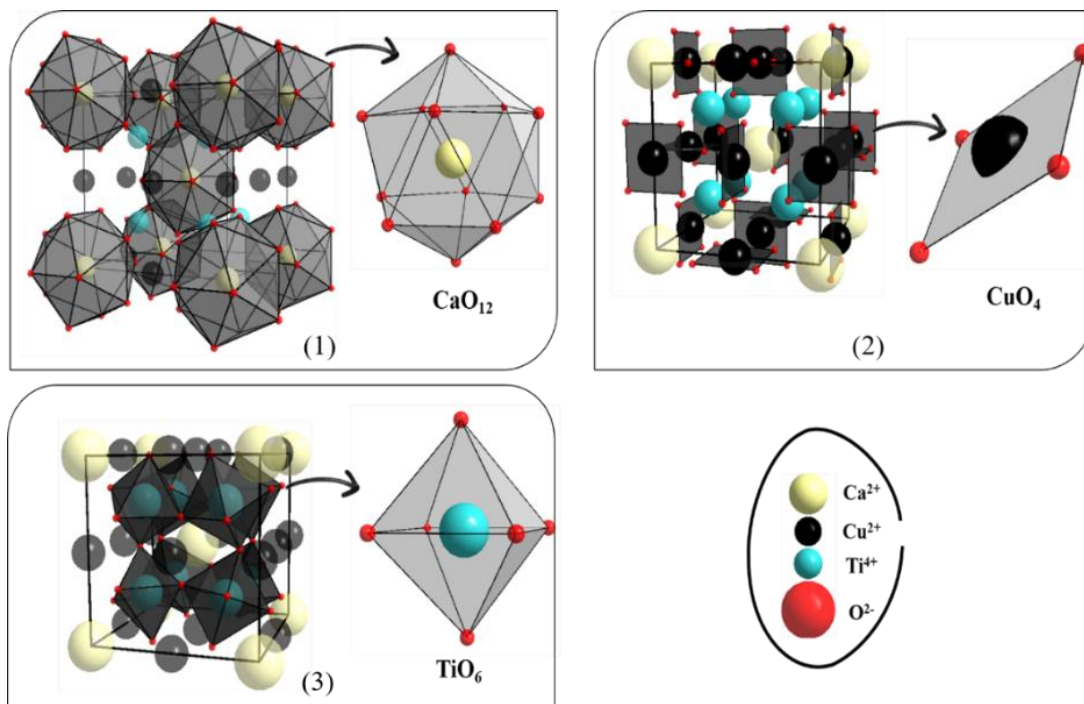
Tabela 6 – Volume da célula unitária no CCTO, fator de ocupação dos íons W^{6+} e Ti^{4+} no sítio B (0.250. 0.250. 0.250) do CCTO, e fator de ocupação dos íons Cu^{2+} e Ca^{2+} no sítio A (0.000. 0.250. 0.625) do $CaWO_4$ obtidos por refinamento de Rietveld.

Amostra	$CaCu_3Ti_4O_{12}$			$CaWO_4$		
	V ($\text{\AA}^3$)	Occ. W^{6+} (%)	Occ. Ti^{4+} (%)	V ($\text{\AA}^3$)	Occ. Cu^{2+} (%)	Occ. Ca^{2+} (%)
CCTO	404,0	0,0	100,0	-	-	-
W002	404,2	2,9	97,1	-	-	-
W005	404,0	1,9	98,0	-	-	-
W010	404,2	3,3	97,9	-	-	-
W250	405,1	1,7	98,3	314,1	40,1	59,9
W500	405,2	1,9	98,2	314,1	25,5	74,6

Fonte: Elaborado pelo autor.

Utilizando-se o software Diamond 4 em sua versão DEMO foram construídos modelos estruturais para cada uma das amostras, CCTO, W002, W005, W010, W250 e W500, a partir dos dados obtidos por refinamento de *Rietveld*. A Figura 17 mostra o modelo de célula unitária obtido para a amostra CCTO, detalhando cada um dos poliedros de coordenação formadores da rede cristalina: (1) dodecaedros de CaO_{12} (2) quadrados planares de CuO_4 e (3) octaedros de TiO_6 .

Figura 17 – Modelo de célula unitária obtido para o pó cerâmico do sistema $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: 0,00% W a partir dos resultados de refinamento.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tendo como base os parâmetros de forma dos picos indexados pela fase CCTO foi estimado o tamanho de cristalito para os pós cerâmicos do sistema $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: x% W, utilizando-se a equação de *Scherrer* (Eq. 4.1). O tamanho de cristalito tem influência direta na emissão fotoluminescente de materiais cerâmicos, constituindo um importante parâmetro de comparação com o tamanho de partícula, obtido a partir dos resultados de microscopia eletrônica de varredura. A Tabela 7 mostra os tamanhos de cristalito calculados para as amostras.

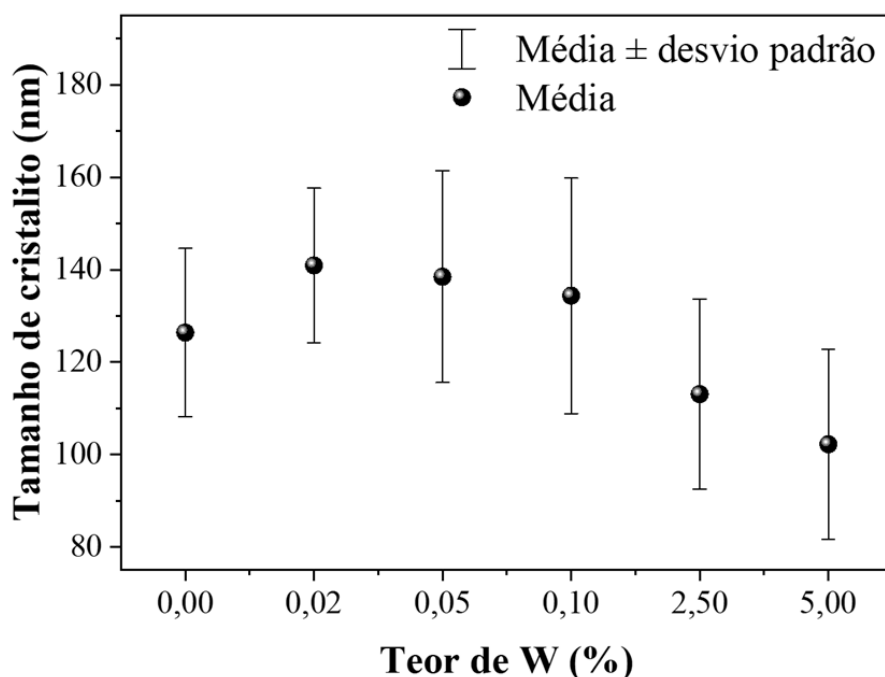
Tabela 7 – Tamanho de cristalito calculados para as amostras CCTO, W002, W005, W010, W250 e W500 na forma de pó utilizando a equação de Scherrer.

Amostra	FWHM (°)	2 θ (°)	θ (°)	L _{hkl} (nm)	L _{médio} (nm)
CCTO	0,042	22,80	11,40	194,5	182,5
	0,047	32,46	16,23	178,1	
	0,049	40,04	20,02	174,8	
W002	0,038	22,80	11,40	214,5	203,4
	0,042	32,46	16,23	199,7	
	0,044	40,04	20,02	196,1	
W005	0,040	22,80	11,40	204,3	199,9
	0,040	32,46	16,23	210,5	
	0,046	40,04	20,02	185,0	
W010	0,042	22,80	11,40	196,1	193,9
	0,040	32,46	16,23	207,6	
	0,048	40,04	20,02	178,2	
W250	0,046	22,79	11,39	176,9	163,2
	0,053	32,43	16,22	158,2	
	0,055	40,00	20,00	154,7	
W500	0,051	22,78	11,39	161,3	147,5
	0,060	32,43	16,22	139,6	
	0,060	40,00	20,00	141,7	

Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 18 mostra uma leve tendência de redução do tamanho de cristalito dos pós cerâmicos com o aumento do teor de W, a qual pode ser associada à maior quantidade de energia disponível no sistema para os precursores durante a formação da estrutura cristalina cerâmica. De acordo com a literatura, o tamanho de cristalito aumenta com a temperatura de calcinação. De acordo com Wang *et al.* (WANG et al., 2007), a intensidade das emissões fotoluminescentes aumente consideravelmente com o aumento do tamanho de partículas e, especialmente, de cristalito. O tamanho de cristalito tem influência ainda maior em materiais cujo tamanho de partícula varia entre 40 e 500 nm.

Figura 18 –Tamanho de cristalito calculados para as amostras CCTO, W002, W005, W010, W250 e W500 na forma de pó.

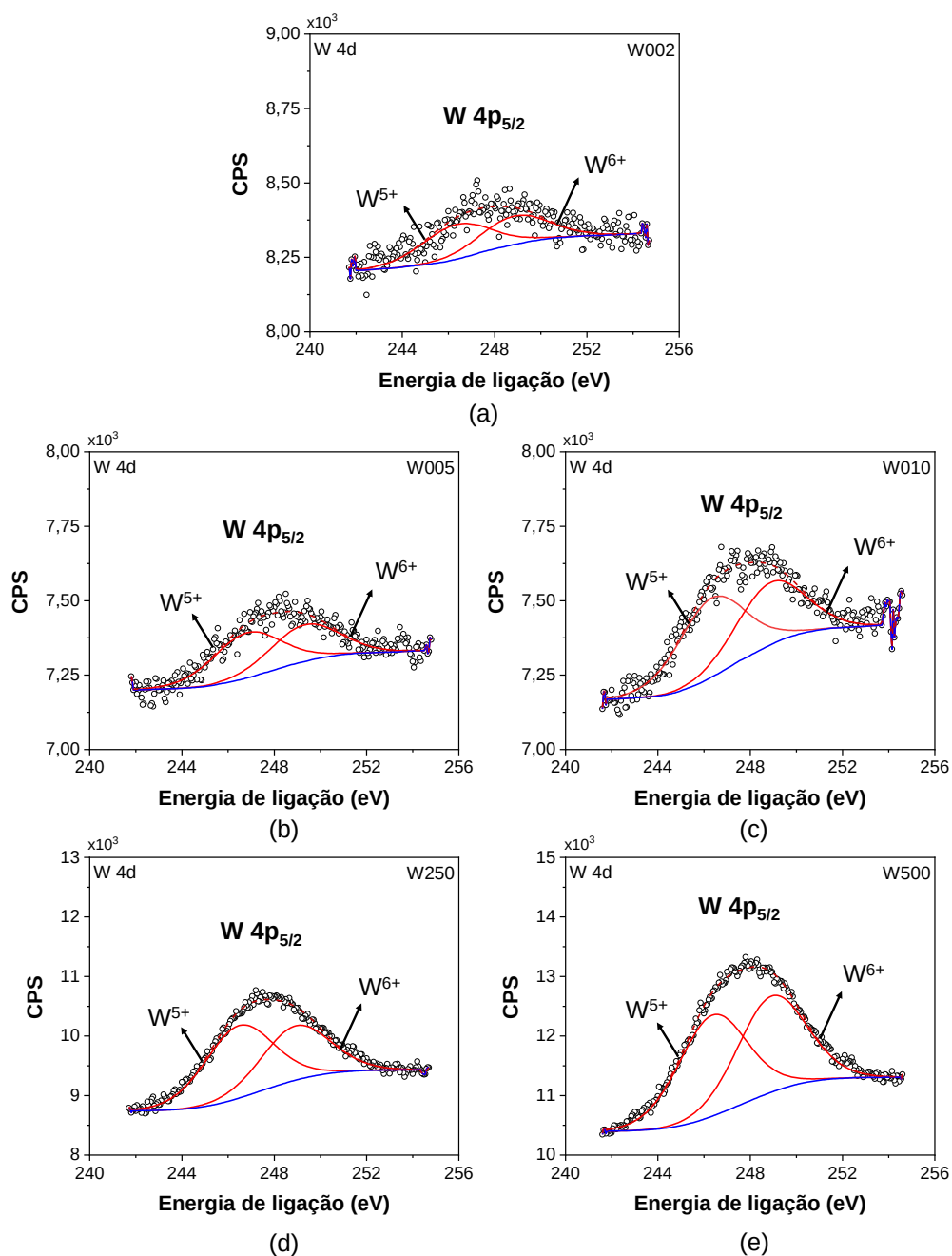


Fonte: Elaborado pelo autor.

4.1.2.2. Espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS)

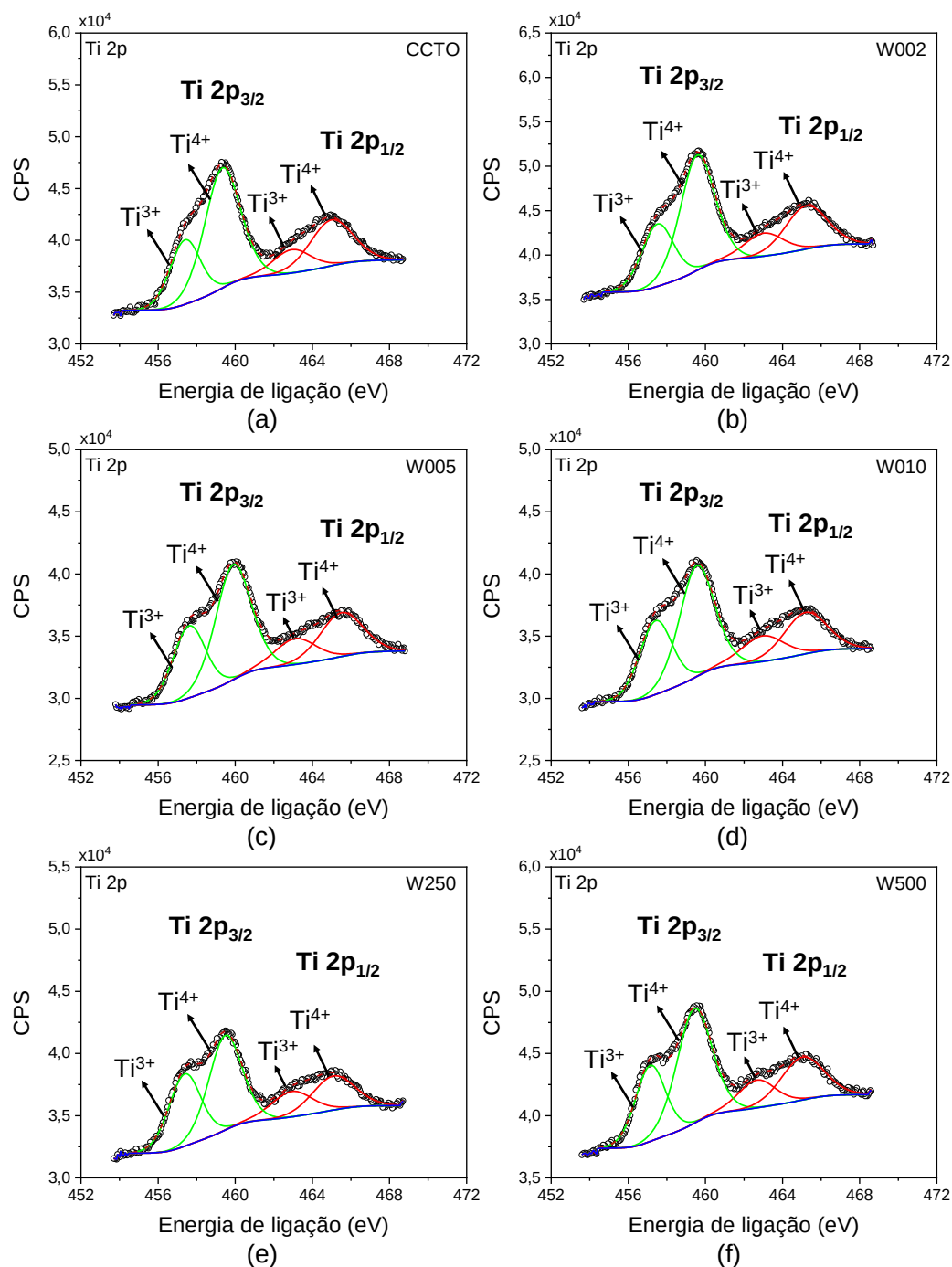
A Figura 19 (a-e) mostra o espectro XPS W $4d$ para as amostras CCTO, W002, W005, W010, W250 e W500 na forma de pó. Para ajustar os espectros W $4d_{5/2}$ foram utilizados dois componentes, WO_3 (W^{6+}) em $\sim 249,0$ eV e W_2O_3 (W^{5+}) em $\sim 246,4$ eV. A razão $W^{5+}:W^{6+}$ permanece aproximadamente constante (55: 45) em todas as amostras - W002, W005, W010, W250 e W500. A Tabela 8 exhibe os parâmetros de ajuste obtidos da deconvolução dos picos de XPS W $4d_{5/2}$, Ti $2p_{3/2}$ e Cu $2p_{3/2}$. A Figura 20 (a-f) mostra os espectros XPS Ti 2p para todas as amostras em estudo. Dois picos foram identificados em $\sim 465,0$ eV e $\sim 459,0$ eV, cada um dos quais foi deconvoluído em dois pares spin-órbita associados ao titânio, indicando a presença simultânea de íons Ti^{3+} e Ti^{4+} na forma de Ti_2O_3 e TiO_2 , respectivamente (MESHIYA et al., 2020). Considerando-se o pico principal de Ti $2p_{3/2}$, em $\sim 459,0$ eV o pico observado pode ser atribuído aos íons Ti^{4+} , enquanto em $\sim 457,0$ eV um segundo pico está associado aos íons Ti^{3+} . Com o aumento do teor de tungstênio é possível notar uma tendência de redução dos íons Ti^{4+} em Ti^{3+} (ver Tabela 8), o que pode estar relacionado com a natureza oxidativa dos íons W (THONGBAI et al., 2012a).

Figura 19 - Deconvolução dos picos de XPS W 4d para as amostras CCTO, W002, W005, W010, W250 e W500 na forma de pó.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 20 - Deconvolução dos picos de XPS Ti 2p para as amostras CCTO, W002, W005, W010, W250 e W500 na forma de pó

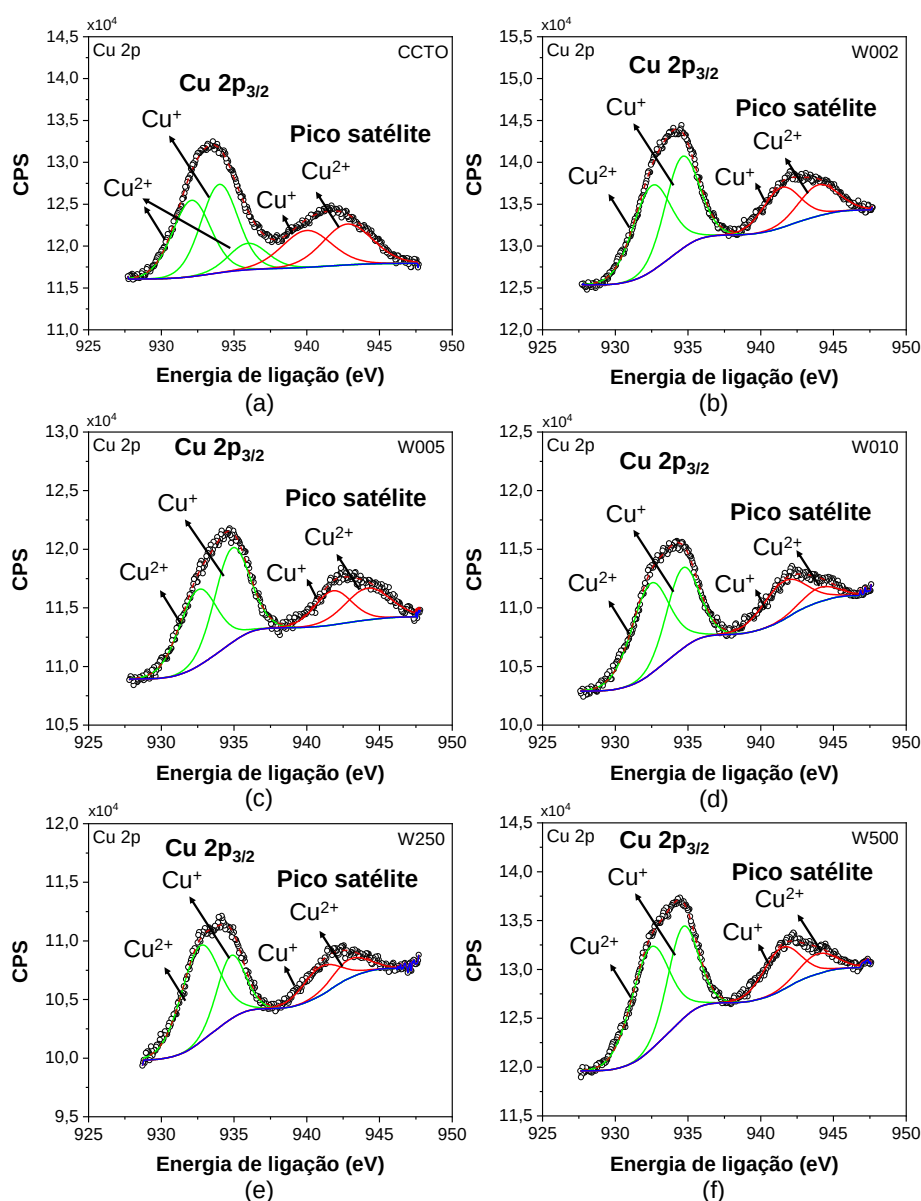


Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 21 (a-e) mostra, para todas as amostras CCTO, W002, W005, W010, W250 e W500 seus respectivos espectros XPS Cu 2p. É possível observar um pico principal assimétrico (~933,0 eV), correspondente aos pares spin-órbita Cu 2p_{3/2} e outro, satélite (~941,0 eV). Este resultado indica a presença simultânea de íons Cu²⁺ e Cu⁺ na estrutura

do CCTO (JUMPATAM; CHANLEK; THONGBAI, 2019; JUMPATAM, 2020; MESHIYA et al., 2020). O pico principal Cu $2p_{3/2}$ foi deconvoluído em dois picos associados aos íons Cu^{2+} na forma de CuO ($\sim 934,7$ eV) e Cu^+ na forma de Cu_2O ($\sim 932,5$ eV) (FOSCHINI et al., 2019; JUMPATAM; CHANLEK; THONGBAI, 2019). Com o aumento do teor de tungstênio adicionados às amostras, é possível notar um aumento na concentração dos íons Cu^+ , conforme mostra a Tabela 8. Consequentemente, a razão $\text{Cu}^{2+} : \text{Cu}^+$ diminui significativamente com a adição de íons W ao sistema CCTO.

Figura 21 - Deconvolução dos picos de XPS Cu $2p$ para as amostras CCTO, W002, W005, W010, W250 e W500 na forma de pó.



Fonte: Elaborado pelo autor.

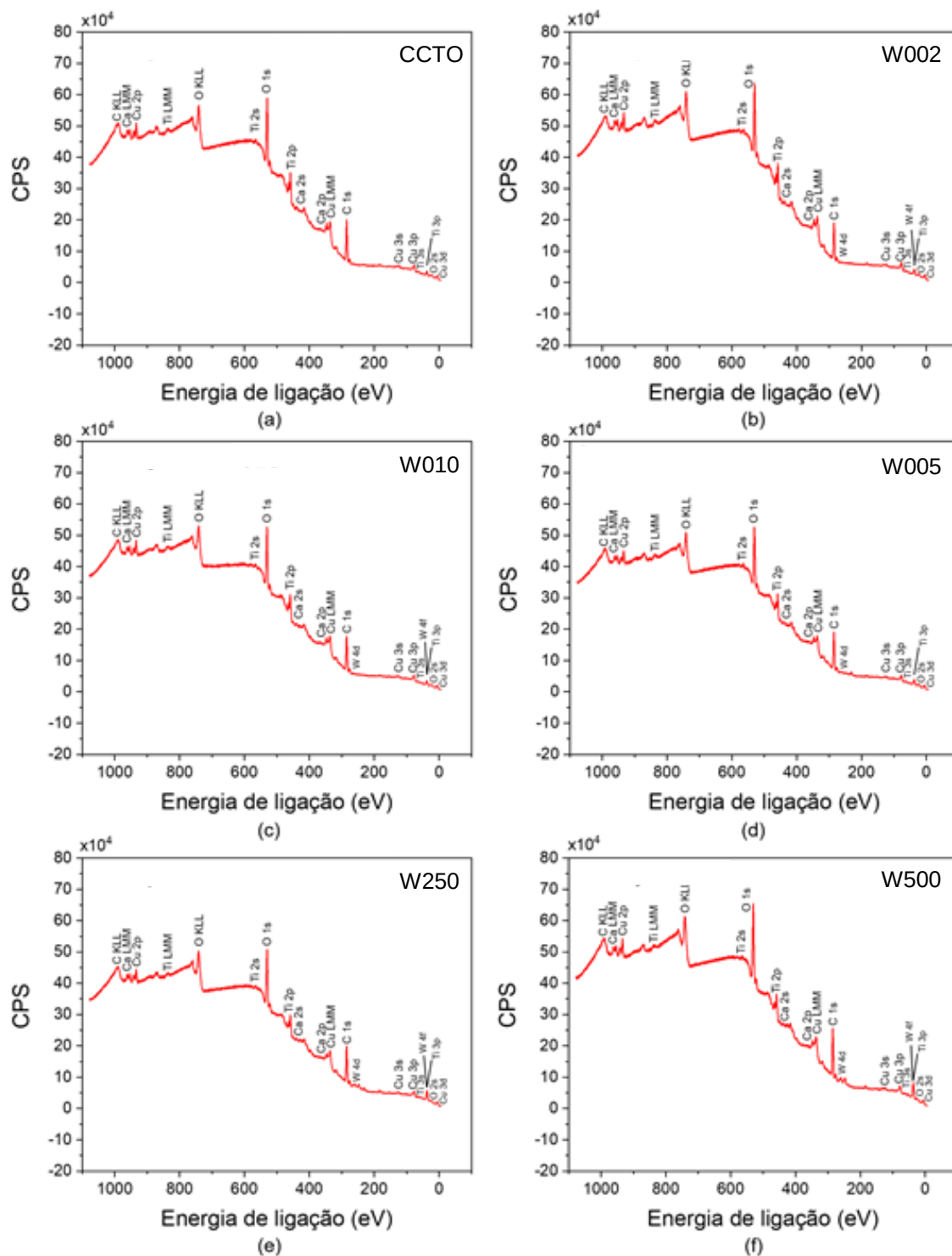
Tabela 8 - Parâmetros de ajuste obtidos da deconvolução dos picos de XPS W 4d, Ti 2p, e Cu 2p para as amostras CCTO, W002, W005, W010, W250 e W500 na forma de pó.

Posição do pico (eV)			Posição do pico (eV)			
Amostra	P1 Ti 2p _{3/2} (Ti ⁴⁺)	P2 Ti 2p _{3/2} (Ti ³⁺)	P1 Ti 2p _{1/2} (Ti ⁴⁺)	P2 Ti 2p _{1/2} (Ti ³⁺)	Ti ⁴⁺ : Ti ³⁺ (%)	
Ti 2p	CCTO	459,3	457,5	465,0	462,9	68,7: 31,3
	W002	459,6	457,6	465,3	463,0	66,7; 33,3
	W005	459,9	457,6	465,5	463,1	63,7: 36,3
	W010	459,5	457,4	465,2	463,0	61,8: 38,2
	W250	459,5	457,4	465,1	462,9	57,9: 42,1
	W500	459,4	457,1	465	462,7	63,8: 36,2
P1 Cu 2p _{3/2} (Cu ²⁺)		P2 Cu 2p _{3/2} (Cu ⁺)	P1 Satélite (Cu ²⁺)	P2 Satélite (Cu ⁺)	Cu ²⁺ : Cu ⁺ (%)	
Cu 2p	CCTO	934	932	942,8	940,0	57,1: 42,9
	W002	934,7	932,6	941,5	944,1	50,6; 49,4
	W005	934,9	932,5	941,8	944,2	51,1: 48,9
	W010	934,6	932,4	941,6	944,1	51,4: 48,6
	W250	934,8	932,6	941,0	943,0	39,5: 60,5
	W500	934,6	932,6	941,4	943,9	48,2: 51,8
P1 W 4d _{5/2} (W ⁶⁺)		P1 W 4d _{5/2} (W ⁵⁺)		W ⁶⁺ : W ⁵⁺ (%)		
W 4d	CCTO	-	-			-
	W002	249,1	246,6			55,0: 45,0
	W005	249,3	246,8			44,8: 55,2
	W010	248,8	246,3			45,3: 54,7
	W250	248,9	246,5			42,8: 57,2
	W500	248,9	246,4			48,8: 51,2

Fonte: Elaborado pelo autor.

A partir dos espectros exploratórios de XPS obtidos para as amostras CCTO, W002, W005, W010, W250 e W500 na forma de pó (Fig. 22a-f) foi possível observar todos os elementos presentes em função de sua energia de ligação. Em ~529,0 eV e ~530,8 eV observa-se a presença do átomo O 1s, os quais estão relacionados às ligações O–Cu/ O–Ca e O–Ti (O²⁻), respectivamente. Os pares spin-órbita Ca 2p_{3/2} e Ca 2p_{1/2} (~348,0 eV) estão associados aos íons Ca²⁺ na forma de CaO.

Figura 22 – Espectro exploratório de XPS para as amostras CCTO, W002, W005, W010, W250 e W500 na forma de pó.



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.1.2.3. Espectroscopia Raman

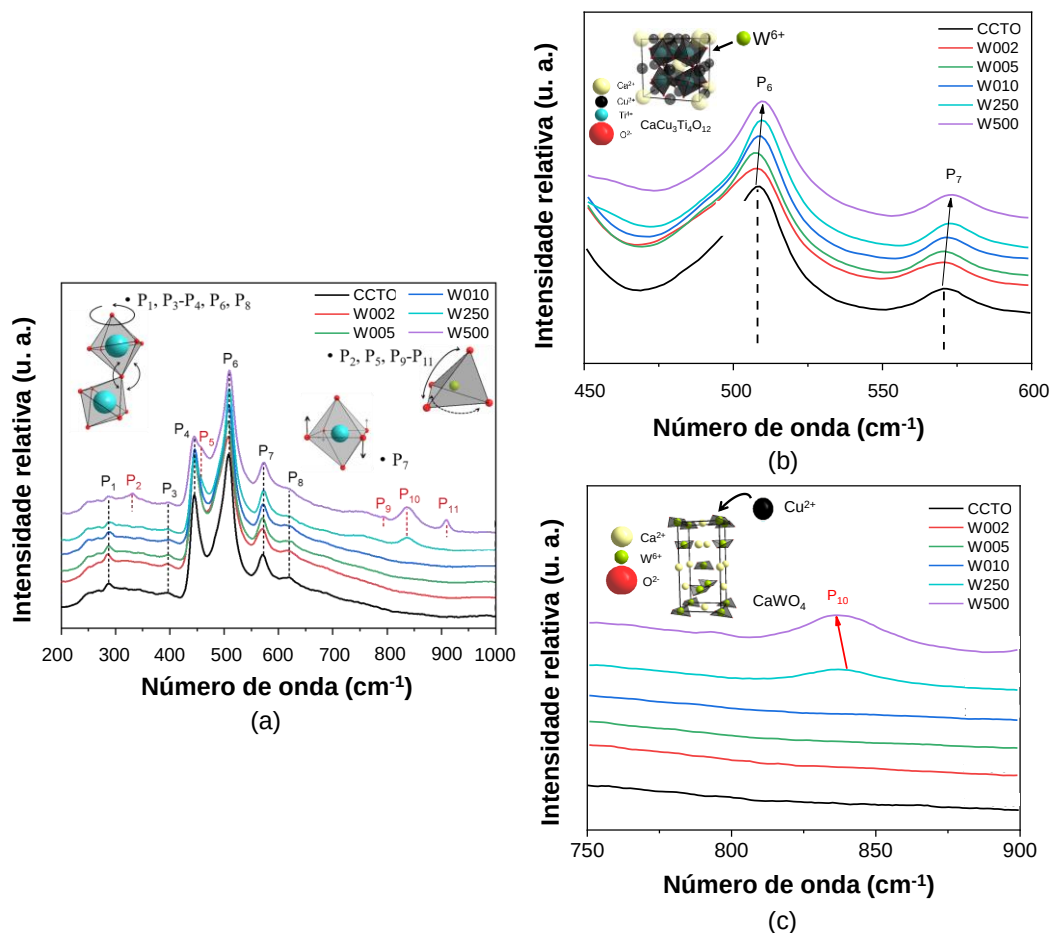
A Figura 23 (a) mostra o espectro Raman obtido à temperatura ambiente para as amostras CCTO, W002, W005, W010, W250 e W500 na forma de pó, calcinadas a 900°C durante 12 horas. Diversos pesquisadores descreveram detalhadamente as vibrações características do $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (KOLEV et al., 2002; VALIM et al., 2004; TEZUKA et al., 2017), e a teoria dos grupos prevê 23 modos vibracionais, para o cristal puro, possíveis ($2 A_g$, $2 A_u$, $2 E_g$, $2 E_u$, $4 F_u$ e $11 F_u$) para esse tipo de cristal de acordo com sua estrutura e grupo espacial característicos (perovskita, $Im-3$, respectivamente). Desses 23 modos, apenas oito ($2 A_g + 2 E_g + 4 F_g$) são ativos via Raman para o CCTO. Entretanto, experimentalmente apenas cinco modos ou menos são identificados: $A_g(1)$ em 428 cm^{-1} ; $A_g(2)$ em 512 cm^{-1} ; $E_g(2)$ em 548 cm^{-1} ; $F_g(1)$ em 280 cm^{-1} e $F_g(3)$ em 574 cm^{-1} (KOLEV et al., 2002; VALIM et al., 2004). No CaWO_4 tetraedros de WO_4^{2-} fortemente ligados interagem na estrutura com o cátion Ca^{2+} . De acordo com a teoria de grupos, dos 36 modos vibracionais possíveis para a estrutura do CaWO_4 , apenas 13 modos são ativos no Raman, dos quais seis correspondem a vibrações externas e sete a vibrações internas (relacionadas aos tetraedros WO_4^{2-}) (PORTO; SCOTT, 1967; SUDA; SATO, 1997; GRACIA et al., 2011; LV et al., 2020).

Em todas as amostras – CCTO, W002, 2005, W010, W250 e W500 - foram detectados quatro modos vibracionais (P_1 , P_4 , P_6 e P_7) associados à estrutura cristalina do CCTO em 287 , 445 , 509 e 573 cm^{-1} , respectivamente (KOLEV et al., 2002). Os modos P_1 , P_4 e P_6 são associados às simetrias $F_g(1)$, $A_g(1)$ e $A_g(2)$, respectivamente, e representam o movimento de rotação do octaedro TiO_6 . Com o aumento do teor de W é possível observar a diminuição de intensidade associada aos modos vibracionais $A_g(1)$ e $E_g(2)$ no CCTO como resultado da formação de vacâncias de oxigênio associadas ao *cluster* [TiO_6] (LU et al., 2002; ABDULLAH et al., 2020). O modo P_7 pode ser associado ao movimento assimétrico de íons oxigênio coplanares em torno dos íons Ti^{4+} central no octaedro TiO_6 (VALIM et al., 2004). A Figura 23 (b) mostra o deslocamento dos modos P_6 e P_7 para números de onda maiores, sugerindo deformação da estrutura cristalina do CCTO em função da incorporação dos íons W nos sítios de Ti, corroborando a análise de *Rietveld*.

Aumentando-se o teor de W é possível observar o surgimento do pico P_{10} (837 cm^{-1}) para as amostras W250 e W500, o qual pode ser associado à simetria $B_g(5)$ e que pode ser relacionado ao estiramento antissimétrico da ligação O–W–O. Além disso, a amostra W500 apresenta ainda os modos P_2 e P_{11} (332 e 909 cm^{-1} , respectivamente). O

modo P_2 pode ser associado a uma combinação entre as simetrias $A_g(2)$ e $B_g(3)$ e são atribuídos à inclinação simétrica da ligação O – W – O nos tetraedros de WO_4 . O aumento na intensidade dos picos relativos ao modo vibracional P_2 indica maior desordem do sistema com o incremento no percentual de W adicionado. O modo P_{11} relativo à simetria $A_g(3)$ pode ser associado ao estiramento simétrico da ligação W – O. Finalmente, em 268 cm^{-1} a presença do modo vibracional referente à simetria $E_g(3)$ no $CaWO_4$ relacionado à rotação do tetraedro de WO_4 pode ser o motivo do alargamento observado no modo P_1 do CCTO. Esses resultados indicam a formação de uma estrutura scheelita tetragonal, formada por tetraedros de WO_4^{2-} como ocorre no $CaWO_4$ corroborando, portanto, os resultados da técnica de DRX que indicam a formação de compósitos cerâmicos com a presença da fase $CaWO_4$ nas amostras W250 e W500. O deslocamento do modo P_{10} para números de onda menores indica ainda a contração da célula unitária em função da incorporação de íons Cu^{2+} nos sítios de Ca^{2+} na estrutura de $CaWO_4$.

Figura 23 – Espectros Raman para as amostras CCTO, W002, W005, W010, W250 e W500 na forma de pó, com representação esquemática dos movimentos vibracionais associados aos modos fonônicos.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Para entender o alargamento de alguns dos modos fonônicos (Fig. 23) é necessário incluir na análise os dados referentes ao espectro Raman do TiO_2 . Considerando-se a estrutura cristalina do CaWO_4 , a literatura define 11 modos vibracionais ($A_g(1)+A_g(2)+A_u(2)+B_g(1)+B_g(2)+B_u(2)+E_g+3E_u$) dos quais quatro são ativos no Raman ($A_g(1)+B_g(1)+B_g(2)+E_g$). Dessa forma, o modo E_g ($\sim 455 \text{ cm}^{-1}$) se sobrepõe ao modo P_4 do CCTO (445 cm^{-1}) gerando um alargamento do modo. Vale a pena notar que o modo vibracional E_g , característico da estrutura rutilo, indica desordem dos octaedros de TiO_6 (MA; LU; ZHANG, 1998). A Tabela 9 mostra os modos Raman teóricos e experimentais para as fases CCTO, CaWO_4 e TiO_2 , respectivamente.

Tabela 9 – Comparação entre modos Raman teóricos e experimentais da fase CCTO para as amostras CCTO, W002, W005, W010, W250 e W500 na forma de pó.

	Modo	Descrição	Número de onda (cm ⁻¹)	Amostras					
				CCTO	W002	W005	W010	W250	W500
CaCu ₃ Ti ₄ O ₁₂	F _g (1)	rotação no TiO ₆	286	288	285	287	288	288	287
	F _g (2)	rotação no TiO ₆	401	-	-	-	-	-	-
	A _g (1)	rotação no TiO ₆	445	446	445	446	446	445	445
	A _g (2)	rotação no TiO ₆	509	509	508	506	508	509	509
	E _g (2)	rotação no TiO ₆	509	-	-	-	-	-	-
	F _g (3)	Estiramento assimétrico das ligações O-Ti-O	572	570	571	571	571	572	573
CaWO ₄	A _g (2) + B _g (3)	Estiramento simétrico das ligações O-W-O	336	-	-	-	-	-	333
			778						755
	B _g (5)	Estiramento assimétrico das ligações O-W-O	838	-	-	-	-	837	837
	A _g (3)	Estiramento simétrico das ligações W-O	912	-	-	-	-	-	909
TiO ₂	A _g (1)	Estiramento das ligações O-Ti-O	611	-	-	-	-	-	-

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os espectros Raman corroboram os resultados obtidos pela técnica de DRX. Os modos fonônicos específicos do octaedro TiO_6 no CCTO estão presentes, bem como nas amostras $x = 1,00 - 5,00$ surgem modos associados aos tetraedros de WO_4^{2-} . Além disso, a presença de modos relativos à estrutura cristalina do CaWO_4 (scheelita) e TiO_2 (rutilo) permitem entender alterações na forma dos espectros. A ordem/desordem estrutural em um óxido cerâmico complexo tem papel fundamental na determinação das propriedades optoeletrônicas associadas ao material. Dessa forma, é possível inferir que aumento do teor de W estimula a alteração da ordem estrutural no material (octaedros de TiO_6), indicando a alteração das propriedades fotoluminescentes do material.

4.1.2.4. Espectroscopia de absorção de raios X (XAS)

A Figura 24 (a-d) mostra o espectro *XANES* (do inglês *X-ray Absorption Near Edge Structure*) na borda de absorção K do titânio para as amostras CCTO, W002, W005, W010, W250 e W500 na forma de pó, calcinados a 900°C durante 12 horas e para os padrões TiO_2 e Ti_2O_3 . A borda de absorção (E_0) foi determinada a partir do valor máximo da derivada primeira da curva $\mu(E)$ vs. E . Além da comparação de E_0 entre amostras e padrões, a análise das estruturas (picos) de pré-borda (Fig. 24a) fornece informação importante para a determinação de alterações do estado de oxidação de metais de transição.

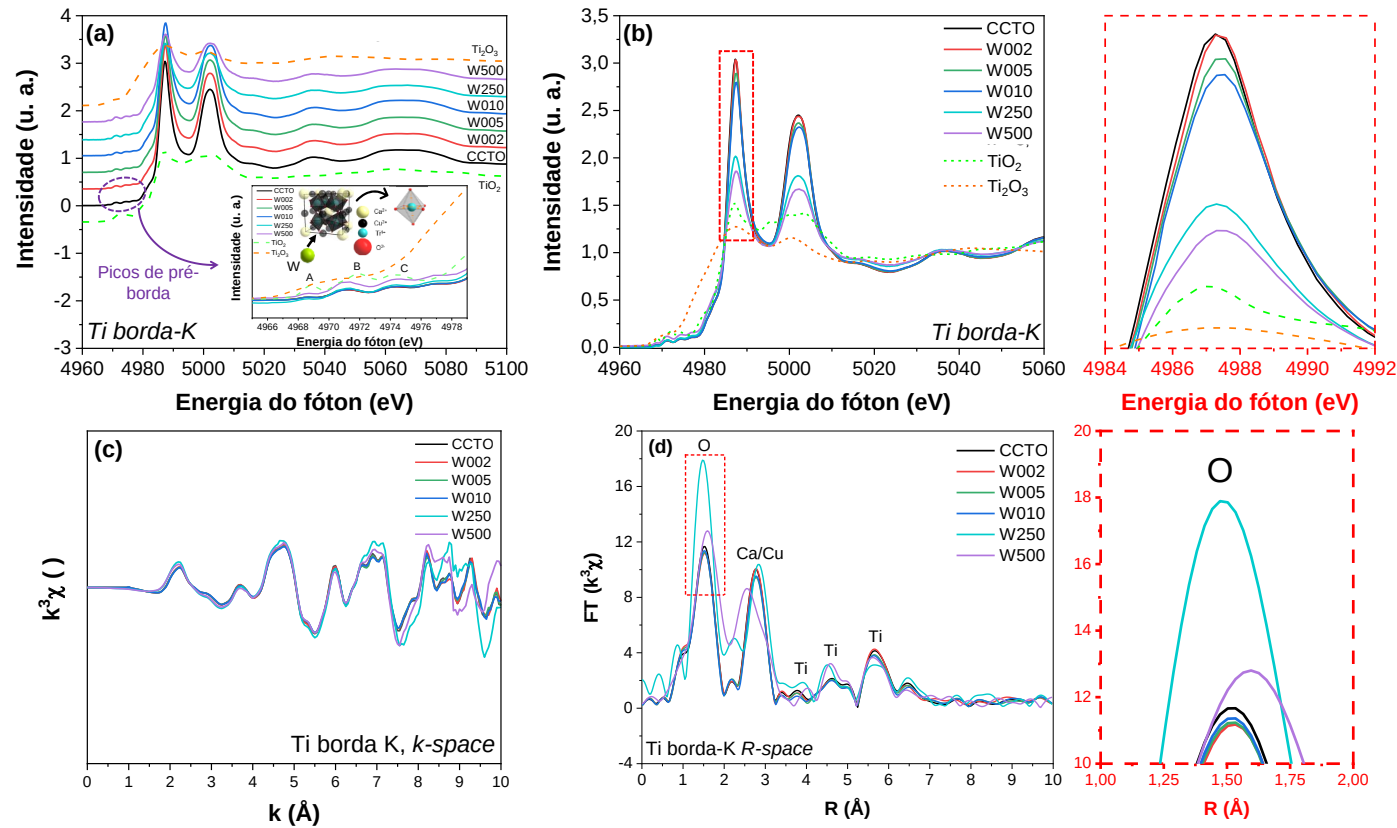
De acordo com a teoria da espectroscopia de absorção de raios X, estruturas específicas indicativas da simetria local dos sistemas cristalinos em estudo são observáveis na região de pré-borda. Considerando a região de menor absorção, antes da borda K do Ti, é possível observar a interferência destrutiva causada no espectro pelos íons oxigênio que coordenam o íon Ti^{4+} nos octaedros de TiO_6 na estrutura cristalina do CCTO (FARGES; BROWN; REHR, 1997; RAVAL et al., 2018b). Considerando-se o íon Ti^{4+} como átomo central, são observados três picos (A, B e C) na região de pré-borda (ver Figura 24a). Vendrinskii *et al.* (VENDRINSCKII et al., 1998) determinaram que em cristais centrossimétricos a intensidade das estruturas pré-borda é pouco intensa, porém sua intensidade aumenta significativamente em estruturas não-centrossimétrica. Para o caso da estrutura cristalina do CCTO esses pré-picos podem ser associados à coordenação octaédrica dos íons Ti^{4+} na rede cristalina (KRAYZMAN et al., 2006).

As estruturas observadas na região de pré-borda são resultado de dois efeitos principais: (1) transição quadrupolo entre os estados $1s$ (ocupado) e $3d$ (desocupado) do titânio; (2) transição dipolar deslocalizada entre os estados $1s$ (ocupado) e $3d$ (desocupado) de átomos de titânio em sítios vizinhos. É importante levar em consideração que essas transições eletrônicas, geralmente proibidas para os metais de transição, tornam-se possíveis devido à sobreposição dos estados p dos íons oxigênio que coordenam os íons titânio com os estados d desocupados (KRAYZMAN et al., 2006). Esses pré-picos são gerados quando elétrons da camada $1s$ são excitados para as bandas t_{2g} e e_g que representam o campo octaédrico.

O pico A (~ 4968 eV) origina-se a partir da combinação entre o mecanismo excitônico a partir do potencial $1s$ e transições quadrupolo $1s \rightarrow 3d$ (banda t_{2g} do octaedro absorvendo). Essas transições proibidas indicam uma disposição eletrônica na qual ocorre a hibridização dos estados d dos íons titânio e os estados p dos íons oxigênio circundantes (VENDRINSCKII et al., 1998; DE LAZARO et al., 2007). O pico B (~ 4971 eV) é formado por ambas as transições dipolares a estados p associados a transições quadrupolo $1s \rightarrow 3d$ (banda e_g do octaedro absorvendo). Para todas as amostras a intensidade do pico B permanece constante, indicando que as adições do íon W não afetam o caráter centrossimétrico dos octaedros TiO_6 mesmo com substituição parcial dos íons W nos sítios do Ti^{4+} . A área sob os picos B pode ser atribuída à concentração dos clusters TiO_5 (octaedros de TiO_6 ligados pelos vértices e arestas), o que representa uma medida da distorção desses octaedros (LU et al., 2002; KRAYZMAN et al., 2006). No padrão TiO_2 , as maiores intensidades do pico B podem ser associadas à conjugação dos octaedros TiO_6 tanto pelos vértices como pelas arestas. O pico C (~ 4974 eV) origina-se essencialmente de excitações dipolares entre os elétrons de camadas Ti $1s$ e os estados t_{2g} e e_g de octaedros TiO_6 adjacentes (KRAYZMAN et al., 2006; DE LAZARO et al., 2007; RIBEIRO et al., 2007).

Figura 24 – Medidas de absorção de raios X (XAS) obtidas a T_{amb} para as amostras CCTO, W002, W005, W010, W250 e W500 na forma de pó.

(a) Espectros XANES com destaque dos picos na região de pré-borda, (b) Espectros XANES destacando a primeira oscilação após a borda de absorção, (c) função EXAFS – $\chi(k)k^3$ Ti, banda K, ponderado em k, e (d) FT- $\chi(k)$ em R com destaque para a intensidade do pico associado às ligações (Ti–O) camada 1.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Além das estruturas presentes na região de pré-borda, é importante levar em consideração as primeiras oscilações que ocorrem imediatamente após a região de borda (entre 4985 e 5010 eV). A intensidade desses picos fornece informações sobre a simetria local dos octaedros de titânio (KRAYZMAN et al., 2006). Na Figura 24(b) é possível observar que existe uma alteração bastante sutil na intensidade dos picos presentes nessa região em função do teor de W adicionado. Quanto maior o teor de W, menor a intensidade desse pico, de forma que as amostras W250 e W500 tem intensidades inferiores. Dessa forma, é possível que a resposta fotoluminescente dessas amostras, a qual está diretamente relacionada com a ordem dos octaedros de TiO_6 , seja alterada.

A combinação de íons Ti^{3+} e vacâncias de oxigênio (defeitos duais) na estrutura pode otimizar a condutividade eletrônica, a mobilidade de cargas e a separação entre os portadores, gerando um efeito benéfico associado à fotoatividade do CCTO (HAILILI et al., 2018, 2019). A literatura reporta que os íons W possuem efeito oxidante, de forma que o resultado esperado seria o aumento do percentual de Ti^{3+} linearmente com o x% W [94]. Entretanto, nota-se que a variação do percentual de Ti^{3+} presente em cada uma das amostras varia sem qualquer correlação com o teor de W adicionado. Entretanto, isso pode estar associado a um somatório de diversos efeitos na estrutura do material.

A Figura 24 (c) mostra curvas da função EXAFS, $\chi(k)$, vs. k para as amostras CCTO, W002, W005, W010, W250 e W500 na forma de pó. Além disso, a magnitude de $\text{FT-}\chi(k)$ em R ponderado em k^3 é exibida na Figura 24 (d). A função EXAFS foi utilizada para determinar de forma mais precisa a estrutura a curto alcance na estrutura do CCTO. Utilizando-se o modelo baseado em espalhamento simples, o primeiro pico no espectro EXAFS pode ser associado ao espalhamento de fotoelétrons por vizinhos próximos presentes na primeira camada, dispostos na estrutura ao redor dos íons Ti. Nesse caso, a distância calculada para ligações Ti–O é $\sim 1,50$ Å (primeira camada) relacionada a íons oxigênio organizados na forma de octaedros ao redor do íon titânio central. A segunda camada foi associada a íons Ca/Cu, estabelecendo ligações Ti–Ca/Cu, $\sim 4,74$ Å, e a terceira a íons Ti (Ti–Ti, $4,74$ Å). É possível observar que a distância associada às ligações Ti–O aumenta ligeiramente com o aumento do teor de W. Esse resultado pode ser associado à incorporação dos íons tungstênio ($R_{W6+}=0,600$ Å, $R_{W5+}=0,620$ Å) nos sítios de titânio ($R_{Ti4+}=0,605$ Å), bem como à redução dos íons titânio ($R_{Ti3+}=0,670$ Å; $R_{Ti4+}=0,605$ Å) e íons cobre ($R_{Cu+}=0,600$ Å; $R_{Cu2+}=0,570$ Å), corroborando os resultados

obtidos por espectroscopia Raman, DRX/*Rietveld*, e XPS, os quais indicam a expansão da célula unitária no CCTO em função das adições de W.

Além disso, deformações na rede cristalina também podem ser associadas a aumentos localizados de carga e/ou eletronegatividade (EN) causadas pela substituição parcial dos íons Ti (EN=1,73) por íons W (EN=2,17 (LI; XUE, 2006)). Dessa forma, os resultados obtidos por EXAFS correlacionados com aqueles obtidos por refinamento de *Rietveld* confirmam a hipótese inicial de que os íons W seriam incorporados nos sítios de Ti na estrutura do CCTO. Finalmente a intensidade maior do pico associado às ligações Ti–Ti na segunda camada de vizinhos estruturais (~5,66 Å) evidencia aumento do número de coordenação médio para os íons Ti na segunda camada. A Tabela 10 apresenta os resultados do refinamento dos espectros EXAFS para cada uma das amostras – CCTO, W002, W005, W010, W250 e W500 - baseado na ficha cristalográfica ICSD #259849.

Tabela 10 – Parâmetros de refinamento EXAFS para as amostras CCTO, W002, W005, W010, W250 e W500 na forma de pó.

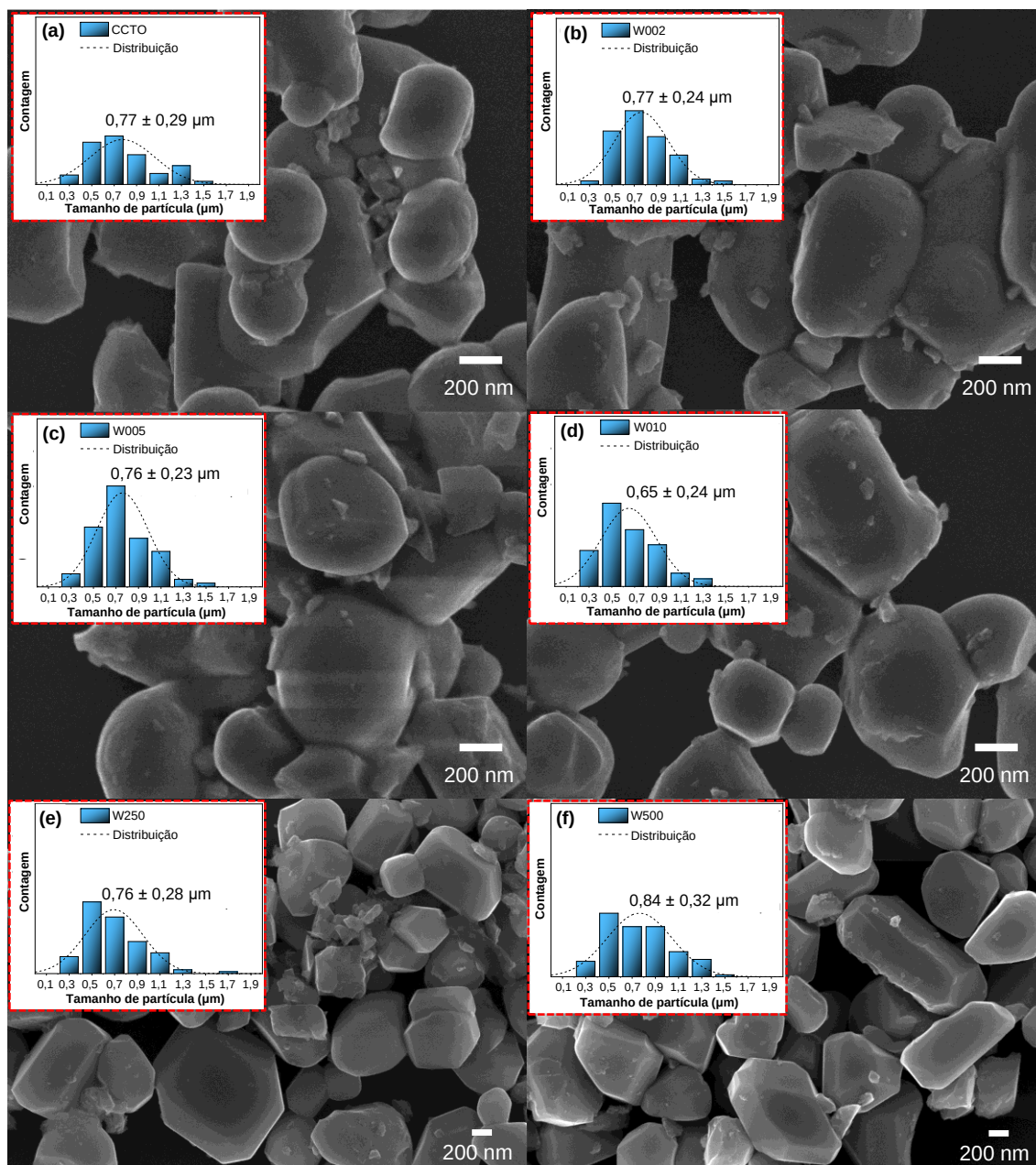
Amostra	R-factor	N _{ind} / k-range	N _{var} / R-range	χ^2 / χ_v^2	Path	CN	R (Å)	σ^2 (Å ²)	ΔE (eV)
CCTO	0,023	31,11 / 2,0 - 11,0	20 / 1 - 6,5	1200,39 / 107,99	Ti — O	6	1,48 ± 0,02	0,005 ± 0,001	4,43 ± 1,21
					Ti — Ca	2	2,81 ± 0,08	0,002 ± 0,007	4,43 ± 1,21
					Ti — Cu	6	2,71 ± 0,01	0,011 ± 0,007	4,43 ± 1,21
					Ti — Ti	6	3,29 ± 0,07	0,003 ± 0,004	4,43 ± 1,21
W002	0,025	31,11 / 2,0 - 11,0	20 / 1 - 6,5	1268,11 / 114,09	Ti — O	6	1,48 ± 0,02	0,006 ± 0,001	4,03 ± 1,27
					Ti — Ca	2	2,80 ± 0,07	0,0003 ± 0,004	4,03 ± 1,27
					Ti — Cu	6	2,72 ± 0,003	0,014 ± 0,009	4,03 ± 1,27
					Ti — Ti	6	3,30 ± 0,08	0,003 ± 0,004	4,03 ± 1,27
W005	0,023	31,11 / 2,0 - 11,0	20 / 1 - 6,5	745,60 / 67,08	Ti — O	6	1,48 ± 0,02	0,006 ± 0,001	3,81 ± 1,22
					Ti — Ca	2	2,80 ± 0,08	0,0004 ± 0,003	3,81 ± 1,22
					Ti — Cu	6	2,71 ± 0,01	0,014 ± 0,009	3,81 ± 1,22
					Ti — Ti	6	3,30 ± 0,09	0,003 ± 0,004	3,81 ± 1,22
W010	0,021	31,11 / 2,0 - 11,0	20 / 1 - 6,5	1348,67 / 121,34	Ti — O	6	1,48 ± 0,02	0,006 ± 0,001	3,99 ± 1,17
					Ti — Ca	2	2,79 ± 0,08	0,0004 ± 0,003	3,99 ± 1,17
					Ti — Cu	6	2,73 ± 0,01	0,015 ± 0,009	3,99 ± 1,17
					Ti — Ti	6	3,29 ± 0,09	0,004 ± 0,004	3,99 ± 1,17
W250	0,042	25,21 / 2,5 - 9,8	14 / 1 - 6,5	732,00 / 65,33	Ti — O	6	1,46 ± 0,04	0,001 ± 0,001	4,55 ± 1,92
					Ti — Ca	2	2,81 ± 0,13	0,001 ± 0,003	4,55 ± 1,92
					Ti — Cu	6	2,70 ± 0,03	0,010 ± 0,008	4,55 ± 1,92
					Ti — Ti	6	3,31 ± 0,09	0,016 ± 0,007	4,55 ± 1,92
W500	0,15	26,25 / 2,0 - 9,6	14 / 1 - 6,5	3085,87 / 251,95	Ti — O	6	1,49 ± 0,01	0,010 ± 0,010	4,74 ± 2,94
					Ti — Ca	2	2,93 ± 0,20	0,001 ± 0,003	4,74 ± 2,94
					Ti — Cu	6	2,68 ± 0,04	0,007 ± 0,002	4,74 ± 2,94
					Ti — Ti	6	3,31 ± 0,09	0,017 ± 0,008	4,74 ± 2,94

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.1.2.5. Microscopia eletrônica de varredura (FEG-MEV)

As Figura 25 (a-f) mostram micrografias obtidas a partir da medida de elétrons secundários por microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (FEG-MEV) para as amostras CCTO, W002, W005, W010, W250 e W500 na forma de pó, calcinados a 900°C durante 12 horas. Comparando-se as micrografias observa-se que a morfologia das partículas é alterada em função do teor de W. Além da forma das partículas, seu tamanho tem grande influência na resposta fotoluminescente dos materiais cerâmicos. Todas as amostras apresentam partículas submicrométricas com distribuição monomodal. Para concentrações entre 2,50% W e 5,00% W, o tamanho médio de partícula aumenta sutilmente com a adição de W, o que pode estar relacionado a à formação de regiões de coalescência entre partículas (MOLTÓ, 2010). De forma geral, as micrografias mostram partículas arredondadas com superfícies lisas para as amostras CCTO, W002 e W005 (Fig. 25a-d). Contudo, as partículas com formato aproximado sextavado são observadas para as amostras W010, W250 e W500 (Fig. 25d-f).

Figura 25 – Micrografias obtidas por MEV para as amostras CCTO, W002, W005, W010, W250 e W500 na forma de pó.



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.1.3. Simulações atomísticas

Inicialmente, simulações estáticas foram realizadas para verificar em qual(is) sítio(s) da estrutura cristalina do $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ os íons tungstênio seriam incorporados. Utilizando-se os parâmetros mostrados na Tabela 11, foi possível reproduzir a estrutura do CCTO e seus parâmetros estruturais com erro associado de $\sim 0,01\%$, conforme mostrado na Tabela 11.

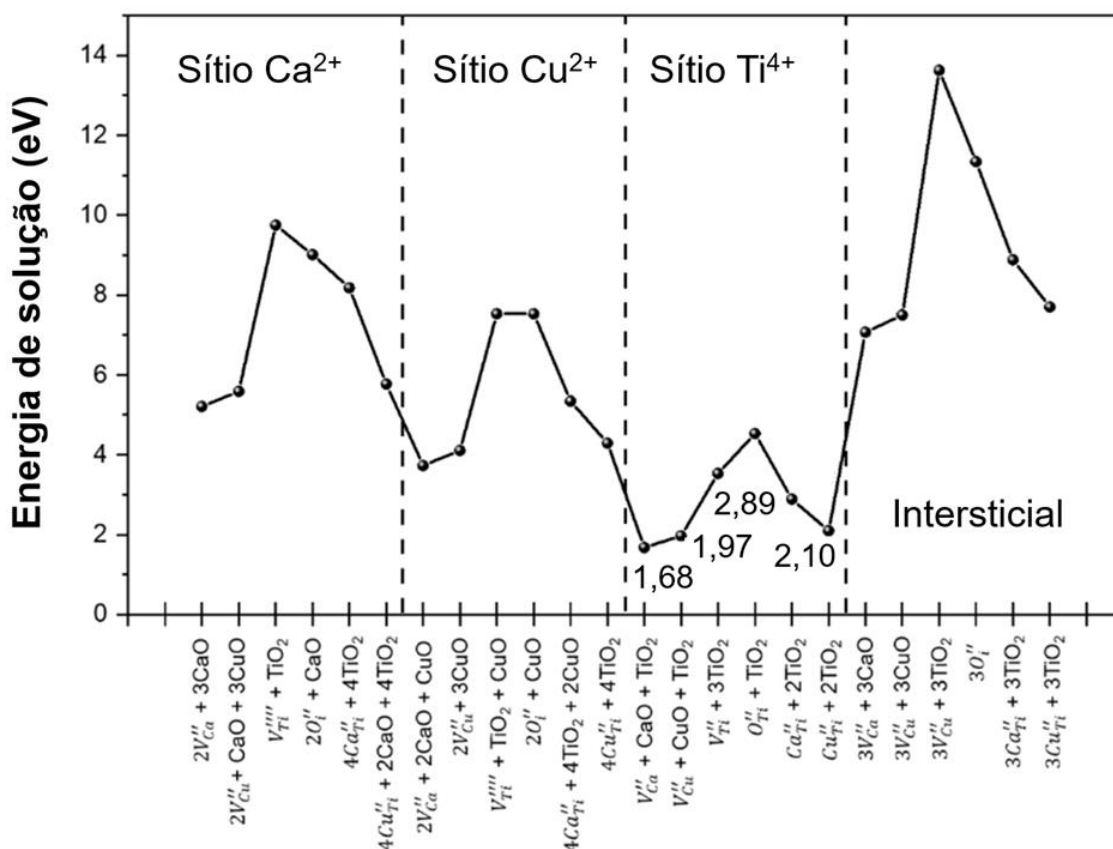
Tabela 11 –Parâmetros de rede (Å) e volume da célula unitária (Å³) experimental e calculado para o CaCu₃Ti₄O₁₂.

CCTO			
	Experimental (FAMERY et al., 1979)	Calculado	Δ (%)
V (Å ³)	403,99	403,94	-0,01
a=b=c (Å)	7,39	7,39	0,00

Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 26 mostra a energia associada a cada uma das possíveis reações de defeito levadas em consideração.

Figura 26 – Energias de solução para a incorporação de íons W⁶⁺ nos sítios Ca, Cu, Ti, e intersticiais do CCTO.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Todas as reações de defeito, escritas de acordo com a notação de *Kröger-Vink*, estão listadas na Tabela 12. O mecanismo favorecido pode ser determinado comparando as energias de solução correspondentes, definidas somando-se a energia associada à

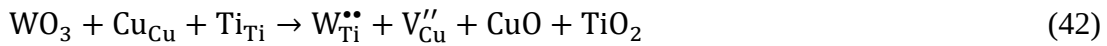
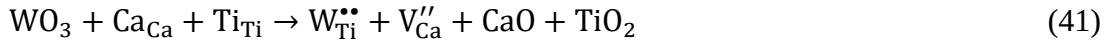
formação de cada um dos defeitos básicos associados (vacâncias e interstícios) normalizada pelo número de defeitos. A energia para incorporação dos íons W^{6+} nos sítios do Ca^{2+} e Cu^{2+} é maior em comparação àquela para a incorporação nos sítios de Ti^{4+} . Assim, de acordo com os cálculos, os íons W^{6+} tem maior chance de serem incorporados nos sítios dos íons Ti^{4+} da estrutura do CCTO, gerando vacâncias de Ca^{2+} (reação 13, Tabela 12). Além disso, é importante notar que a energia associada à incorporação de íons W^{6+} nos sítios de Ti^{4+} gerando vacâncias de Cu^{2+} (reação 14, Tabela 12) e antisítios de Cu^{2+} (reação 16, Tabela 12), apresentam energias comparáveis em relação à reação 13 da Tabela 12. Dessa forma, existe a possibilidade de formação desses três tipos de defeitos como compensação de carga pelas adições de W^{6+} à estrutura.

Tabela 12 – Reações de *Kröger-Vink* e respectivas energias de solução consideradas para a incorporação de íons W^{6+} na estrutura do $CaCu_3Ti_4O_{12}$ obtidas por simulações atomísticas.

Sítio	Defeito	Reação	Energia (eV)
Ca	1. Vacâncias Ca	$WO_3 + 3Ca_{Ca} \rightarrow W_{Ca}^{\bullet\bullet\bullet\bullet} + 2V_{Ca}'' + 3CaO$	5,21
	2. Vacância Cu	$WO_3 + Ca_{Ca} + 2Cu_{Cu} \rightarrow W_{Ca}^{\bullet\bullet\bullet\bullet} + 2V_{Cu}'' + CaO + 2CuO$	5,59
	3. Vacância Ti	$WO_3 + Ti_{Ti} + Ca_{Ca} \rightarrow W_{Ca}^{\bullet\bullet\bullet\bullet} + V_{Ti}'''' + TiO_2 + CaO$	9,75
	4. O intersticial	$WO_3 + Ca_{Ca} \rightarrow W_{Ca}^{\bullet\bullet\bullet\bullet} + 2O_i'' + CaO$	9,01
	5. Antisítio Ca_{Ti}''	$2WO_3 + 2CaO + 2Ca_{Ca} \rightarrow 2W_{Ca}^{\bullet\bullet\bullet\bullet} + 4Ca_{Ti}'' + 4TiO_2$	8,18
	6. Antisítio Cu_{Ti}''	$2WO_3 + 4CuO + 2Ca_{Ca} + 4Ti_{Ti} \rightarrow 2W_{Ca}^{\bullet\bullet\bullet\bullet} + 4Cu_{Ti}'' + 2CaO + 4TiO_2$	5,77
Cu	7. Vacância Ca	$WO_3 + 2Ca_{Ca} + Cu_{Cu} \rightarrow W_{Cu}^{\bullet\bullet\bullet\bullet} + 2V_{Ca}'' + 2CaO + CuO$	3,73
	8. Vacância Cu	$WO_3 + 3Cu_{Cu} \rightarrow W_{Cu}^{\bullet\bullet\bullet\bullet} + 2V_{Cu}'' + 3CuO$	4,11
	9. Vacância Ti	$WO_3 + Ti_{Ti} + Cu_{Cu} \rightarrow W_{Cu}^{\bullet\bullet\bullet\bullet} + V_{Ti}'''' + TiO_2 + CuO$	7,53
	10. O intersticial	$WO_3 + Cu_{Cu} \rightarrow W_{Cu}^{\bullet\bullet\bullet\bullet} + 2O_i'' + CuO$	7,53
	11. Antisítio Ca_{Ti}''	$2WO_3 + 4CaO + 2Cu_{Cu} + 4Ti_{Ti} \rightarrow 2W_{Cu}^{\bullet\bullet\bullet\bullet} + 4Ca_{Ti}'' + 2CuO + 4TiO_2$	5,34
	12. Antisítio Cu_{Ti}''	$2WO_3 + 2CuO + 2Cu_{Cu} \rightarrow 2W_{Cu}^{\bullet\bullet\bullet\bullet} + 4Cu_{Ti}'' + 4TiO_2$	4,29
Ti	13. Vacância Ca	$WO_3 + Ca_{Ca} + Ti_{Ti} \rightarrow W_{Ti}^{\bullet\bullet} + V_{Ca}'' + CaO + TiO_2$	1,68
	14. Vacância Cu	$WO_3 + Cu_{Cu} + Ti_{Ti} \rightarrow W_{Ti}^{\bullet\bullet} + V_{Cu}'' + CuO + TiO_2$	1,97
	15. Vacância Ti	$2WO_3 + 3Ti_{Ti} \rightarrow 2W_{Ti}^{\bullet\bullet} + V_{Ti}'''' + 3TiO_2$	3,53
	16. O intersticial	$WO_3 + Ti_{Ti} \rightarrow W_{Ti}^{\bullet\bullet} + O_i'' + TiO_2$	4,53
	17. Antisítio Ca_{Ti}''	$WO_3 + CaO + 2Ti_{Ti} \rightarrow W_{Ti}^{\bullet\bullet} + Ca_{Ti}'' + 2TiO_2$	2,89
	18. Antisítio Cu_{Ti}''	$WO_3 + CuO + 2Ti_{Ti} \rightarrow W_{Ti}^{\bullet\bullet} + Cu_{Ti}'' + 2TiO_2$	2,10
$W_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet\bullet}$	19. Vacância Ca	$WO_3 + 3Ca_{Ca} \rightarrow W_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet\bullet} + 3V_{Ca}'' + 3CaO$	7,07
	20. Vacância Cu	$WO_3 + 3Cu_{Cu} \rightarrow W_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet\bullet} + 3V_{Cu}'' + 3CuO$	7,50
	21. Vacância Ti	$2WO_3 + 3Ti_{Ti} \rightarrow 2W_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet\bullet} + 3V_{Ti}'''' + 3TiO_2$	13,63
	22. O intersticial	$WO_3 \rightarrow W_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet\bullet} + 3O_i''$	11,34
	23. Antisítio Ca_{Ti}''	$WO_3 + 3CaO \rightarrow W_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet\bullet} + 3Ca_{Ti}'' + 3TiO_2$	8,88
	24. Antisítio Cu_{Ti}''	$WO_3 + 3CuO \rightarrow W_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet\bullet} + 3Cu_{Ti}'' + 3TiO_2$	7,70

Fonte: Elaborado pelo autor.

Correlacionando os resultados de difração de raios X com os dados obtidos das simulações atomísticas, é possível interpretar a evolução estrutural no sistema $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: x% W utilizando reações de Kröger-Vink de acordo com as Eqs. (41–43).



onde a formação da fase CTO nas amostras W005 e W010 resulta da redução na razão Cu^{2+} : Ca^{2+} na estrutura do CCTO (RAMÍREZ et al., 2006; OLIVEIRA et al., 2017). Analogamente, a formação do tungstato de cálcio (CaWO_4) nas amostras W250 e W500 indica que o limite de solubilidade para os íons W^{6+} no CCTO foi excedido.

4.1.4. Resposta óptica

4.1.4.1. Espectroscopia no ultravioleta-visível (UV-VIS)

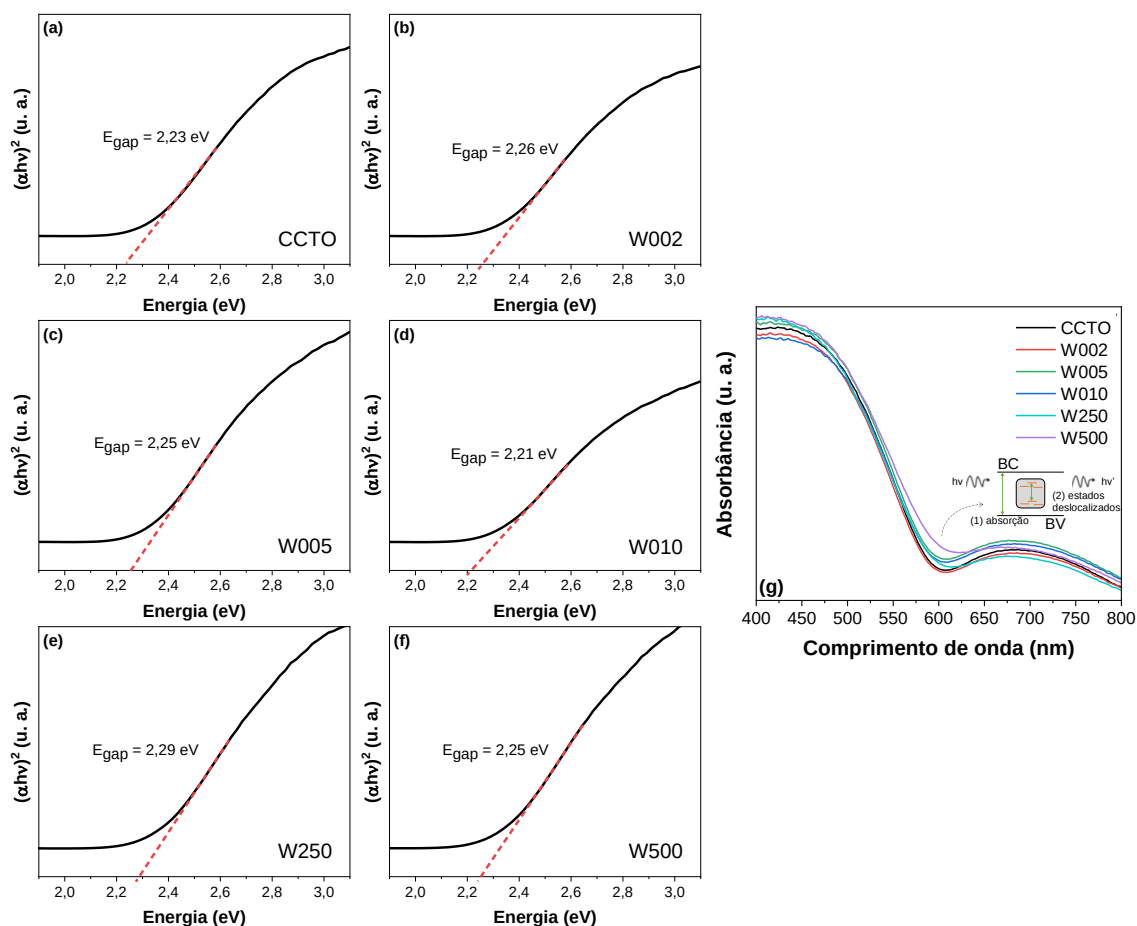
A estrutura eletrônica dos materiais sólidos determina suas propriedades ópticas, além das propriedades físico-químicas. Os materiais semicondutores caracterizam-se por apresentar estrutura de bandas específica, com valor de energia de *bandgap* (E_{gap}) intermediário em relação aos metais ($E_{\text{gap}}=0,0$ eV) e isolantes ($E_{\text{gap}}>6,0$ eV). O *bandgap* é definido como a região localizada entre a região de menor energia da banda de condução e a de maior energia da banda de valência, a qual possui energia característica associada (E_{gap}) e representa um dos parâmetros mais importantes para os materiais semicondutores. A estrutura eletrônica do CCTO caracteriza-se pelas regiões superior da banda de valência (BV) e inferior da banda de condução (BC) formadas por estados híbridos $\text{O}(2p)\text{-Cu}(3d)$ e $\text{O}(2p)\text{-Ti}(3d)$, respectivamente (RIBEIRO et al., 2007; ORREGO et al., 2018). Esse arranjo da estrutura de bandas do material determina a E_{gap} . Estados intermediários presentes na banda de energia proibida podem ocorrer como resultados da formação de vacâncias de oxigênio, cálcio e cobre ($\text{V}_{\text{O}}^{\bullet}$, $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$, V_{O}^x , V_{Ca}'' , V_{Cu}'') e defeitos de superfícies (vacâncias de metal, etc.) (EICHEL, 2011; OLIVEIRA et al., 2013; FELIX et al., 2017).

A Figura 27 (a-f) mostra os espectros obtidos pela técnica de espectroscopia de absorção no Ultravioleta-visível (UV-Vis), em modo de refletância difusa, para as amostras CCTO, W002, W005, W010, W250 e W500 na forma de pó. A partir dos espectros obtidos por espectroscopia UV-Vis e aplicando-se o modelo matemático de *Kubelka-Munk* (WOOD; TAUC, 1972) foram obtidas as curvas $(ah\nu)^{1/n}$ vs. E , Figura 27

(a-f). Então, foi determinado, pelo método gráfico, o valor de energia do *bandgap* (E_{gap}) para cada uma das amostras – CCTO, W002, W005, W010, W250 e W500. O modelo de *Kubelka-Munk* baseia-se na Equação 4.4.

Os resultados obtidos indicam que todas as amostras – CCTO, W002, W005, W010, W250 e W500 – indicam o comportamento esperado para sistema $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, conforme dados reportados na literatura ($2,21 < E_{gap} < 2,32$) (FAGAN et al., 2005). Eng et al. (ENG et al., 2003) determinaram a variação dos valores de eletronegatividade efetiva para diferentes íons de metais de transição, entre eles o Ti e o W. Ainda segundo os autores, a redução do ângulo Ti–O–Ti tem como consequência a elevação dos valores de E_{gap} , como efeito do estreitamento da banda de condução (BC). A variação dos valores de E_{gap} é bastante sutil, não sendo suficiente para considerar alteração dos valores.

Figura 27 - Espectros de absorbância UV-Vis para as amostras (a) CCTO, (b) W002, (c) W005, (d) W010, (e) W250 e (f) W500 na forma de pó. O *insert* (g) mostra os espectros de absorbância em função do comprimento de onda para todas as amostras - CCTO, W002, W005, W010, W250 e W500 - na forma de pó.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 27 (g) mostra a curva da absorbância em função do comprimento de onda para as amostras CCTO, W002, W005, W010, W250 e W500 na forma de pó. Assim como reportado na literatura, são observadas duas bordas de absorção para o CCTO com intensidade distintas. A borda com intensidade menor, localizada na região de menor energia (maior comprimento de onda), pode ser associada a transições entre os estados d de íons Cu^{2+} . A análise da curva permite observar o comportamento exponencial conforme previsto pelo modelo de *Kubelka-Munk* (Eq. 4.4). A amostra W500 destaca-se das demais por apresentar uma alteração de forma na região da cauda, a qual pode ser associada à presença de defeitos profundos na região da banda proibida do material bem como à presença da fase CaWO_4 (CLARK et al., 2011). A presença de duas bandas de transição, ambas na região da luz visível, no espectro de absorbância do $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

revela a ocorrência de espécies catiônicas e sítios distintos, conforme em reportado para a perovskita altamente distorcida do CCTO, corroborando os resultados obtidos pelas técnicas de DRX, espectroscopia Raman e XANES.

4.1.4.2. Fotoluminescência (FL)

Espectros de emissão fotoluminescente foram coletados pelos pós-cerâmicos após estes terem sido submetidos a uma excitação luminosa. Os fótons incidentes na estrutura do material encontram uma estrutura a curto e médio alcance caracterizada pela presença de defeitos combinados. Esses defeitos (vacâncias, distorções dos octaedros de TiO_6 , etc.) geram alterações na estrutura eletrônica do CCTO (distribuição de cargas). Após excitados até a banda de condução, os elétrons (e^-) liberam uma quantidade de energia característica ($h\nu'$), retornando à banda de valência e se recombinam aos buracos (h^*). O processo de recombinação ocorre com a emissão de fóton associado com energia $h\nu'$. Diversos autores explicaram o mecanismo de decaimento associado ao efeito de fotoluminescência na região do verde, característico para as perovskitas com fórmula geral ABO_3 . A mobilidade de portadores de carga é fundamental para explicar a origem dos mecanismos apresentados na literatura (éxcitons autoarmadilhados, transição de portadores de carga entre octaedros TiO_6 , recombinação elétron-buraco, etc.) (MOURA et al., 2013).

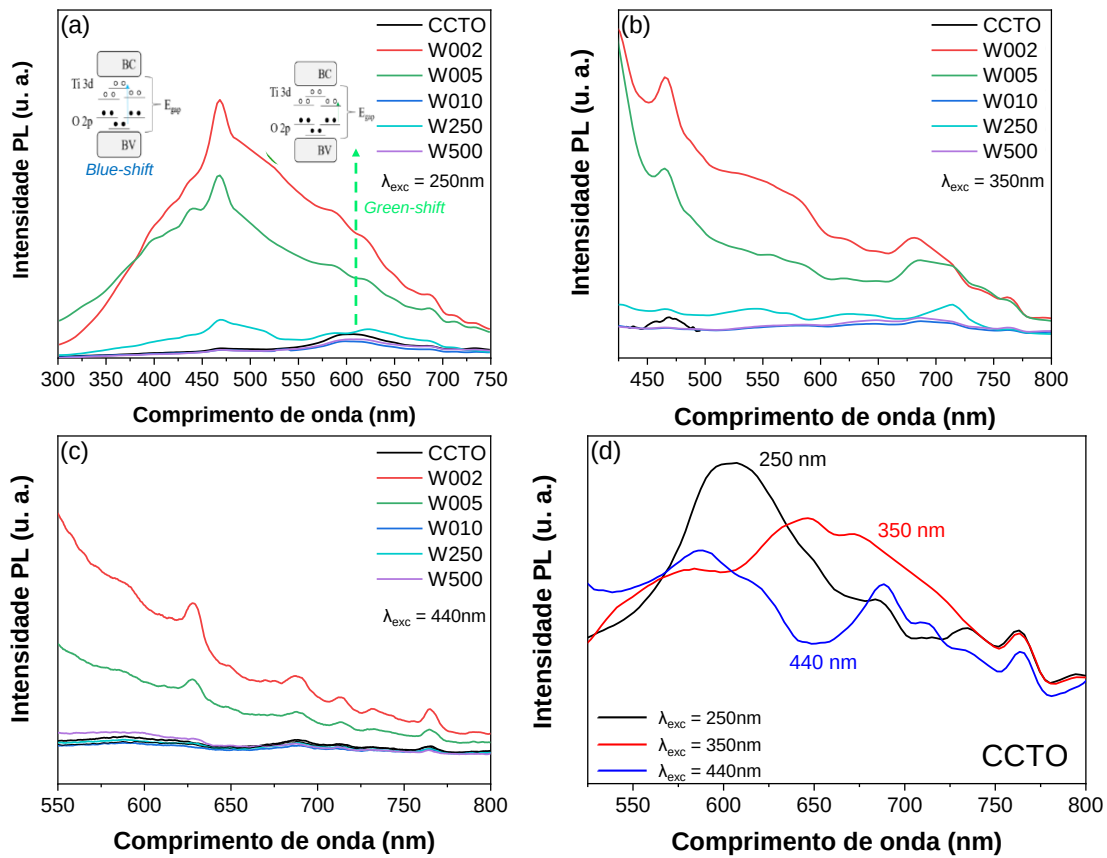
Com os resultados obtidos pelas técnicas de DRX/Refinamento de *Rietveld*, considerando a substituição dos íons Ti^{4+} pelos íons W e as informações obtidas pelas espectroscopias Raman e XANES, foi possível determinar que houve alteração da simetria dos octaedros de TiO_6 e expansão da célula unitária, o que pode gerar tensões estruturais na rede cristalina do CCTO e influenciar a emissão óptica. A Figura 28(a) mostra os espectros de fotoluminescência (emissão) para as amostras CCTO, W002, W005, W010, W250 e W500 na forma de pó, excitados por uma fonte luminosa com comprimento de onda de 250 nm. Aumentando a concentração dos íons W é possível notar um aumento das emissões na região do verde e do azul. A hipótese é que os *clusters* tungstato (WO_4^{2-}), com geometria tetraédrica, atuem como centros emissores na região do verde em função da formação de defeitos rasos e profundos na região do *gap* óptico, alterando o ordenamento estrutural no CCTO. É importante salientar que defeitos intermediários na região do *gap* óptico também podem ser atribuídos a vacâncias de oxigênio. As amostras W002, W005 e W250 apresentaram um aumento de intensidade

de emissão significativo em relação à amostra CCTO, e um deslocamento da emissão para a região do verde e do azul (*blue-shift*), indicando a presença de defeitos rasos e profundos (OLIVEIRA, 2012; ORREGO et al., 2018). Esta hipótese baseia-se na teoria de que a banda proibida é constituída de níveis energéticos intermediários, localizados entre BV e BC. De acordo com a teoria de Khorzik *et al.* (KORZHIK et al., 1996) esses níveis intermediários têm origem a partir de desvios de simetria em relação à estrutura ideal, bem como pela presença de vacâncias de metal e/ou oxigênio e podem causar a redução dos valores de *gap* óptico (BLASSE; GRABMAIER, 1994).

A Figura 28(b-c) mostra os espectros de fotoluminescência (emissão) as amostras CCTO, W002, W005, W010, W250 e W500 na forma de pó, excitados por fontes luminosas com comprimentos de onda de 350 e 440 nm, respectivamente. É possível notar que o formato das curvas é alterado como função da energia da radiação incidente. Entretanto, observa-se que a variação da resposta fotoluminescente das amostras como função do percentual adicionado de W é a mesma independentemente da radiação de excitação. Assim, a mesma análise apresentada para a Figura 28(a) é válida para as Figuras 28 (b-c), considerando-se suas especificidades espectrais.

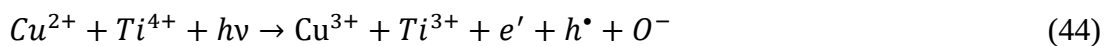
Figura 28 - Espectros de emissão das amostras CCTO, W002, W005, W010, W250 e W500 na forma de pó, excitados por radiação de (a) 250nm, (b) 350nm e (c)

440nm a temperatura ambiente. O item (d) mostra a variação no espectro de emissão da amostra CCTO excitada por radiação de diferentes comprimentos de onda.



Fonte: Elaborado pelo autor.

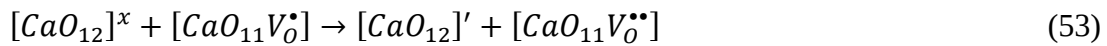
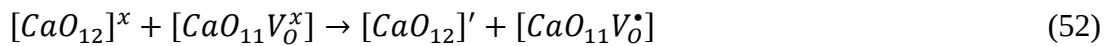
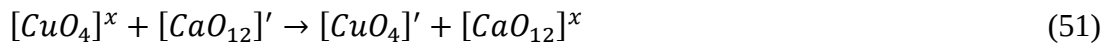
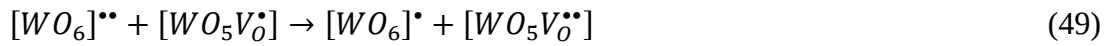
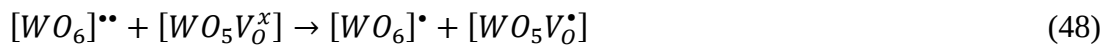
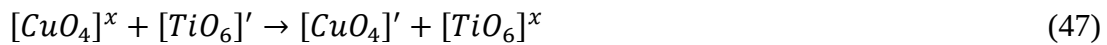
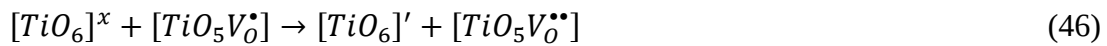
Na estrutura dos pós cerâmicos do sistema $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}: \text{W}$, a origem da resposta fotoluminescente pode ser definida como função da mobilidade de portadores de carga entre os *clusters* complexos $[\text{TiO}_5\text{V}_\text{O}^\bullet]-[\text{WO}_5\text{V}_\text{O}^\bullet]$ e TiO_6 , distorções locais na rede, e a presença de vacâncias de oxigênio e metal (V_{Ca}'' e V_{Cu}''). Dessa forma, a própria luz visível é capaz de induzir pólarons elétron-buraco segundo a Equação 44, como resultado da transferência de carga entre íons de sítios adjacentes (FOSCHINI et al., 2019).



em que $h\nu$ representa a energia absorvida ($h\nu \geq E_{\text{gap}}$), e' elétrons e $h^\bullet$ buracos. As vacâncias de oxigênio ($\text{V}_\text{O}^\bullet$, $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$ e/ou V_O^x) se formam a partir da necessidade de estabilização eletrônica na estrutura, como resultado do aumento na desordem estrutural local.

Esses defeitos geram na região do *gap* óptico níveis energéticos intermediários próximos à banda de valência (BV) evidenciados pela emissão em baixas energias

(vermelho). Emissões na região do azul evidenciam a geração de estados de alta energia. O efeito de *Jahn-Teller* pode ser utilizado para explicar o impacto da vizinhança, constituída de íons Cu^{2+} e O^{2-} arranjados em geometria quadrado planar (CuO_4), sobre a transferência de cargas entre os diversos *clusters* complexos formados na estrutura pelos íons Ca^{2+} , Cu^{2+} , Ti^{4+} , W^{6+} e O^{2-} . Para entender a formação desse tipo de defeito estrutural, são mostradas as reações de Kröger-Vink (Eq. 45–53) levando-se em conta o equilíbrio eletrostático.



A partir desses defeitos estruturais gerados é possível notar diferenças no espectro de emissão (PL) em função do percentual de W adicionado ao sistema.

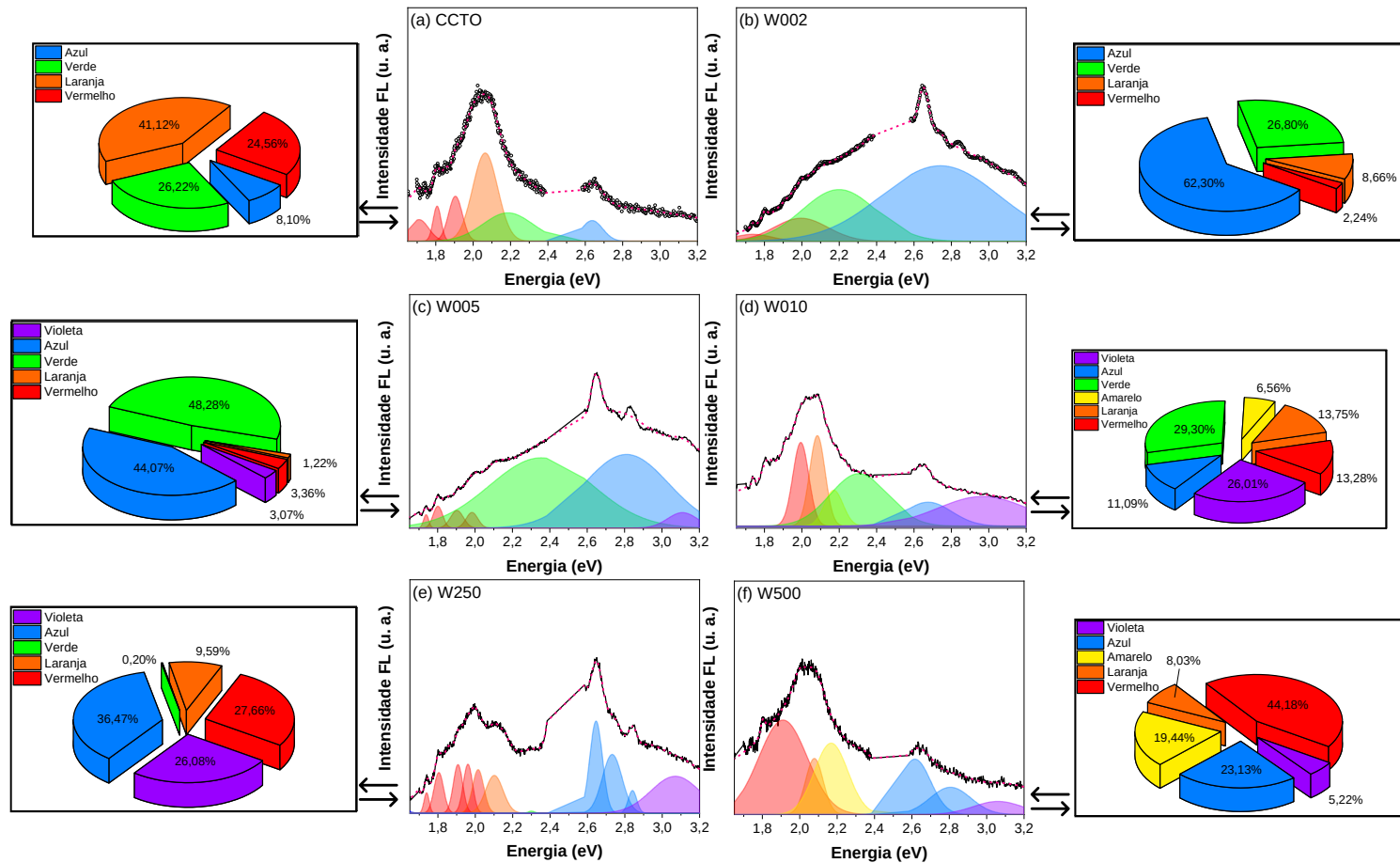
A Figura 29 (a-e) mostra a deconvolução dos espectros de fotoluminescência para as amostras CCTO, W002, W005, W010, W250 e W500 na forma de pó, excitado por fonte com comprimento de onda de 250 nm. Na amostra CCTO (Fig. 29a), predominam as emissões na região do laranja-vermelho ($\sim 1,90\text{-}2,15$ eV), o que pode ser associado à presença de defeitos profundos (*i.e.*, elétrons, buracos) induzidos no *bandgap* óptico do material pela fonte de excitação. Além disso, defeitos de oxigênio formados durante o processo de sinterização também podem ocorrer. Nas Figuras 29 (b-f) é possível observar que a incorporação dos íons W nos sítios de Ti da estrutura do CCTO gera a formação de defeitos no interior do *bandgap* óptico do material, conforme evidenciado pela presença crescente de picos na região de baixa energia ($\sim 1,7\text{-}2,4$ eV).

Nas amostras W002, W005 e W250 é possível notar um deslocamento das emissões para a região do violeta-azul ($\sim 2,40\text{-}3,20$ eV) devido à formação de defeitos rasos, próximos à banda de valência (BV) e/ou condução (BC) (BADAPANDA et al.,

2009; CAVALCANTE et al., 2009). Além disso, observa-se aumento significativo das emissões no verde ($\sim 2,30$ eV) nas amostras W002, W005 e W010, o que pode ser relacionado à recombinação de cargas em decorrência da formação de defeitos com cargas elétricas opostas na estrutura eletrônica, cargas auto armadilhadas, além de alterações no tamanho de partícula do sistema.

Emissões no laranja-vermelho podem ser associadas a defeitos do tipo vacância de oxigênio (V_O^x , $V_O^\bullet$, $V_O^{\bullet\bullet}$) ocupando regiões profundas do *bandgap* óptico, os quais geram emissões por recombinação radiativa à medida que elétrons ocupando um sítio preenchido por defeito decaem para buracos gerados no processo de emissão (ENG et al., 2003; OLIVEIRA et al., 2013; FELIX et al., 2017). Os resultados demonstram que a resposta FL do sistema $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}:\text{W}$ tem origem na transferência de cargas entre *clusters* complexos ($[\text{TiO}_5\text{V}_O^\bullet]$, $[\text{WO}_5\text{V}_O^\bullet]$, $[\text{CaO}_{11}\text{V}_O^\bullet]$ e $[\text{CuO}_{11}\text{V}_O^\bullet]$) e os *clusters* TiO_6 , CaO_{12} e CuO_{12} , os quais são afetados significativamente por distorções estruturais e defeitos na estrutura eletrônica (*e.g.*, vacâncias de metal e oxigênio). É importante ressaltar ainda que nos compósitos cerâmicos – W005, W010, W250 e W500 - é imprescindível considerar as emissões FL intrínsecas de cada uma das fases presentes no sistema (CTO, TiO_2 , CuO, CaWO_4). Nas amostras W250 e W500, a fase CaWO_4 possui energia do *bandgap* comparável ao CCTO o que pode gerar aumento de eficiência das emissões intrínsecas.

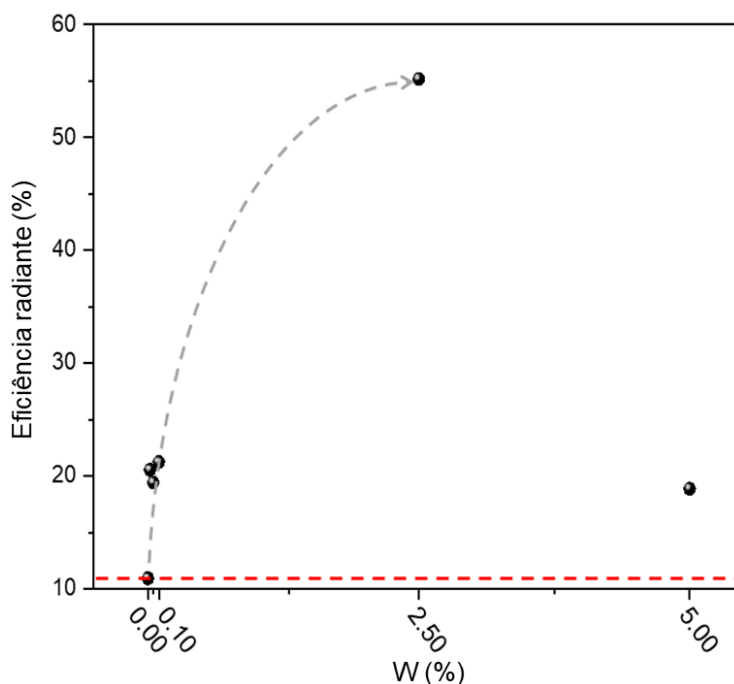
Figura 29 - Deconvolução dos espectros de fotoluminescência obtidos a temperatura ambiente para as amostras (a) CCTO, (b) W002, (c) W005, (d) W010, (e) W250 e (f) W500 na forma de pó, excitado com uma fonte de 250nm



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 30 mostra a variação da eficiência radiante (η_r) em função do teor de W para as amostras CCTO, W002, W005, W010, W250 e W500 na forma de pó. Nas amostras W002, W005, W010 e W500 é possível notar um aumento de η_r em torno de 10% em comparação com a amostra CCTO ($\eta_r \sim 10,9\%$). Esse resultado pode ser associado à natureza eletrocromica do tungstênio, bem como à formação de níveis energéticos intermediários na região do *bandgap* óptico resultantes da incorporação de íons W nos sítios de Ti na estrutura do CCTO. Na amostra W250, a eficiência radiante aumenta expressivamente ($\eta_r \sim 55,2\%$) em comparação à amostra CCTO ($\eta_r \sim 10,9\%$), o que pode ser relacionado a mecanismos de recombinação eficientes entre defeitos pontuais de cargas opostas, tais como vacâncias de metal (V''_{Ca} , V''_{Cu}) e buracos ($h^\bullet$), além de recombinações elétron-buraco (NOORI et al., 2018).

Figura 30 – Eficiência radiante vs. teor de W para as amostras CCTO, W002, W005, W010, W250 e W500 na forma de pó.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Com base nas simulações atomísticas e nos resultados experimentais (*e.g.*, DRX, Raman, XPS, UV-Vis, fotoluminescência etc.), foram propostos modelos para explicar a fotoluminescência no sistema $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}:\text{W}$, estabelecendo-se uma correlação com a presença de defeitos pontuais na estrutura eletrônica do CCTO. Na Figura 31 foi elucidado o mecanismo de emissão específico para cada uma das amostras – CCTO, W002, W005, W010, W250 e W500 - e obtido o diagrama de cromaticidade (CIE 1931) utilizando uma fonte de excitação de 250 nm. O diagrama de cromaticidade evidencia

dois grupos distintos de amostras: (1) CCTO, W010 e W500 com cor de emissão na região do vermelho; e (2) W002, W005 e W250 com cor de emissão na região do azul devido à combinação de diferentes tipos de defeitos presentes no *bandgap* do sistema $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: W. As coordenadas cromáticas de cada uma das amostras (A=CCTO, B=W002, C=W005, D=W010, E=W250 e F=W500), distantes dos vértices, indicam que as emissões finais são formadas por contribuições de diferentes centros emissores com cores distintas.

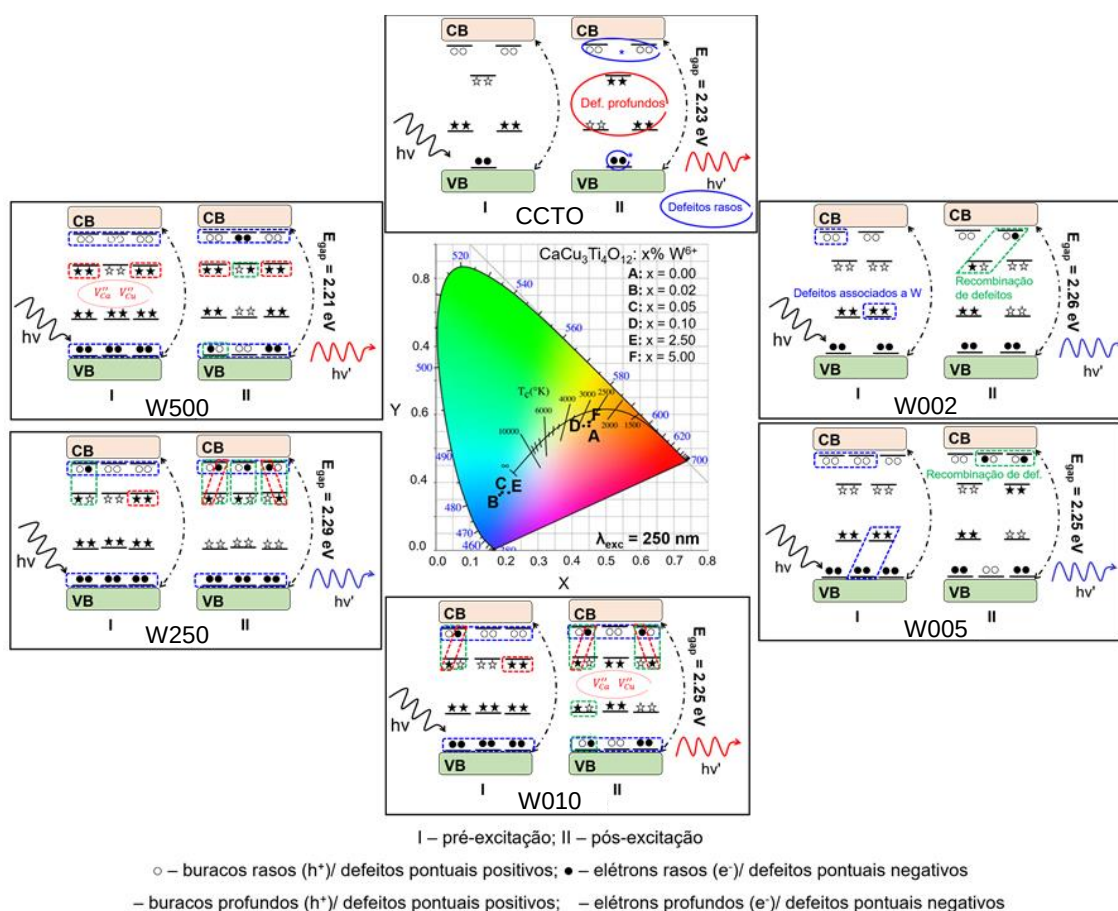
À medida que adicionamos íons W ao sistema CCTO, é possível notar a formação de defeitos estruturais, entre os quais destacam-se os elétrons (e') buracos ($h^\bullet$) vacâncias de metal (V''_{Ca} e V''_{Cu}) e oxigênio ($V_O^\bullet$). Esses defeitos pontuais se distribuem ao longo do *bandgap* óptico do material de acordo com sua carga elétrica, afetando a estrutura eletrônica do material e, portanto, sua resposta óptica e elétrica. Esses defeitos podem arranjar-se em regiões próximas à banda de valência (BV) e/ ou condução (BC) (defeitos rasos) ou em regiões mais distantes da BV/ BC (defeitos profundos).

Nos modelos propostos foram considerados diferentes tipos de defeitos pontuais presentes no interior do *bandgap* (e' , $h^\bullet$, V''_{Ca} , V''_{Cu} e $V_O^\bullet$), os quais são induzidos pela incorporação de íons W e pela fonte de excitação. Defeitos rasos (esferas) e profundos (estrelas), mais distantes da BV/ BC e próximos do centro da região que caracteriza o *gap* óptico do material, produzem emissões fotoluminescentes distintas. Além disso, a recombinação entre defeitos de cargas opostas também influencia as emissões do sistema. A presença de vacâncias de oxigênio e metal (V''_{Ca} / V''_{Cu}) bem como a distorção da simetria local da estrutura do CCTO, previstas por meio de simulações, são confirmadas pela análise estrutural (DRX, XPS e XANES/EXAFS). A adição de íons W ao sistema CCTO aumenta a densidade de vacâncias de oxigênio devido à redução dos íons cobre e titânio ($\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$ e $\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{3+}$, respectivamente) conforme mostram os resultados de XPS. Levando em consideração a carga, posição (raso ou profundo) e densidade de defeitos gerados é possível notar alterações no campo cristalino, o que pode ser observado por meio das alterações nos espectros de fotoluminescência. Além da contribuição dos defeitos de forma isolada, também é necessário levar em consideração a dinâmica de recombinação entre defeitos de cargas opostas e as emissões intrínsecas associadas às diferentes fases que compõem o sistema cerâmico.

O diagrama de cromaticidade fornece ainda informação sobre a temperatura de cor correlacionada (TCC) dos materiais. A temperatura TCC, medida em Kelvin, é útil

para descrever a luz branca emitida pelos materiais. Os resultados mostram que as amostras CCTO, W010 e W500 emitem na região de branco “ultra quente” (2246, 2543 e 2342 K, respectivamente), a qual é característica de lâmpadas incandescentes. Por outro lado, as amostras W002, W005 e W250 emitem uma luz branca “fria” (7687, 6150 e 7672 K, respectivamente) característica da luz do sol ou de um monitor referência (RGB).

Figura 31 – Modelos de estrutura eletrônica e emissão fotoluminescente propostos para as amostras CCTO, W002, W005, W010, W250 e W500 na forma de pó, e diagrama de cromaticidade (CIE 1931) associado.



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2. CARACTERIZAÇÃO DAS CERÂMICAS NA FORMA DE *PASTILHA*

4.2.1. Caracterização térmica

4.2.1.1. Análise dilatométrica (DLA)

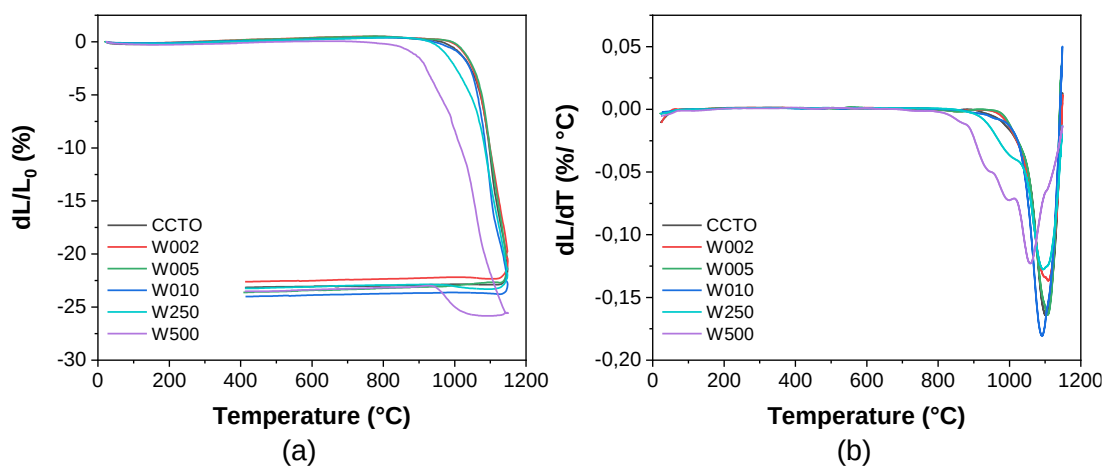
Amostras conformadas pelo método de prensagem uniaxial foram submetidas a análise dilatométrica com o objetivo de determinar a temperatura de sinterização para as amostras CCTO, W002, W005, W010, W250 e W500. A Figura 32 mostra a retração

linear (dL/L_0) como função da temperatura para cada uma das amostras durante um programa controlado de temperaturas: (1) aquecimento a $5^\circ\text{C}/\text{min}$ e; (2) taxa de resfriamento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ entre temperatura ambiente e 1150°C .

Inicialmente, entre ~ 100 e 850°C , as amostras apresentam leve expansão térmica relacionada ao rearranjo das partículas do pó com o aumento da temperatura no estágio inicial de sinterização. A partir de 900°C até 1100°C , em todas as amostras é possível observar contração térmica linear significativa ($\sim 25\%$). A retração observada durante o processo de sinterização deve-se à redução da distância e subsequente coalescência entre partículas adjacente no pó dando origem a uma estrutura formada por grãos. Na Tabela 13 estão compiladas a temperatura inicial (T_0), intermediária ($T_{\text{máx}}$) e final (T_{final}) associadas ao processo de sinterização para cada uma das amostras – CCTO, W002, W005, W010, W250 e W500.

É relevante destacar que a adição de W ao $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ gera redução das temperaturas T_0 e $T_{\text{máx}}$, especialmente nas amostras W250 e W500 em função da presença da fase CaWO_4 . Nessas amostras, a presença de dois picos na curva derivada dL/dT vs. T sugere a ocorrência de um sistema bifásico.

Figura 32 – Retração e taxa de retração para as amostras CCTO, W002, W005, W010, W250 e W500.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 13 - Estágios de sinterização para as amostras CCTO, W002, W005, W010, W250 e W500. A coluna “Fase” indica a qual fase ($\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ou CaWO_4) são referentes as temperaturas de sinterização (T_0 e $T_{\text{máx}}$), considerando-se a formação de compósitos cerâmicos nas amostras W250 e W500.

Amostra	T_0 (°C)	$T_{\text{máx}}$ (°C)	T_f (°C)	Fase Formada
CCTO	1055	1101	1131	$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$
W002	1051	1110	1121	$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$
W005	1058	1108	1129	$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$
W010	1053	1092	1134	$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$
W250	971	1000	1118	CaWO_4
	1034	1097		$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$
W500	892	995	1134	CaWO_4
	983	1059		$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2.2. Caracterização física

4.2.2.1. Densidade aparente (Método de Arquimedes)

Os estágios intermediários ($T_{\text{máx}}$) e final (T_{final}) de sinterização variam entre ~ 1050 e 1100°C . Como a densidade das cerâmicas se apresenta determinante em suas propriedades finais, a escolha de um conjunto de temperatura/tempo de sinterização que garanta a máxima densificação dos compostos é extremamente relevante. Entretanto, deve-se ter em mente que a conciliação de uma condição favorável à densificação das cerâmicas e de parâmetros viáveis do ponto vista prático e industrial é imprescindível. Logo, a partir do intervalo entre as temperaturas dos estágios intermediário e final de sinterização estabeleceu-se um estudo, em que se fixou o tempo de sinterização (2 horas), para se verificar a condição que otimizava a densidade teórica das cerâmicas. Os parâmetros obtidos a partir do método da balança hidrostática, associados aos resultados de densidade teórica calculados estão sendo exibidos na Tabela 14.

Tabela 14 - Densidade aparente das amostras CCTO, W002, W005, W010, W250 e W500 sinterizadas a 1100°C por 2 horas.

Sinterização convencional: 1100 °C, 2 horas					
Amostra	M_s (g)	M_u (g)	M_i (g)	D_a (g/cm ³)	% em relação a densidade teórica
CCTO	0,750	0,764	0,593	4,38	93±1
W002	0,748	0,776	0,594	4,12	88±1
W005	0,748	0,777	0,592	4,04	86±1
W010	0,747	0,790	0,591	3,765	80±1
W250	0,736	0,759	0,578	4,07	86±2
W500	0,717	0,739	0,571	4,28	91±1

Fonte: Elaborado pelo autor.

É possível observar que para o tratamento térmico de sinterização à 1100°C durante 2 horas (Tabela 14) a densidade é elevada para a amostra CCTO e diminui com a adição de íons tungstênio nas amostras W002, W005 e W010. Para a amostra W250, a densidade volta a aumentar até passar de 90% na amostra W500. Isso ocorre, devido à variação na composição dos pós sinterizados e, uma vez que o processo de sinterização em cerâmicas à base de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ocorre de acordo com o mecanismo de difusão de fase líquida (ADAMS; SINCLAIR; WEST, 2006). Assim, o crescimento dos grãos no material é função da mobilidade de íons, átomos e portadores de carga pelos contornos de grão. A incorporação de elementos dopantes na matriz cerâmica gera alterações significativas no processo de sinterização devido à fatores cinéticos e termodinâmicos.

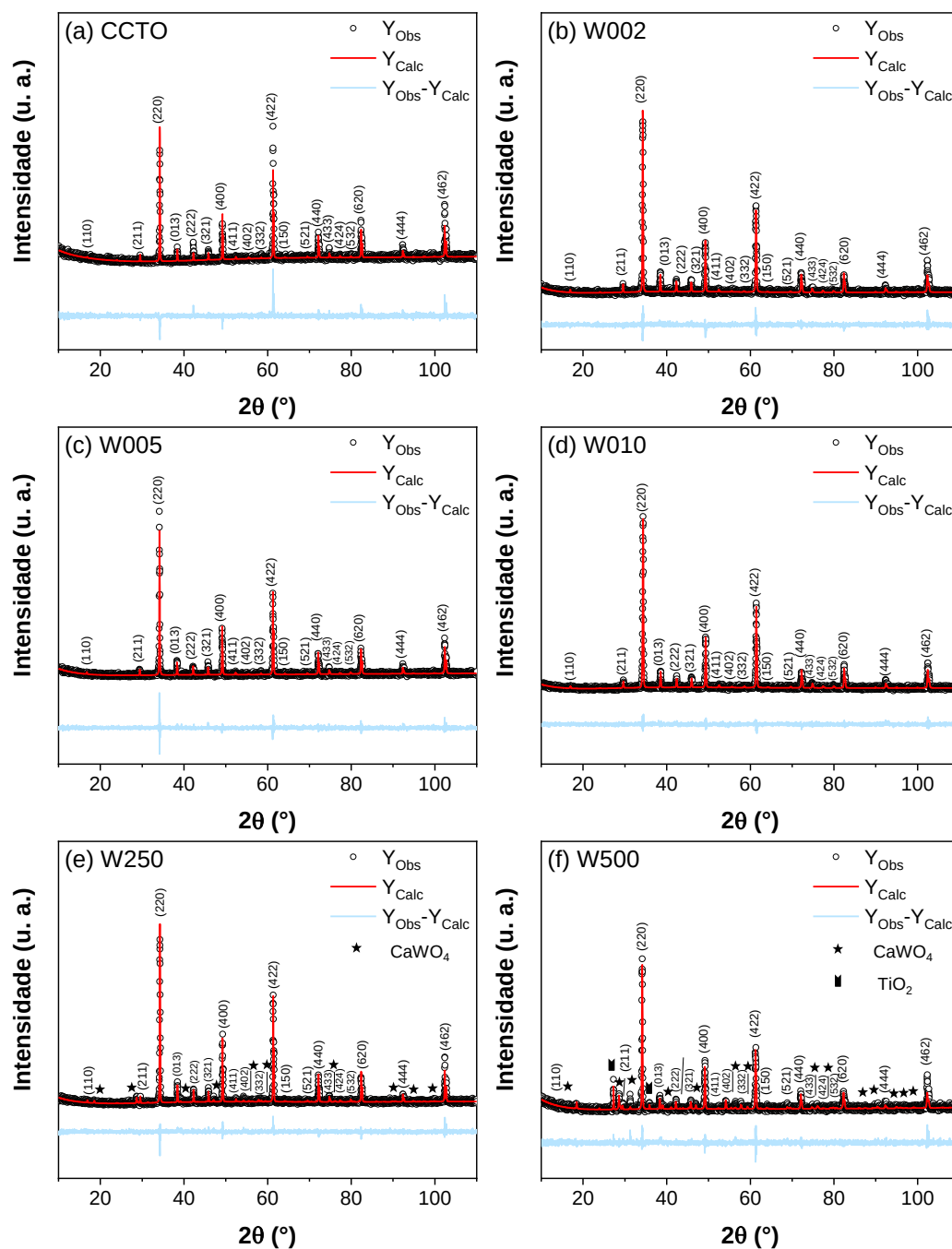
4.2.3. Caracterização (micro)estrutural

4.2.3.1. Difração de raios X

A Figura 33 (a-f) mostra os difratogramas obtidos a partir do refinamento das estruturas para as amostras CCTO, W002, W005, W010, W250 e W500 na forma de *pastilha*. Para as amostras CCTO, W002, W005 e W010 todos os picos foram indexados pela fase $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (ICSD #259849) com estrutura perovskita cúbica e grupo espacial $Im\bar{3}$. Na amostra W250 é possível identificar picos da fase TiO_2 (ICSD N° 33840) com estrutura rutilo e grupo espacial $P42/mnm$, e CaWO_4 (ICSD #193491) com estrutura scheelita e grupo espacial $I41/a$, os quais aumentam sua intensidade relativa na amostra W500.

A etapa de sinterização dos pós cerâmicos fornece energia considerável ao material, aumentando o limite de solubilidade dos íons W na matriz de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. sítios de Ti Contudo, nas amostras W250 e W500, a diferença de valência entre os íons W^{6+} ($R_{\text{W}^{6+}}=0,600\text{\AA}$) e Ti^{4+} ($R_{\text{Ti}^{4+}}=0,605\text{\AA}$) (SHANNON, 1976) origina compósitos cerâmicos $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}/\text{CaWO}_4/\text{TiO}_2$, nos quais a matriz de CCTO está significativamente alterada pela formação de vacâncias de metal (V''_{Ca} , V''_{Cu}) e/ou oxigênio ($V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$, $V_{\text{O}}^{\bullet}$ e V_{O}^x) e deformações estruturais causadas por efeitos estéricos. A presença desses defeitos estruturais altera também a estrutura eletrônica do material tais como a densidade de portadores de carga, dinâmica transicional na região do *bandgap* e, especialmente, a largura e altura das barreiras de *Schottky*, presentes nos contornos de grão e que explicam os fenômenos de condução em cerâmicas à base de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. Além dos defeitos intrínsecos ao material, nos compósitos cerâmicos (W250 e W500) faz-se necessário ainda, levar em consideração a alteração do comportamento elétrico do material em função da condutividade das fases CaWO_4 e TiO_2 .

Figura 33-Refinamento de *Rietveld* para as amostras (a) CCTO, (b) W002, (c) W005, (d) W010, (e) W250 e (f) W500 na forma de *pastilha*.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os resultados da análise de *Rietveld* (Tabela 15) indicam que as estruturas das cerâmicas obtidas na forma de *pastilha* correspondem majoritariamente à fase CCTO. Para a amostra CCTO, é possível observar elevada intensidade relativa do pico associado ao plano cristalográfico (422), o que pode ser relacionado à texturização dessa amostra

em comparação às outras. Em geral, os resultados obtidos pelo método de *Rietveld* estão de acordo com a literatura (COTRIM et al., 2020).

Tabela 15-Parâmetros estruturais obtidos por refinamento para as amostras CCTO, W002, W005, W010, W250 e W500 na forma de *pastilha*.

Amostra	CaCu ₃ Ti ₄ O ₁₂			TiO ₂			CaWO ₄			Parâmetros de Rietveld			
	% fase	Volume (Å ³)	R _{Bragg}	% fase	Volume (Å ³)	R _{Bragg}	% fase	Volume (Å ³)	R _{Bragg}	R _{exp}	R _p	R _{wp}	χ ²
CCTO	100,0	404,5±19	17,9	-	-	-	-	-	-	14,2	13,3	16,7	1,2
W002	100,0	404,9±39	4,5	-	-	-	-	-	-	11,7	10,6	13,3	1,1
W005	100,0	404,1±16	2,9	-	-	-	-	-	-	13,3	11,9	15,0	1,1
W010	100,0	405,3±59	1,8	-	-	-	-	-	-	11,0	9,5	12,2	1,1
W250	98,33	404,7±14	5,0	0,8	63,5±14	2,4	1,7	313,3±30	4,5	12,1	10,6	13,3	1,1
W500	83,68	404,3±97	4,5	12,5	62,69±14	5,1	3,9	313,1±54	4,9	13,8	12,4	15,7	1,1

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2.3.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

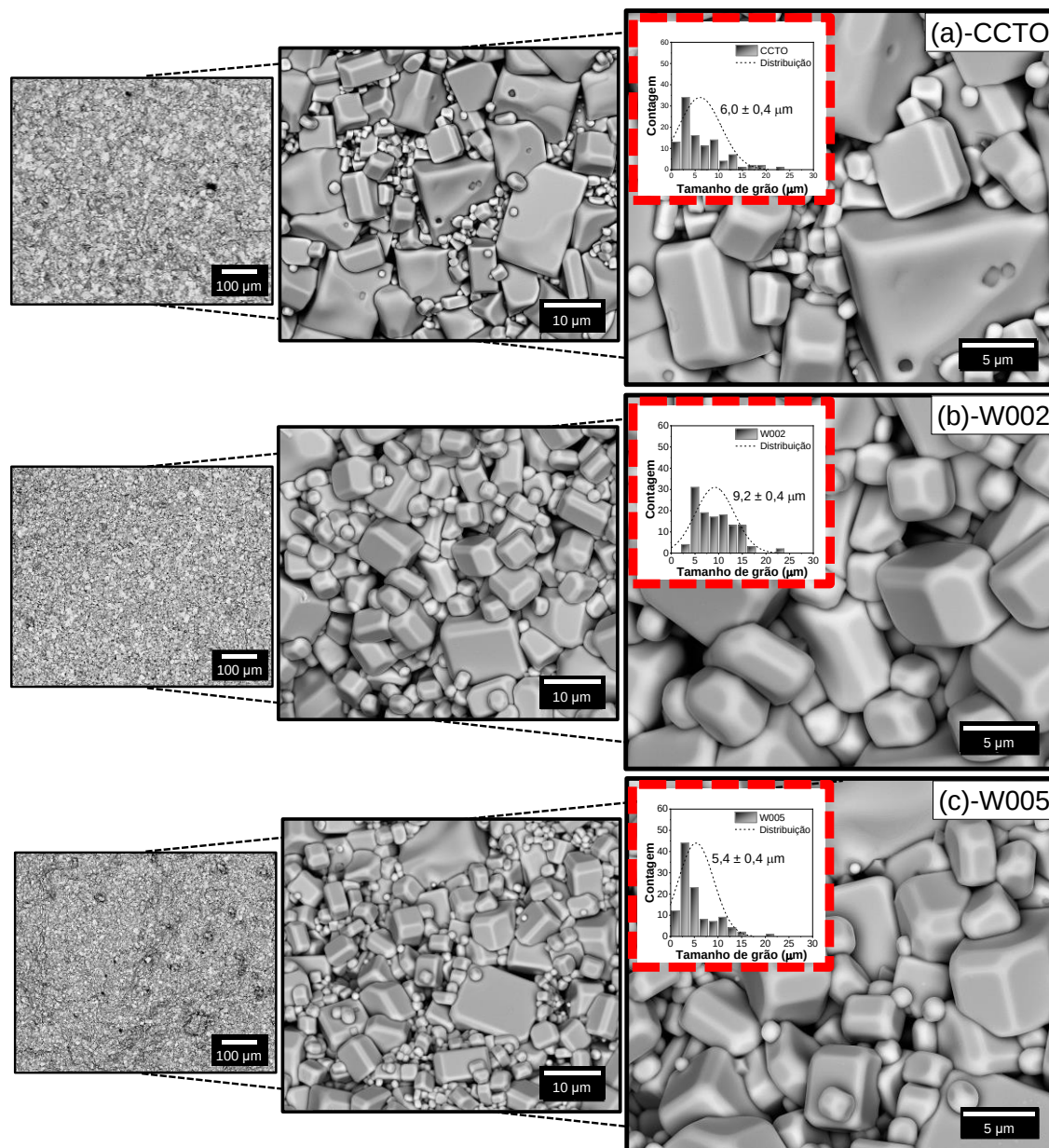
As Figuras 34 (a-c) e 35 (a-c) mostram micrografias de elétrons retroespalhados para as amostras CCTO, W002, W005, W010, W250 e W500 na forma de *pastilha*. A análise das micrografias fornece informações sobre a morfologia e tamanho dos grãos em cada uma das amostras. É possível notar pela diferença de contraste que as amostras W250 e W500 possuem fases complementares, além da matriz $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$.

A amostra CCTO apresenta uma segregação entre grãos grandes chanfrados e outros muito pequenos ($\bar{X}_{\text{CCTO}} = 6,0 \mu\text{m}$). Aumentando-se a concentração de W, é possível observar, na amostra W002, um crescimento significativo dos grãos ($\bar{X}_{\text{W002}} = 9,2 \mu\text{m}$), que se tornam mais arredondados e estão distribuídos de maneira uniforme ao longo da amostra. Na amostra W005 os grãos mantêm seu tamanho ($\bar{X}_{\text{W005}} = 5,4 \mu\text{m}$) comparativamente à amostra CCTO, porém com grãos mais arredondados, distribuídos de forma mais uniforme, analogamente à amostra W002. Na amostra W010 ($\bar{X}_{\text{W010}} = 7,2 \mu\text{m}$) os grãos se tornam ainda mais arredondados. Na amostra W250, os grãos de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ assumem o formato de cubos chanfrados com uma distribuição uniforme entre grãos maiores, médios e menores ($\bar{X}_{\text{W250}} = 5,4 \mu\text{m}$). A Figura 35(c) mostra que para concentrações de W mais elevadas os grãos iniciam uma transição de cubos chanfrados para cubos perfeitos, além de se tornarem maiores ($\bar{X}_{\text{W500}} = 7,6 \mu\text{m}$).

De acordo com a literatura, em cerâmicas à base de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ a sinterização ocorre de acordo com mecanismo de difusão de fase líquida (ADAMS; SINCLAIR; WEST, 2006). A incorporação de elementos dopantes na matriz cerâmica gera alterações significativas no processo de sinterização devido à fatores cinéticos e termodinâmicos e, com isso, da mobilidade de íons, átomos e portadores de carga nos contornos de grão. Para avaliar a influência dos íons W^{6+} no tamanho dos grãos, vamos tomar dois grupos de amostras: 1) CCTO e W002, cujos pós são contém a fase $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ pura e; 2) W250 e W500, cujos pós são compostos por $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ e CaWO_4 . A partir da análise do tamanho dos grãos em função dos pós cerâmicos de partida, é possível notar que a incorporação dos íons W^{6+} promove a mobilidade no contorno de grão e, portanto, o crescimento dos grãos, comparando separadamente as amostras CCTO/W002 e W250/W500, respectivamente. Na amostra W005 na forma de pó, a presença da fase TiO_2 altera a dinâmica difusional do sistema, diminuindo a mobilidade nos contornos e a dificultando o crescimento dos grãos. Analogamente, a amostra W010 possui na sua composição além

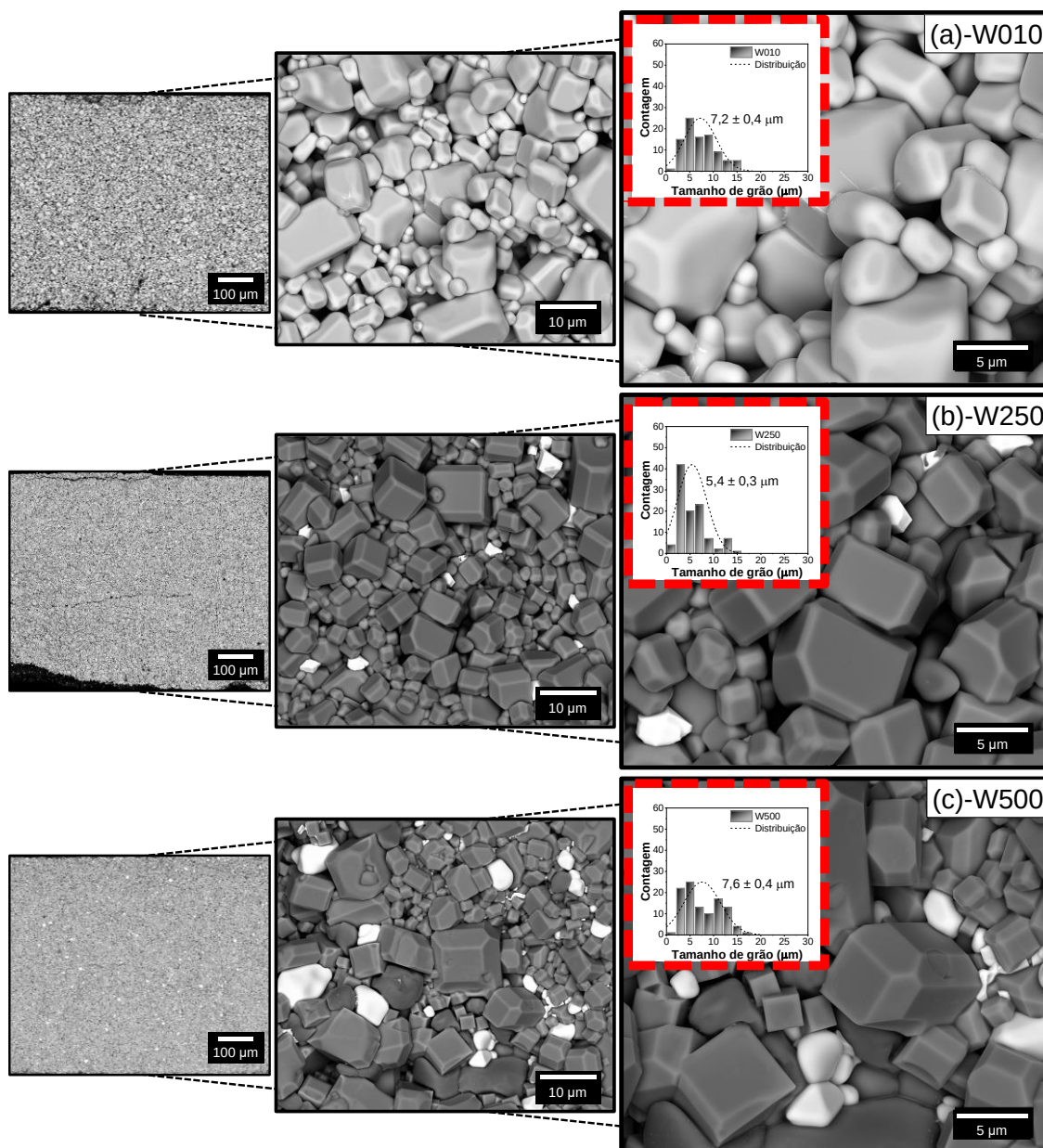
da fase TiO_2 , CuO , a qual funde durante o processo de sinterização, favorecendo os mecanismos de densificação e crescimento dos grãos (THONGBAI et al., 2012b).

Figura 34 - Micrografias obtidas por MEV para as amostras CCTO, W002, W005, W010, W250 e W500 na forma de *pastilha*.



Fonte: Elaborado pelo autor.

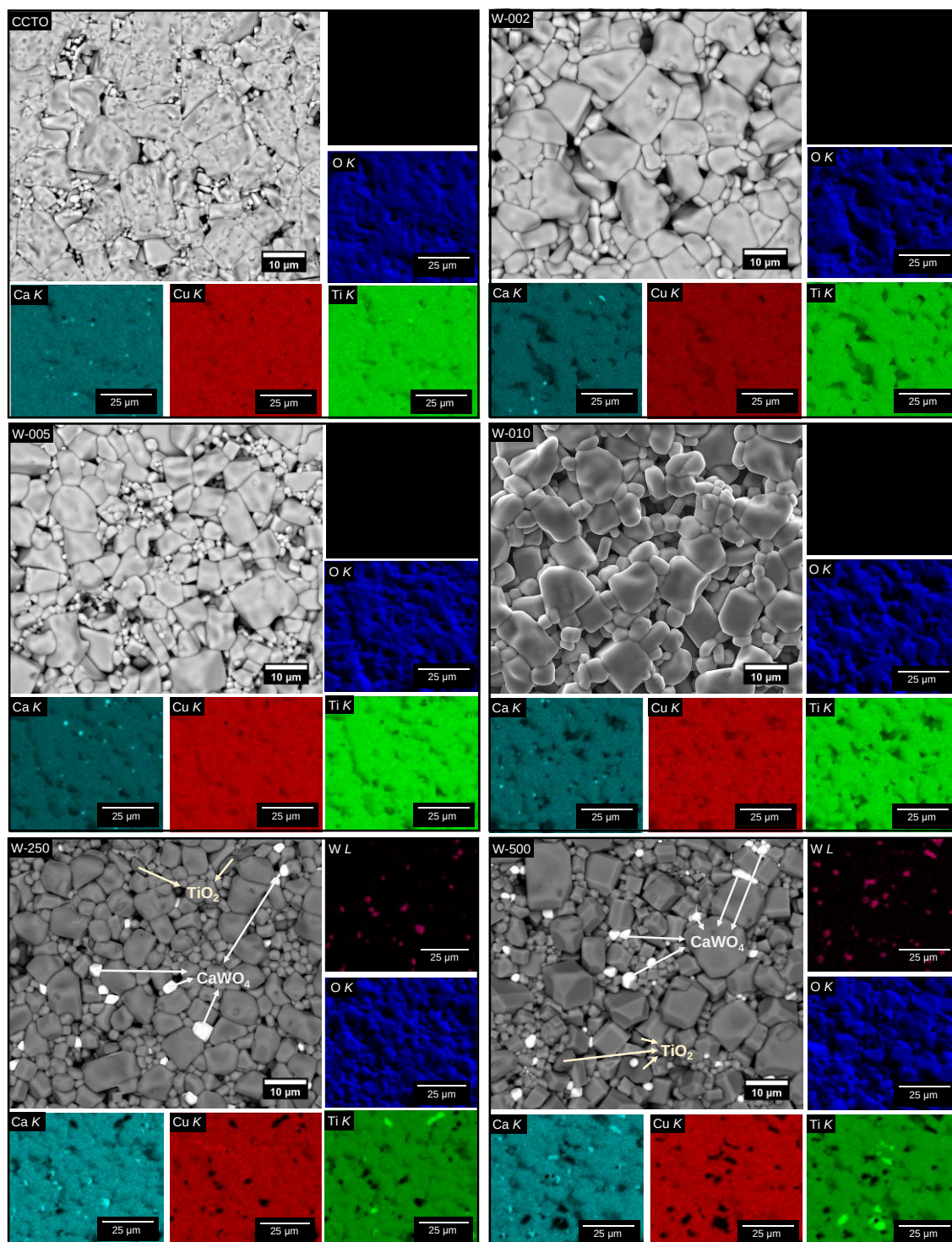
Figura 35 - Micrografias obtidas por MEV para as amostras CCTO, W002, W005, W010, W250 e W500 na forma de pastilha.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 36 (a-f) mostra análises de EDS-MEV para cada uma das amostras - CCTO, W002, W005, W010, W250 e W500 – na forma de *pastilha*. Os resultados corroboram a análise de DRX, evidenciando a obtenção de um sistema à base de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, monofásico, para as amostras CCTO, W002, W005 e W010 (Fig. 36 a-d). Nas amostras W250 e W500 (Fig. 36 e-f), por outro lado, observa-se a formação das TiO_2 e CaWO_4 .

Figura 36 - Micrografias obtidas por MEV para as amostras CCTO, W002, W005, W010, W250 e W500 na forma de *pastilha*.



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2.4. Caracterização da resposta dielétrica

A Figura 37 (a-c) descreve a permissividade real (ε'), imaginária (ε''), e perda dielétrica ($\tan\delta$) em função da frequência (f) para as amostras CCTO, W002, W005, W010, W250 e W500 na forma de *pastilha*. Considerando-se a Figura 37 (a), observa-se uma tendência de aumento do ε' como função do tamanho dos grãos. Além disso, para todas as amostras os valores de ε' permanecem constantes para $10^2 \text{ Hz} < f < 10^5 \text{ Hz}$. O modelo IBLC sustenta a hipótese de que os valores de ε' são diretamente proporcionais ao tamanho dos grãos (ADAMS; SINCLAIR; WEST, 2006). Esse efeito é evidenciado pela Eq. 54:

$$\varepsilon_{eff} = \frac{\varepsilon_{cg} S}{t_{cg}} \quad (54)$$

onde ε_{eff} , ε_{cg} , S e t_{cg} representam a constante dielétrica efetiva, constante dielétrica do contorno de grão, tamanho médio de grão e espessura do contorno de grão, respectivamente. Assim, considerando-se o sistema puro, ou seja, as amostras CCTO, W002, W005 e W010, é possível associar a variação dos valores de ε' à variação do tamanho médio de grão. Entretanto, esse resultado isoladamente é insuficiente para explicar a origem da resposta dielétrica dos materiais à base de CCTO, devendo ser corroborados por dados de simulações (THONGBAI et al., 2012b; HAO et al., 2023).

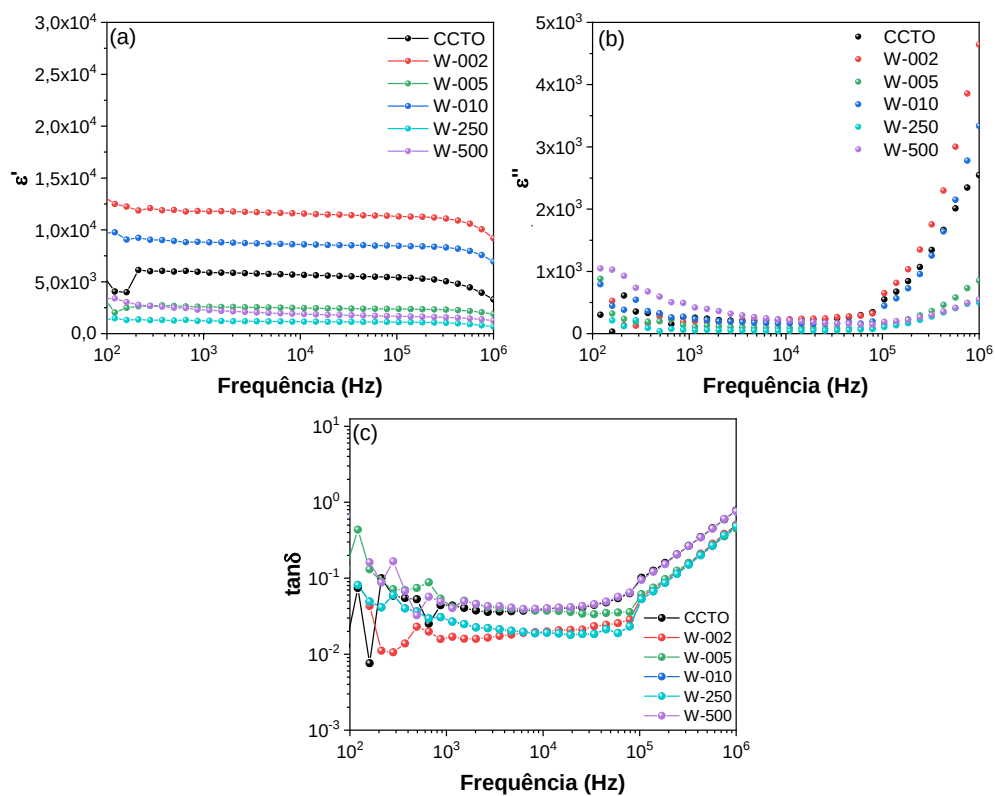
Para os compósitos cerâmicos como é o caso das amostras W250 e W500, deve-se ainda levar em consideração a presença de grãos TiO_2 e CaWO_4 , semicondutores com baixíssima constante dielétrica em relação ao $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. Yoon *et al.* (YOON et al., 2007) reportam uma constante dielétrica para compósitos $(1-x)\text{CaWO}_4-x\text{TiO}_2$ da ordem de 17,48. Por isso, nas amostras W250 e W500, a redução de ε' pode estar relacionada à presença da fase CaWO_4 bem como ao tamanho de grãos, cujas características são isolantes, gerando um sistema com baixa constante dielétrica (ZHANG et al., 2014; HU et al., 2020; LV et al., 2020).

Para a amostra CCTO foram obtidos valores de permissividade e perda dielétrica ($\varepsilon' \sim 5,9 \times 10^3$, $\tan\delta \sim 0,04$ a 10^3 Hz) próximos aos reportados na literatura para o sistema CCTO puro. É necessário lembrar ainda que nesse trabalho as cerâmicas na forma de *pastilha* foram sinterizadas utilizando um forno tubular com suas extremidades abertas. Assim, como é conhecido a maior pressão parcial de oxigênio durante a síntese afeta a mobilidade e distribuição de íons/defeitos de oxigênio na microestrutura do material, o que pode gerar mudanças significativas na resposta elétrica em comparação ao CCTO

puro de outros trabalhos na literatura (FELIX et al., 2018). Valores elevados de $\tan\delta$ são comuns para baixas e altas frequências, o que pode ser associado à elevada condutividade DC e a fenômenos de relaxação nas cerâmicas à base de CCTO (LUO et al., 2020). Na Tabela 16 estão compilados todos os parâmetros que descrevem a resposta dielétrica do sistema.

Adições de 0,02% W (W002) geram um aumento considerável na permissividade dielétrica das cerâmicas para $\varepsilon' = 1,2 \times 10^4$ associado à redução de $\tan\delta$ ($\sim 0,02$). Esse efeito pode ser associado essencialmente ao aumento significativo no tamanho dos grãos ($\bar{X}_{W002} = 9,2 \mu m$), observado para a amostra W002 em relação à amostra CCTO. Na amostra W005 observa-se redução da constante dielétrica ($\varepsilon' = 2,6 \times 10^3$), que aumenta novamente para W010 ($\varepsilon' = 8,8 \times 10^3$). É importante considerar que, a amostra W005 apresenta grãos de tamanho médio inferior à amostra pura (CCTO) ($\bar{X}_{CCTO} = 6,0 \mu m$; $\bar{X}_{W005} = 5,4 \mu m$), os quais apresentam-se mais uniformemente distribuídos ao longo da amostra. Na amostra W010, por outro lado, os grãos são maiores ($\bar{X}_{W010} = 7,2 \mu m$) e estão distribuídos mais uniformemente em relação à amostra CCTO. Além disso, nota-se uma variação significativa na morfologia dos grãos, mais arredondados em relação às amostras CCTO e W005.

Figura 37 – (a) Permissividade dielétrica real (ϵ'), (b) imaginária (ϵ'') e (c) perda dielétrica ($\tan\delta$) em função da frequência para as amostras CCTO, W002, W005, W010, W250 e W500 na forma de *pastilha*.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 16 - Parâmetros descritivos da resposta dielétrica para as amostras CCTO, W002, W005, W010, W250 e W500 na forma de *pastilha*.

Amostra	ε' (1 kHz)	$\tan\delta$ (1 kHz)	$E_{ag}\pm 0,01$ (eV)	$E_{acg}\pm 0,01$ (eV)	R_{cg} (Ω)	Tamanho de grão (μm)
CCTO	$5,9 \times 10^3$	0,04	0,01	0,65	$1,3 \times 10^7$	$6,0 \pm 0,4$
W002	$1,2 \times 10^4$	0,02	0,06	0,77	$1,4 \times 10^7$	$9,2 \pm 0,4$
W005	$2,6 \times 10^3$	0,04	0,03	0,73	$1,9 \times 10^7$	$5,4 \pm 0,4$
W010	$8,8 \times 10^3$	0,03	0,02	0,58	$1,9 \times 10^7$	$7,2 \pm 0,4$
W250	$1,2 \times 10^3$	0,03	0,03	0,76	$3,5 \times 10^7$	$5,4 \pm 0,3$
W500	$2,3 \times 10^3$	0,04	0,09	0,65	$5,6 \times 10^7$	$7,6 \pm 0,4$

Fonte: Elaborado pelo autor.

A frequências elevadas, a partir de $f > 10^5$ Hz, é possível observar uma queda nos valores de ε' para todas as amostras. Esse degrau, desloca-se para frequências mais elevadas ($f > 10^6$ Hz) com o aumento do percentual de W na amostra. Esse degrau observado na curva ε' vs. f pode ser observada na forma de um máximo na curva ε'' vs. f , e indica um processo de relaxação dielétrica termicamente ativado de acordo com modelo Cole-Cole, conforme a Eq. 55. Essa análise é corroborada pelo comportamento da curva $\tan\delta$ vs. f , cujo aumento dos valores de $\tan\delta$ à altas frequências indica relaxação dielétrica do material (NI; CHEN, 2007).

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_\delta \varepsilon_\infty}{1 + (j\omega\tau)^{1-\alpha}} \quad (55)$$

onde ε_δ e ε_∞ representam os valores limites inferior e superior da frequência de relaxação, τ o valor médio do tempo de relaxação e, α de relaxação.

A Figura 38 (a-b) mostra a curvas de *Arrhenius* para as amostras CCTO, W002, W005, W010, W250 e W500 na forma de *pastilha*. A energia de ativação foi calculada para os contornos de grão e grãos a partir dos valores de condutividade a frequências baixas (1 Hz) e elevadas (10^6 Hz), respectivamente. Os resultados mostram um aumento discreto no valor de energia de ativação dos grãos, indicando redução a condutividade geral da amostra com o aumento do teor de W, o que reduz a constante dielétrica (ε'). Analogamente, observa-se variação, um pouco mais expressiva, da energia de ativação nos contornos de grão.

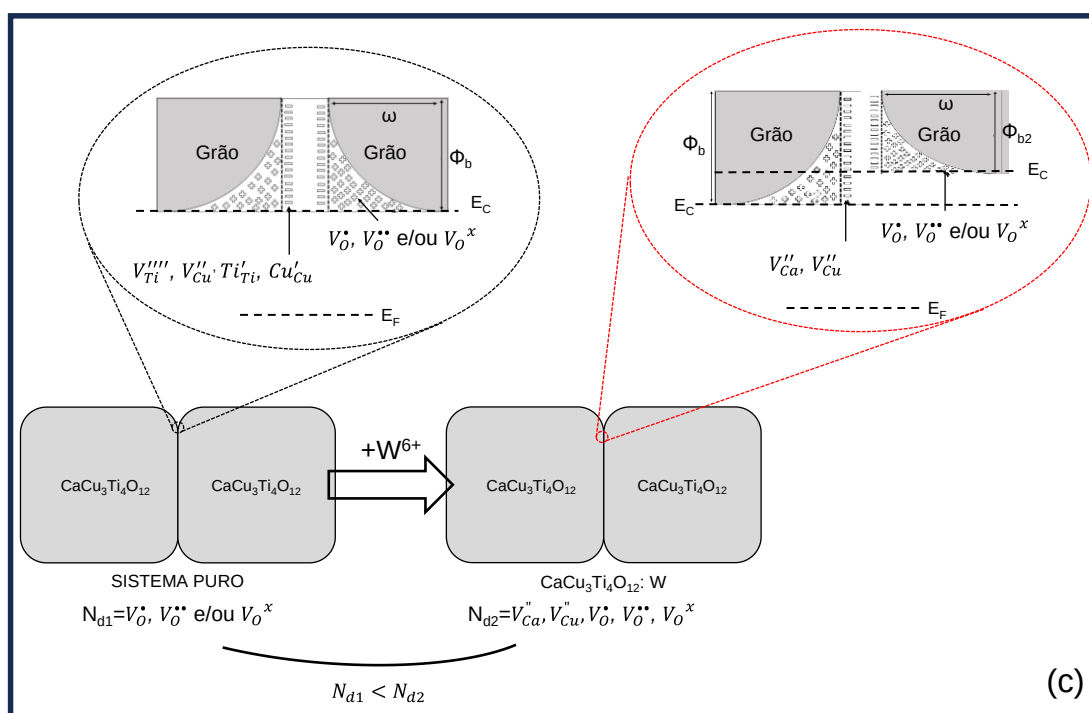
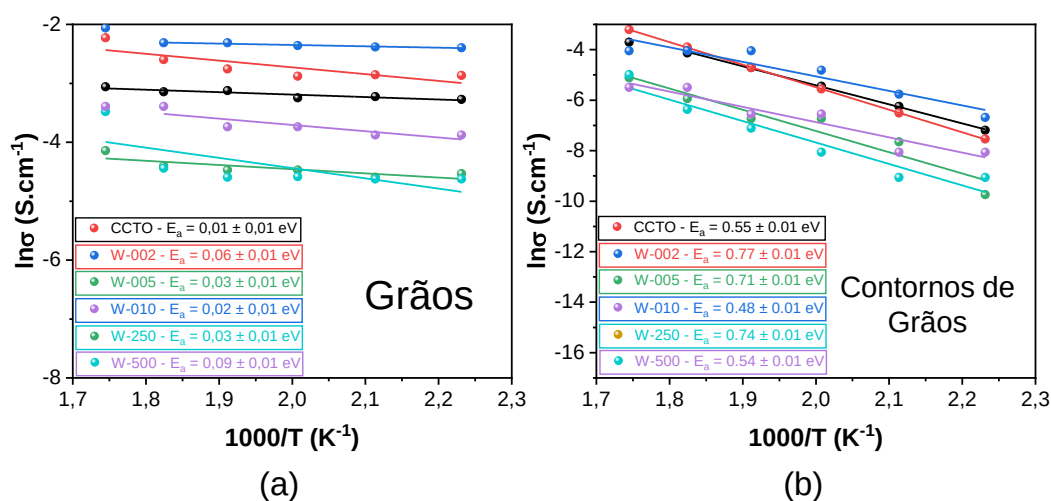
Já está bem estabelecido na literatura a formação de barreiras de potencial do tipo *Schottky* entre dois grãos semicondutores do tipo *n* conforme a Figura 38 (c) (CHUNG; KIM; KANG, 2004; ADAMS; SINCLAIR; WEST, 2006). Nas cerâmicas à base de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ assume-se que essas barreiras possuem altura aproximadamente equivalentes ao longo de toda a amostra. Dessa forma, variações nos valores de R_{cg}/E_a observados para as podem ser associados à variação da altura de barreira, Φ_b , a qual, na ausência de um campo elétrico DC *bias*, pode ser expresso conforme a Eq. 57:

$$\Phi_b = \frac{qN_s^2}{8\varepsilon_0\varepsilon'N_d} \quad (57)$$

onde q é a carga do elétron, N_s a carga superficial na barreira (receptor) e N_d a concentração de defeitos (portadores de carga) no material.

Corroborando os resultados obtidos por simulações atomísticas (item 5.2.3) e XPS (item 5.1.2.2), os quais indicam a formação de vacâncias de metal (V_{Ca}'' e V_{Cu}'') e de oxigênio ($V_O^\bullet$, $V_O^{\bullet\bullet}$ e/ou V_O^x) com as caracterizações elétricas estabeleceu-se um modelo, a partir do qual espera-se explicar a variação da resposta elétrica no material em função das adições do íons W^{6+} na matriz de CCTO, relacionando a altura de barreira, densidade de defeitos estruturais e a resposta elétrica do material em função da incorporação dos íons W.

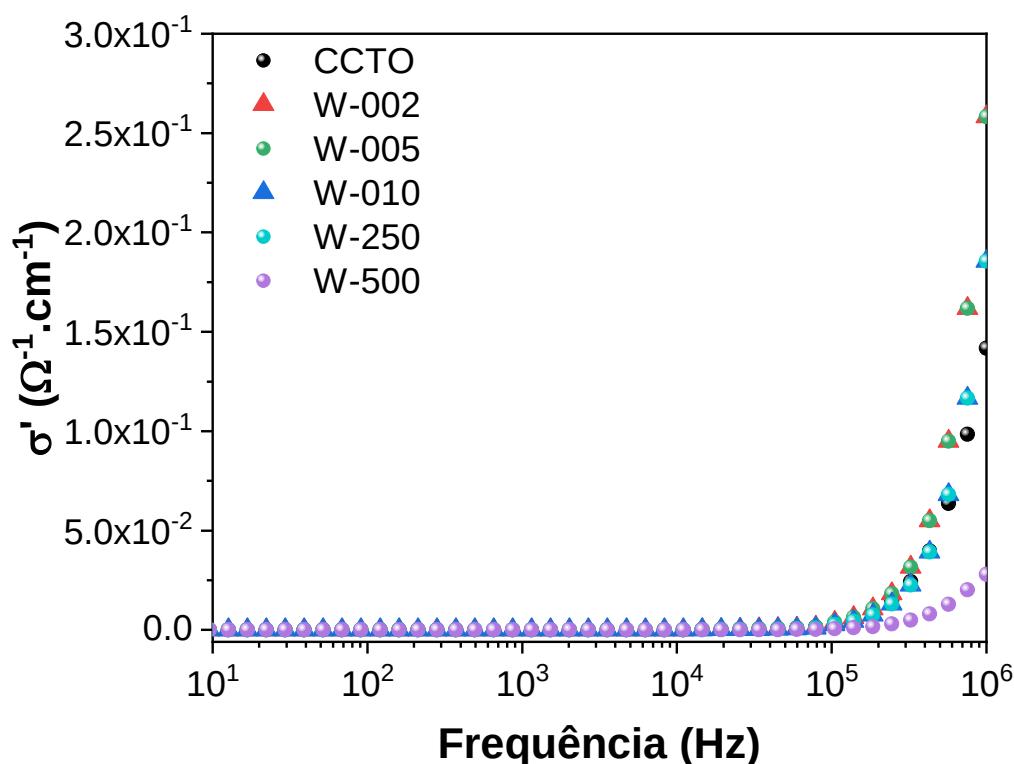
Figura 38 - Curvas de Arrhenius mostrando a condutividade dos (a) grãos e (b) contornos de grão para as amostras CCTO, W002, W005, W010, W250 e W500 na forma de pastilha.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 39 mostra o comportamento da condutividade em função da frequência para todas as amostras CCTO, W002, W005, W010, W250 e W500 na forma de *pastilha*. Na faixa de frequência entre 10^1 e 10^5 Hz, a condutividade é independente da frequência. Para frequências maiores que 10^5 Hz, é possível observar o aumento significativo da condutividade com a frequência de acordo com a lei de *Jonscher* (ANDREW, 1999). A amostra W500 exibe uma redução significativa na condutividade a frequências maiores que 10^5 Hz. Correlacionando-se a resposta dielétrica com os resultados de condutividade para as amostras, é possível inferir que as amostras possuem os mesmos mecanismos de polarização.

Figura 39 – Condutividade AC em função da frequência obtida para as amostras CCTO, W002, W005, W010, W250 e W500 na forma de *pastilha*.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 40 (a-f) exibe curvas da impedância imaginária (Z'') em função da frequência para as amostras CCTO, W002, W005, W010, W250 e W500 na forma de *pastilha*. A partir dos dados obtidos foi calculada a resistência do sistema associada aos contornos de grão (R_{cg}), cujos valores são mostrados na Tabela 16. É possível notar que

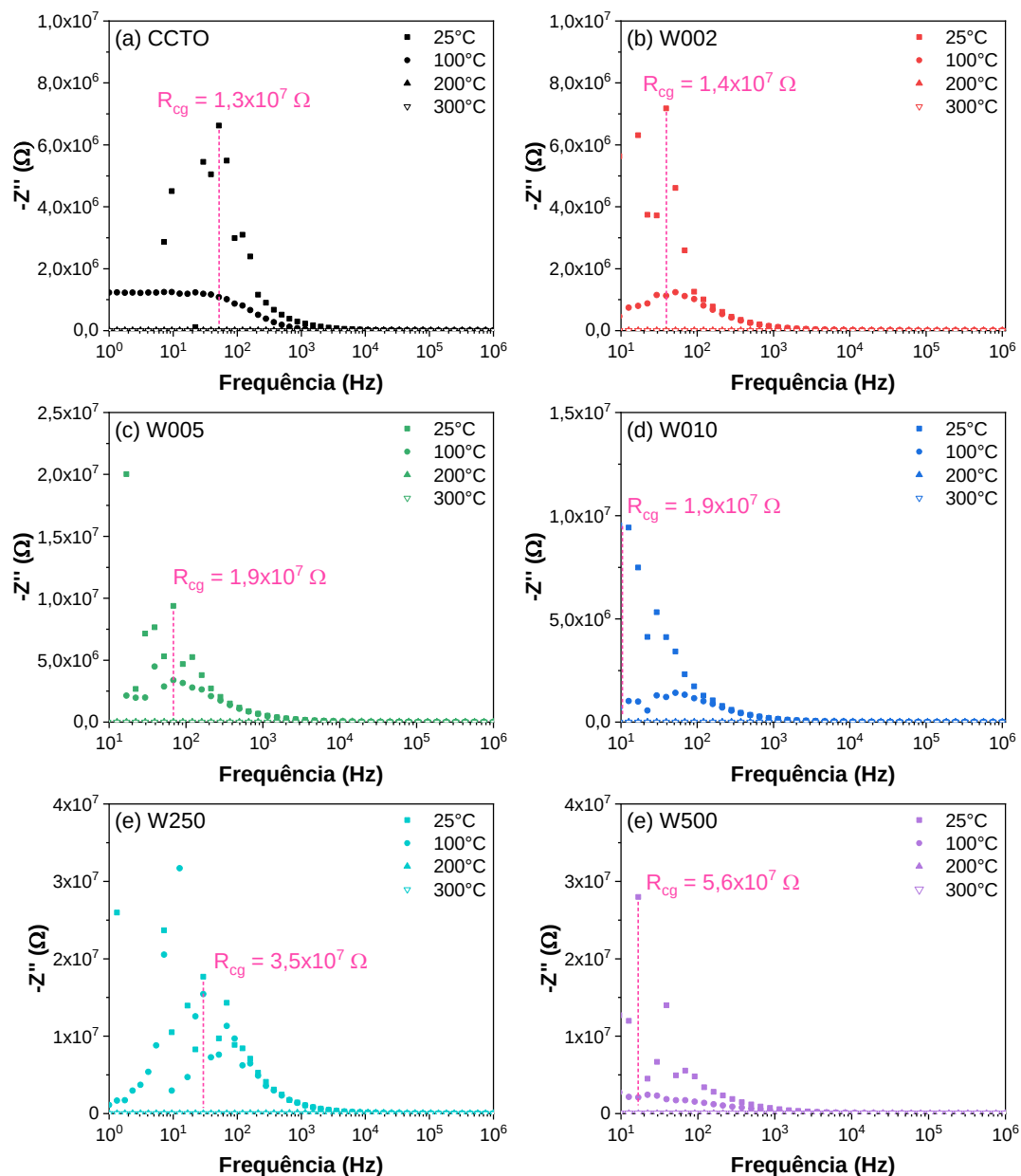
o aumento do teor de W no CCTO gera aumento de R_{cg} , a qual corresponde - aproximadamente à resistência total do sistema (R_T).

Considerando-se as amostras puras, constituídas apenas pela fase $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO, W002, W005 e W010), é possível notar uma variação bastante sutil nos valores de R_{cg} , com aumento de R_{cg} na amostra W005 ($R_{cg}=1,9 \times 10^7 \Omega$; $S=5,4 \pm 0,4 \mu\text{m}$) em relação à amostra CCTO ($R_{cg}=1,3 \times 10^7 \Omega$; $S=6,0 \pm 0,4 \mu\text{m}$) o que pode ser explicado pelo modelo *brickwork* (Eq. 56) (ZHANG et al., 2012).

$$R'_{cg} \approx \frac{t_{cg}}{\sigma'_{cg} S} \quad (56)$$

onde σ'_{cg} corresponde à condutividade intrínseca na região do contorno de grão (Irvine 1990). Nos compósitos cerâmicos – amostras W250 ($R_{cg}=3,5 \times 10^7 \Omega$) e W500 ($R_{cg}=5,6 \times 10^7 \Omega$), observa-se redução considerável nos valores de R_{cg} comparativamente ao CCTO ($R_{cg}=1,3 \times 10^7 \Omega$), o que pode estar associado à presença das fases TiO_2 e CaWO_4 entre os grãos de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. Essa análise é corroborada pelos valores de condutividade, σ' (Fig. 39).

Figura 40 – Impedância imaginária ($-Z''$) em função da frequência obtida em diferentes temperaturas para as amostras (a) CCTO, (b) W002, (c) W005, (d) W010, (e) W250 e (f) W500.



Fonte: Elaborado pelo autor.

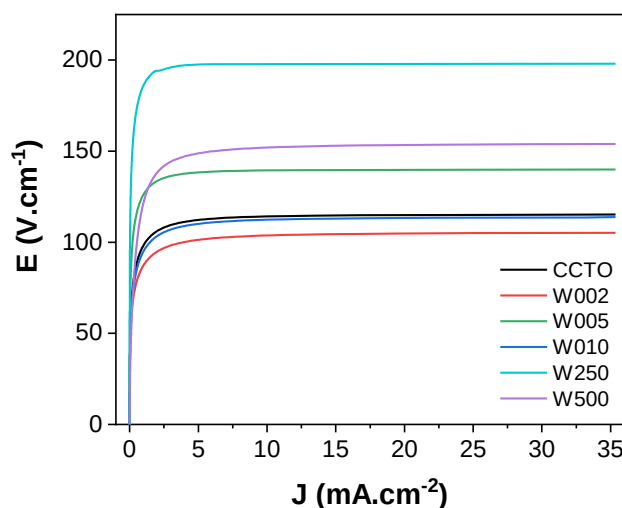
4.2.5. Caracterização da resposta não-ôhmica

A Figura 41 mostra as curvas E-J obtidas para as amostras CCTO, W002, W005, W010, W250 e W500 na forma de *pastilha*. Todas as amostras exibem comportamento típico varistor em níveis de tensão residencial (100-200 V). Os valores de coeficiente de

não linearidade (α) obtidos são superiores aos valores reportados na literatura (ver Tabela 17) (RAVAL et al., 2018a; GRZEBIELUCKA et al., 2020; CORTÉS et al., 2021).

Está bem consolidado na literatura que a resposta não-ôhmica de cerâmicas à base de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ pode ser associada à concentração de defeitos de oxigênio nos contornos de grão (CLARKE, 1999; MARQUES et al., 2006). Felix *et al.* (FELIX et al., 2019) demonstraram ser possível modificar o campo elétrico de ruptura em função do aumento da altura das barreiras de *Schottky* (Φ_b) para o sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. A mobilidade de portadores de carga nas cerâmicas à base de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ depende, portanto, da densidade de vacâncias de oxigênio (doadores) e/ou metal (aceptores) na zona de depleção das barreiras de potencial (TANG et al., 2018).

Figura 41 - Curvas J-E para as amostras CCTO, W002, W005, W010, W250 e W500 na forma de *pastilha*.

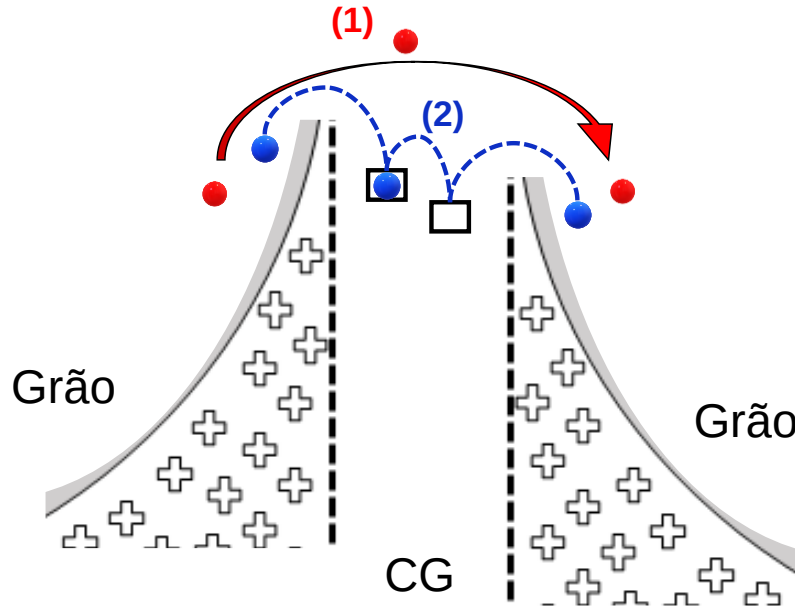


Fonte: Elaborado pelo autor.

Para explicar as variações da resposta não-ôhmica em cerâmicas à base de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ é necessário ir além do tamanho e morfologia dos grãos. Para tanto, é necessário correlacionar as diferentes características elétricas exibidas por cada uma das amostras e a presença de defeitos eletrônicos microestruturais (*e.g.*: vacâncias). Considere-se o modelo IBLC para o sistema $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: W, constituído de grãos semicondutores (tipo n) e contornos de grão altamente resistivos em que se formam barreiras de potencial de acordo com o modelo de *Schottky*. Dessa forma, é possível assumir o modelo de “Condutividade Limitada pelos Contornos de Grão” (GBLC no inglês), o qual prevê que o fluxo eletrônico pelas barreiras de *Schottky* nos materiais à

base de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ pode ocorrer por dois mecanismos distintos: 1) Emissão *Schottky* e 2) Emissão *Poole-Frenkel* (Fig. 42) (CHEN et al., 2017).

Figura 42 - Mecanismos de condução eletrônica por emissão de (1) *Schottky* e (2) *Poole-Frenkel* entre grãos, em um sistema à base de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$.



Fonte: Adaptado de (CHEN et al., 2017).

O fluxo eletrônico por *Schottky* e *Poole-Frenkel* através de barreiras de potencial do tipo *Schottky*, considerando-se o modelo GBLC, pode ser modelado pelas Eqs. 57 e 58, respectivamente (SZE, 1981; YOON; KIM; KIM, 2013; CHIU, 2014).

$$J \propto T^2 \exp \left[\frac{\beta E^{1/2} - q \Phi_b}{kT} \right] \quad (57)$$

onde T é a temperatura absoluta, E o campo elétrico aplicado entre os eletrodos, Φ_b a altura da barreira de potencial, k a constante de *Boltzmann*, q a carga eletrônica e β uma constante dependente da carga eletrônica e da permissividade do material.

$$J \propto E \exp \left[\frac{\beta E^{1/2} - q \Phi_t}{kT} \right] \quad (58)$$

onde Φ_t indica o nível eletrônicos das cargas armadilhadas na região do contorno de grão e depende da energia de ativação no contorno de grão (E_{acg}).

Chen *et al.* (CHEN et al., 2017) demonstraram que o fluxo eletrônico e a corrente de fuga no $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ é um mecanismo termicamente ativado, conforme descrevem as

Eqs. 57 e 58 para o modelo GBLC, e que o tipo de mecanismo condutivo depende do nível de tensão aplicado (E_R). Na região de pré-ruptura ($E < E_R$) predomina o mecanismo *Poole-Frenkel*, enquanto na região imediatamente após a ruptura ($E \approx E_R$), predomina a condução do tipo *Schottky*. Portanto, podem ser observados três mecanismos de condução para o sistema $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: W: 1) Ôhmica; 2) *Poole-Frenkel* e 3) *Schottky*. Dessa forma, para explicar as variações da resposta não-ôhmica em cerâmicas à base de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ necessário ir além do tamanho e morfologia dos grãos.

Correlacionando-se as diferentes características elétricas exibidas por cada uma das amostras, é possível notar que o aumento de E_R está relacionado ao aumento da energia necessária para ativar os mecanismos de condução nos contornos de grão (E_{acg}) e analogamente ao aumento da resistência total (R_{cg}) da amostra. De acordo com a literatura, é possível estabelecer uma relação direta entre os valores de E_{acg} e a presença de defeitos eletrônicos ($V_O^\bullet$, $V_O^{\bullet\bullet}$ e/ou V_O^x) em diferentes níveis relativamente à Φ_b na região de contorno de grão (FELIX et al., 2019; TANG et al., 2022).

Levando-se em consideração a explanação anterior é possível deduzir porque as amostras W005 e W250 exibiram aumento significativo de α - 114 e 330 - respectivamente, em relação à amostra CCTO ($\alpha=55$). Essa alteração na microestrutura eleva a energia de ativação (0,73 eV) e resistência total dos contornos de grão ($R_{cg}=1,9 \times 10^7 \Omega$) no sistema relativamente à amostra CCTO ($E_{acg}=0,65$ eV; $R_{cg}=1,3 \times 10^7 \Omega$), otimizando a resposta não-ôhmica. Na amostra W250 o aumento substancial de α é associado às fases TiO_2 e CaWO_4 , cuja presença aumenta significativamente a resistência total dos contornos de grão ($R_{cg}=3,5 \times 10^7 \Omega$), diretamente associada à resposta varistora. Analogamente, o aumento da resistência nos contornos de grão explica o aumento de E_R . Finalmente, é importante ressaltar que a redução significativa nos valores de corrente de fuga (I_F), especialmente, para as amostras W005 e W250 ($I_F=43,9$ e $14,4$, respectivamente) em relação à amostra CCTO ($I_F=145,7$). Os parâmetros que descrevem a resposta não-ôhmica para as amostras CCTO, W002, W005, W010, W250 e W500 na forma de *pastilha* são mostrados na Tabela 17.

Tabela 17-Parâmetros descritivos da resposta não-ôhmica para para as amostras CCTO, W002, W005, W010, W250 e W500 na forma de *pastilha*.

Amostra	$\alpha \pm 1$	$E_R \pm 0,1 \text{ (V.cm}^{-1}\text{)}$	$I_F \pm 0,1 \text{ (}\mu\text{A)}$	Tamanho de grão (μm)
CCTO	54	114,0	145,7	6,0 $\pm$ 0,4
W002	41	104,0	66,6	9,2 $\pm$ 0,4
W005	114	139,0	43,9	5,4 $\pm$ 0,4
W010	46	112,0	124,6	7,2 $\pm$ 0,4
W250	330	198,0	14,6	5,4 $\pm$ 0,3
W500	43	153,0	395,8	7,6 $\pm$ 0,4

Fonte: Elaborado pelo autor.

5. CONCLUSÃO

Pós cerâmicos do sistema $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: W foram preparados pelo método de reação em estado sólido, de baixo custo e não tóxico. Os resultados experimentais em cerâmicas na forma de pós confirmaram que os íons W adicionados à estrutura do CCTO são incorporados nos sítios de Ti, gerando expansão da rede cristalina, de forma consistente com os dados de simulação atomística. Os resultados de XPS confirmam a presença dos íons W^{5+} , Ti^{3+} e Cu^+ em todas as amostras do sistema $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: W, gerando alterações significativas na resposta fotoluminescente do material devido à formação de vacâncias de oxigênio ($V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$, $V_{\text{O}}^{\bullet}$ e V_{O}^x). Além disso, a incorporação dos íons tungstênio estimula desordem local e estimulam defeitos pontuais ($V_{\text{Ca}}^{\bullet\bullet}$, $V_{\text{Cu}}^{\bullet\bullet}$, $V_{\text{O}}^{\bullet}$). A variação da resposta fotoluminescente das amostras evidencia a geração de defeitos rasos e/ou profundos na estrutura eletrônica do material, reforçando a hipótese de formação de defeitos pontuais.

A sinterização das cerâmicas do sistema $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: x % W na forma de *pastilha* em forno tubular com extremidades abertas permitiu a obtenção de um sistema com propriedades elétricas muito promissoras, o que pode estar relacionado à formação de vacâncias de oxigênio ($V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$, $V_{\text{O}}^{\bullet}$ e V_{O}^x), bem como à alteração da microestrutura das amostras, associada à incorporação dos íons W, além de aumento da mobilidade de espécies de oxigênio na microestrutura. Nas amostras na forma de *pastilha* o limite de solubilidade do tungstênio na estrutura cristalina do CCTO aumenta devido à maior energia fornecida ao sistema na forma de calor. Merece destaque obtenção de cerâmicas com comportamento supervalistor – W005 e W250. As amostras W005 ($\alpha=114$; $I_F=43,9$) e W250 ($\alpha=330$; $I_F=14,4$) exibiram resposta não-ôhmica bastante superior em relação à amostra CCTO ($\alpha=55$; $I_F=145,7$) associada à propriedade dielétrica W005 ($\epsilon' 2,6 \times 10^3$; $\tan\delta=0,04$) e W250 ($\epsilon'=1,2 \times 10^3$; $\tan\delta=0,03$), respectivamente. Além disso, para a amostra W002 ($\epsilon'=1,2 \times 10^4$; $\tan\delta=0,02$) a resposta dielétrica foi significativamente melhorada em relação à amostra CCTO ($\epsilon'=5,9 \times 10^3$; $\tan\delta=0,04$). Vale ainda ressaltar que todas as amostras obtidas neste trabalho apresentaram resposta não-ôhmica superior à literatura.

O estudo hierárquico realizado para o sistema $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: W na forma de pós e *pastilhas* permite estabelecer uma correlação clara entre as diferentes propriedades associadas às cerâmicas à base de CCTO (fotoluminescência, resposta dielétrica e não-ôhmica) a presença de defeitos na estrutura eletrônica da matriz $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ e sua microestrutura. Os resultados deste trabalho demonstram a possibilidade de obtenção de

um supervaristor com comportamento dual, capacitor-varistor, à base de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}:\text{W}$, o qual pode ser utilizado para a fabricação de componentes híbridos residenciais.

6. TRABALHOS FUTUROS

- Fabricar filmes finos e espessos do sistema $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: W, e avaliar sua resposta (di)elétrica;
- Sintetizar pós do sistema $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: W por rotas químicas e explorar a resposta fotocatalítica.
- A partir dos pós do sistema $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: W sintetizados por rota química, fabricar filmes para estudo da resposta sensora.

7. REFERÊNCIAS

- ABDULLAH, S. A. *et al.* Neutron beam interaction with rutile TiO₂ single crystal (111): Raman and XPS study on Ti³⁺-oxygen vacancy formation. *Materials Letters*, v. 263, p. 127143, 2020.
- ADAMS, T. B.; SINCLAIR, D. C.; WEST, A. R. Influence of processing conditions on the electrical properties of CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 89, p. 3129–3135, 2006.
- AHMADIPOUR, M. *et al.* Effects of deposition time on properties of CaCu₃Ti₄O₁₂ thin film deposited on ITO substrate by RF magnetron sputtering at ambient temperature. *Ceramics International*, v. 44, p. 18817–18820, 2018.
- AHMADIPOUR, M. *et al.* Effect of WO₃ loading on structural, electrical and dielectric properties of CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramic composites. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 30, p. 6806–6810, 2019.
- ANDREW, K. J. Dielectric relaxation in solids. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 32, p. R57, 1999.
- ANICETE-SANTOS, M. *et al.* Contribution of structural order-disorder to the green photoluminescence of PbWO₄. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, v. 75, p. 1–11, 2007.
- BADAPANDA, T. *et al.* Optical and dielectric relaxor behaviour of Ba(Zr_{0.25}Ti_{0.75})O₃ ceramic explained by means of distorted clusters. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 42, p. 175414, 2009.
- BAHADUR, J. *et al.* Non-Debye to Debye transition of ac dielectric response in YCrO₃ nanoceramic under sintering: Effect of pore structure. *Journal of Physics Condensed Matter*, v. 20, 2008.
- BARBIER, T. *et al.* *Synthèse et caractérisation de nouveaux matériaux à permittivité colossale*. 2012. Université François Rabelais de Tours, 2012.
- BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C. *Luminescent materials*, v. 231, 1994.
- BOCHU, B.; GRABMAIER, B. *et al.* Synthèse et caractérisation d'une série de titanates pérovskites isotypes de [CaCu₃](Mn₄)O₁₂. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 29, p. 291–298, 1979.

- BOONLAKHORN, J. *et al.* (Al^{3+} , Nb^{5+}) co-doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: An extended approach for acceptor–donor heteroatomic substitutions to achieve high–performance giant–dielectric permittivity. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 38, p. 137–143, 2018.
- BOONLAKHORN, J. *et al.* Improving dielectric properties of (Zn^{2+} , Al^{3+}) Co-doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ perovskite ceramics by enhancing the grain boundary response. *Ceramics International*, v. 49, p. 23099–23109, 2023.
- BOONLAKHORN, J.; KIDKHUNTHOD, P.; THONGBAI, P. Significantly improved giant dielectric response in giant dielectric response in $\text{CaCu}_{2.95}\text{Ni}_{0.05}\text{Ti}_{4-x}\text{Ge}_x\text{O}_{12}$ ($x = 0.05, 0.10$) ceramics. *Materials Today Communications*, v. 21, p. 100633, 2019.
- BOONLAKHORN, J.; THONGBAI, P. Dielectric properties, nonlinear electrical response and microstructural evolution of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Sn}_x\text{O}_{12}$ ceramics prepared by a double ball-milling process. *Ceramics International*, v. 46, p. 4952–4958, 2020.
- BRIL, A.; DE JAGER-VEENIS, A. W. Some Methods of Luminescence Efficiency Measurements. *J Res Natl Bur Stand Sect A Phys Chem*, v. 80 A, p. 401–407, 1976.
- BRIZÉ, V. *et al.* Grain size effects on the dielectric constant of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. *Materials Science and Engineering B*, v. 129, p. 135–138, 2006.
- BUENO, P. R. *et al.* A polaronic stacking fault defect model for $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ material: an approach for the origin of the huge dielectric constant and semiconducting coexistent features . *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 42, p. 055404, 2009.
- CARVALHO, A. M. G. *et al.* X-ray powder diffraction at the XRD1 beamline at LNLS. *Journal of Synchrotron Radiation*, v. 23, p. 1501–1506, 2016.
- CARVALHO, A. M. G.; NUNES, R. S.; COELHO, A. A. X-ray powder diffraction of high-Absorption materials at the XRD1 beamline off the best conditions: Application to $(\text{Gd}, \text{Nd})_5\text{Si}_4$ compounds. *Powder Diffraction*, v. 32, p. 10–14, 2017.
- CATALAN, G. Magnetocapacitance without magnetoelectric coupling. *Applied Physics Letters*, v. 88, p. 1–4, 2006.
- CAVALCANTE, L. S. *et al.* Intense blue and green photoluminescence emissions at room temperature in barium zirconate powders. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 471, p. 253–258, 2009.

- CAVALCANTE, L. S. *et al.* Local electronic structure , optical bandgap and photoluminescence (PL) properties of $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.75}\text{Ti}_{0.25})\text{O}_3$ powders. *Materials Science in Semiconductor Processing*, v. 16, p. 1035–1045, 2013.
- CHATTOPADHYAY, A.; NAYAK, J. Improvement of humidity sensing performance and dielectric response through pH variation in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. *Sensors and Actuators A: Physical*, v. 341, p. 113603, 2022.
- CHEN, W.-T. T. *et al.* Contrasting conduction mechanisms of two internal barrier layer capacitors: (Mn, Nb)-doped SrTiO_3 and $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. *Journal of Applied Physics*, v. 121, p. 064107, 2017.
- CHENG, P. *et al.* Dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics doped by La^{3+} . *Ceramics International*, v. 45, p. 15320–15326, 2019.
- CHIU, F.-C. A Review on Conduction Mechanisms in Dielectric Films. *Advances in Materials Science and Engineering*, v. 2014, p. 578168, 2014.
- CHUNG, S. Y.; CHOI, J. H.; CHOI, J. K. Tunable current-voltage characteristics in polycrystalline calcium copper titanate. *Applied Physics Letters*, v. 91, 2007.
- CHUNG, S. Y.; KIM, I. D.; KANG, S. J. L. Strong nonlinear current-voltage behaviour in perovskite-derivative calcium copper titanate. *Nature materials*, v. 3, p. 774–778, 2004.
- CLARK, J. H. *et al.* Visible Light Photo-oxidation of Model Pollutants Using $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: An Experimental and Theoretical Study of Optical Properties , Electronic Structure , and Selectivity. v. 133, p. 1016–1032, 2011.
- CLARKE, D. R. Varistor Ceramics. *Journal of the American Ceramics Society*, v. 82, p. 485–502, 1999.
- COELHO, A. A. TOPAS and TOPAS-Academic: An optimization program integrating computer algebra and crystallographic objects written in C++. *Journal of Applied Crystallography*, v. 51, p. 210–218, 2018.
- CORTÉS, J. A. *et al.* Dielectric and non-ohmic analysis of Sr^{2+} influences on $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -based ceramic composites. *Materials Research Bulletin*, v. 134, p. 111071, 2021.

- COTRIM, G. *et al.* Tunable capacitor-varistor response of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}/\text{CaTiO}_3$ ceramic composites with SnO_2 addition. *Materials Characterization*, v. 170, p. 110699, 2020.
- DE LAZARO, S. *et al.* Relation between photoluminescence emission and local order-disorder in the CaTiO_3 lattice modifier. *Applied Physics Letters*, v. 90, p. 9–12, 2007.
- DESCHANVRES, A.; RAVEAU, B.; TOLLEMER, F. Bulletin de la Société Chimique de France. p. 4077, 1967.
- DHUGGA, L. K. *et al.* Absorption dominant electromagnetic interference shielding in the novel polypyrrole- $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ - CoFe_2O_4 nanocomposites. *Composites Science and Technology*, v. 240, p. 110067, 2023.
- DICK, B. G.; OVERHAUSER, A. W. Theory of the Dielectric Constants of Alkali Halide Crystals. *Physical Review*, v. 112, p. 90–103, 1958.
- EICHEL, R.-A. Structural and dynamic properties of oxygen vacancies in perovskite oxides—analysis of defect chemistry by modern multi-frequency and pulsed EPR techniques. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 13, p. 368–384, 2011.
- EL ISSMAELI, Y. *et al.* Novel dielectric response in B-site zirconium-doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics: A structural, optical and electrical study. *Solid State Sciences*, v. 134, p. 107050, 2022.
- ENG, H. W. *et al.* Investigations of the electronic structure of d^0 transition metal oxides belonging to the perovskite family. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 175, p. 94–109, 2003.
- ESPINOZA-GONZÁLEZ, R. *et al.* Selective NO_2 Detection of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Ceramic Prepared by the Sol-Gel Technique and DRIFT Measurements to Elucidate the Gas Sensing Mechanism. *Materials*, v. 16, p. 3390, 2023.
- ESPINOZA-GONZÁLEZ, R.; MOSQUERA, E. Influence of micro- and nanoparticles of zirconium oxides on the dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. *Ceramics International*, v. 43, p. 14659–14665, 2017.
- FAGAN, S. B. *et al.* Ab initio calculations of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ under high pressure: Structural and electronic properties. *Physical Review B*, v. 72, n. 1, p. 014106, 2005.
- FAMERY, R. *et al.* Etude structurale de la forme ordonnée de LiAl_5O_8 . *Journal of Solid State Chemistry*, v. 30, p. 257–263, 1979.

FANG, T. T.; LEE, K. T. New insights into understanding the defect structures and relationship of frequency dependences of dielectric permittivity and ac conductivity of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. *Journal of Applied Physics*, v. 125, p. 215106, 2019.

FARGES, F.; BROWN, G. E.; REHR, J. J. Ti K -edge XANES studies of Ti coordination and disorder in oxide compounds: Comparison between theory and experiment. *Physical Review B*, v. 56, p. 1809–1819, 1997.

FELIX, A. A. *Propriedades multifuncionais do $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: estudo dos mecanismos e suas aplicações*. 2013. UNESP, 2013.

FELIX, A. A. *et al.* Role of oxygen on the phase stability and microstructure evolution of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 37, p. 129–136, 2017.

FELIX, A. A. *et al.* Probing the effects of oxygen-related defects on the optical and luminescence properties in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 38, p. 5002–5006, 2018.

FELIX, A. A. *et al.* Enhanced electrical behavior in $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. *Ceramics International*, v. 45, p. 14305–14311, 2019.

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

FOSCHINI, C. R. *et al.* Evidence of ferroelectric behaviour in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ thin films deposited by RF-sputtering. *Processing and Application of Ceramics*, v. 13, p. 219–228, 2019.

GAÂBEL, F. *et al.* Conduction mechanisms study in $\text{CaCu}_{2.8}\text{Ni}_{0.2}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics sintered at different temperatures. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 828, 2020.

GALE, J. D. GULP: A computer program for the symmetry-adapted simulation of solids. *Faraday*, v. 93, p. 629–637, 1997.

GALLAGHER, P. K.; JOHNSON Jr, D. W. The effects of sample size and heating rate on the kinetics of the thermal decomposition of CaCO_3 . *Thermochimica Acta*, v. 6, p. 67–83, 1973.

GECIL EVANGELINE, T.; RAJA ANNAMALAI, A.; CTIBOR, P. Dielectric Response and Low Dielectric Loss of Gadolinium-Doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Ceramics Processed

Through Conventional and Microwave Sintering. *Journal of Electronic Materials*, v. 52, p. 3848–3858, 2023.

GENTILINI, J. C. *O Comportamento de Dielétricos na Presença de Campos Elétricos e a sua Descrição em Termos da Função Resposta Dielétrica*. 2012. Universidade Tecnológica Federal Do Paraná, Pato Branco, 2012.

GRACIA, L. *et al.* Presence of excited electronic state in CaWO_4 crystals provoked by a tetrahedral distortion: An experimental and theoretical investigation. *Journal of Applied Physics*, v. 110, p. 043501, 2011.

GRZEBIELUCKA, E. C. *et al.* Improvement in varistor properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics by chromium addition. *Journal of Materials Science and Technology*, v. 41, p. 12–20, 2020.

GUO, J. *et al.* Dielectric properties and nonlinear I–V electrical behavior of $(\text{Ni}^{2+}, \text{Zr}^{4+})$ co-doping $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, v. 124, p. 1–8, 2018.

HADJARAB, B.; BOUGUELIA, A.; TRARI, M. Synthesis, physical and photo electrochemical characterization of La-doped SrSnO_3 . *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 68, p. 1491–1499, 2007.

HAILILI, R. *et al.* Oxygen vacancies induced visible-light photocatalytic activities of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ with controllable morphologies for antibiotic degradation. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 221, p. 422–432, 2018.

HAILILI, R. *et al.* Octahedral-shaped perovskite $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ with dual defects and coexposed $\{(001), (111)\}$ facets for visible-light photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 254, p. 86–97, 2019.

HAO, W. *et al.* Optimize the dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics by adjusting the conductivities of grains and grain boundaries. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 43, p. 986–992, 2023.

HAQUE, A. *et al.* Change in magnetic properties of $\text{La}_2\text{MnCoO}_6$ in composite with $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 494, p. 165847, 2020.

HOMES, C. C. *et al.* Charge transfer in the high dielectric constant materials (formula presented) and (formula presented). *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, v. 67, p. 1–4, 2003.

HU, X. *et al.* A new additive-free microwave dielectric ceramic system for LTCC applications: $(1-x)\text{CaWO}_4-x(\text{Li}_{0.5}\text{Sm}_{0.5})\text{WO}_4$. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 31, p. 2544–2550, 2020.

HUANG, X. *et al.* Microwave dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics: A clue to its intrinsic dielectric response. *Journal of Advanced Dielectrics*, v. 13, p. 2344001, 2023.

IRVINE, J. T. S.; CORCORAN, D. J. D.; CANALES-VAZQUEZ, J. Structural studies of the distorted perovskite proton conductors $\text{Sr}_3\text{Ca}_{1+x}\text{Nb}_{2-x}\text{O}_{9-\delta}$. *Solid State Ionics*, v. 152–153, p. 749–757, 2002.

JACOMACI, N. *Síntese e Caracterização de heteroestrutura á base de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ e ZnO* . 2019. Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Araraquara, 2019.

JIANG, F. *et al.* Progress on rare-earth doped ZnO -based varistor materials. *Journal of Advanced Ceramics*, v. 2, p. 201–212, 2013.

JUMPATAM, J. *et al.* Non-Ohmic Properties and Electrical Responses of Grains and Grain Boundaries of $\text{Na}_{1/2}\text{Y}_{1/2}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 100, p. 157–166, 2017.

JUMPATAM, J. Giant dielectric behavior of monovalent cation / anion (Li^+ , F^-). *Journal of the American Ceramic Society*, v. 103, p. 1871–1880, 2020.

JUMPATAM, J. *et al.* Significantly improving the giant dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics by co-doping with Sr^{2+} and F^- ions. *Materials Research Bulletin*, v. 133, p. 111043, 2021.

JUMPATAM, J.; CHANLEK, N.; THONGBAI, P. Giant dielectric response, electrical properties and nonlinear current-voltage characteristic of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ nanocomposites. *Applied Surface Science*, v. 476, p. 623–631, 2019.

KASIAN, P. *Dielectric properties of titanate nanotubes prepared by hydrothermal route*. 2015. Suranaree University of Technology, 2015.

- KAUR, S.; SINGH, D. P. On the structural, dielectric and energy storage behaviour of PVDF-CaCu₃Ti₄O₁₂ nanocomposite films. *Materials Chemistry and Physics*, v. 239, p. 122301, 2020.
- KAWRANI, S. *et al.* From Synthesis to Applications: Copper Calcium Titanate (CCTO) and its Magnetic and Photocatalytic Properties. *Chemistry Open Reviews*, v. 8, p. 922–950, 2019.
- KIM, B. K. *et al.* Electrochemical Supercapacitors for Energy Storage and Conversion. *Handbook of Clean Energy Systems*, p. 1–25, 2015.
- KOLEV, N. *et al.* Raman spectroscopy of CaCu₃Ti₄O₁₂. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, v. 66, p. 1–4, 2002.
- KORZHIK, M. v. *et al.* Spectroscopy and Origin of Radiation Centers and Scintillation in PbWO₄ Single Crystals. *Physica Status Solidi (a)*, v. 154, p. 779–788, 1996.
- KRAYZMAN, V. *et al.* Effects of local atomic order on the pre-edge structure in the Ti K x-ray absorption spectra of perovskite CaTi_{1-x}Zr_xO₃. *Physical Review B: Condensed Matter*, v. 74, p. 1–7, 2006.
- KUMAR, A.; SHARMA, M.; VAISH, R. CaCu₃Ti₄O₁₂ nanoparticle-loaded cotton fabric for dual photocatalytic antibacterial and dye degradation applications. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 1, p. 1–11, 2023.
- L. GOUX, M. GERVAIS, F. GERVAIS, C. CHAMPEAUX, and A. C. Pulsed laser deposition of ferroelectric BST thin films on perovskite substrates: an infrared characterization. *The International Journal of Inorganic Materials*, v. 3, p. 839–842, 2001.
- LEE, J. W.; KOH, J. H. Grain size effects on the dielectric properties of CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics for supercapacitor applications. *Ceramics International*, v. 41, p. 10442–10447, 2015.
- LI, J. *et al.* Effects of pre-calcination and sintering temperature on the microstructure and electrical properties of ZnO-based varistor ceramics. *Materials Science in Semiconductor Processing*, v. 123, p. 105529, 2021.
- LI, K.; XUE, D. Estimation of electronegativity values of elements in different valence states. *Journal of Physical Chemistry A*, v. 110, p. 11332–11337, 2006.

- LI, X.-G. *et al.* Decomposition kinetic characteristics of calcium carbonate containing organic acids by TGA. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 10, p. S2534–S2538, 2017.
- LIN, H. *et al.* Tuning the nonlinear current-voltage behavior of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics by spark plasma sintering. *Ceramics International*, v. 44, p. 8650–8655, 2018.
- LIN, H. *et al.* Origin of high dielectric performance in fine grain-sized $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ materials. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 40, p. 1957–1966, 2020.
- LIU, B. *et al.* Enhancement of densification and microwave dielectric properties in LiF ceramics via a cold sintering and post-annealing process. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 41, p. 1726–1729, 2021a.
- LIU, L. *et al.* Localized polarons and conductive charge carriers: Understanding $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ over a broad temperature range. *Physical Review B*, v. 99, p. 1–8, 2019.
- LIU, L. *et al.* Crystal structure, infrared spectra, and microwave dielectric properties of the EuNbO_4 ceramic. *Ceramics International*, v. 47, p. 4321–4326, 2021b.
- LU, T.-C. *et al.* Influence of neutron irradiation and its post-annealing on optical absorption of rutile. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 191, p. 236–240, 2002.
- LUNKENHEIMER, P. *et al.* Nonintrinsic origin of the colossal dielectric constants in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. *Physics Review B*, v. 70, p. 172102, 2004.
- LUO, X. J. *et al.* Origin of the temperature stability of dielectric constant in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. *Ceramics International*, v. 45, p. 12994–13003, 2019.
- LUO, X. J. *et al.* Deep trap states relaxation in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 814, p. 152185, 2020.
- LV, J. *et al.* Crystal structures, dielectric properties, and lattice vibrational characteristics of $(1-x)\text{CaWO}_4-x\text{TiO}_2$ composite ceramics. *Ceramics International*, v. 46, p. 3715–3724, 2020.
- MA, W.; LU, Z.; ZHANG, M. Investigation of structural transformations in nanophase titanium dioxide by Raman spectroscopy. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, v. 66, p. 621–627, 1998.

MAO, P. *et al.* Improved dielectric and nonlinear properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics with Cu-rich phase at grain boundary layers. *Ceramics International*, v. 45, p. 15082–15090, 2019a.

MAO, P. *et al.* Grain size effect on the dielectric and non-ohmic properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics prepared by the sol-gel process. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 778, p. 625–632, 2019b.

MAO, P. *et al.* Significantly enhanced breakdown field with high grain boundary resistance and dielectric response in $0.1\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ - 0.9BaTiO_3 doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 40, p. 3011–3018, 2020.

MARIÑO-GÁMEZ, A. E. *et al.* Varistor performance of a SnO_2 -based system doped with low content of SrTiO_3 . *Journal of Alloys and Compounds*, v. 880, p. 160529, 2021.

MARQUES, V. P. B. *et al.* Nature of potential barrier in $(\text{Ca}_{1/4}\text{Cu}_{3/4})\text{TiO}_3$ polycrystalline perovskite. *Solid State Communications*, v. 138, p. 1–4, 2006.

MATSUOKA, M. Nonohmic properties of zinc oxide ceramics. *Japanese Journal of Applied Physics*, v. 10, p. 736–746, 1971.

MCCAMY, C. S. Correlated color temperature as an explicit function of chromaticity coordinates. *Color Research & Application*, v. 17, p. 142–144, 1992.

MCCUSKER, L. B. Rietveld refinement guidelines. *Journal of Applied Crystallography*, v. 32, p. 36–50, 1999.

MESHIYA, U. M. *et al.* Electronic structure, orbital symmetry transformation, charge transfer, and valence state studies on Fe^{3+} -substituted $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ quadruple perovskites using X-ray photoelectron spectroscopy. *Ceramics International*, v. 46, p. 2147–2154, 2020.

MILANEZ, J. *et al.* The role of oxygen vacancy in the photoluminescence property at room temperature of the CaTiO_3 . *Journal of Applied Physics*, v. 106, 2009.

MOLTÓ, M. P. L. *Estudio de materiales cerámicos de alta constante dieléctrica basados en $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$* . 2010. Universidad Autónoma de Madrid, 2010.

MONIRUDDIN, M. *et al.* Recent progress on perovskite materials in photovoltaic and water splitting applications. *Materials Today Energy*, v. 7, p. 246–259, 2018.

- MOURA, F. *et al.* Intense photoluminescence emission at room temperature in calcium copper titanate powders. *Ceramics International*, v. 39, p. 3499–3506, 2013.
- NATKAEAO, A. *et al.* Highly selective sub–10 ppm H₂S gas sensors based on Ag-doped CaCu₃Ti₄O₁₂ films. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, v. 260, p. 571–580, 2018.
- NGONGANG, R. T. *et al.* Studies of the Dielectric Properties of PVDF-CaCu₃Ti₄O₁₂ Composite Thin Film: Experimental and Theoretical. *SSRN Electronic Journal*, 2023.
- NI, L.; CHEN, X. M. Dielectric relaxations and formation mechanism of giant dielectric constant step in CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics. *Applied Physics Letters*, v. 91, 2007.
- NOORI, A. *et al.* Radiometric analysis of UV to near infrared LEDs for optical sensing and radiometric measurements in photochemical systems. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, v. 262, p. 171–179, 2018.
- OLIVEIRA, L. H. *Influência dos íons Cu²⁺ nas propriedades ópticas dos pós de (Ca_{1-x}Cu_x)TiO₃ preparados por métodos químicos*. 2012. Universidade Federal de São Carlos, 2012.
- OLIVEIRA, L. H. *et al.* Correlation between photoluminescence and structural defects in Ca_{1+x}Cu_{3-x}Ti₄O₁₂ systems. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 96, p. 209–217, 2013.
- OLIVEIRA, L. H. *et al.* Optical and gas-sensing properties, and electronic structure of the mixed-phase CaCu₃Ti₄O₁₂/CaTiO₃ composites. *Materials Research Bulletin*, v. 93, p. 47–55, 2017.
- ORREGO, S. *et al.* Photoluminescence behavior on Sr²⁺ modified CaCu₃Ti₄O₁₂ based ceramics. *Ceramics International*, v. 44, p. 10781–10789, 2018.
- OTITOJU, T. A. *et al.* Photocatalytic degradation of Rhodamine B using CaCu₃Ti₄O₁₂ embedded polyethersulfone hollow fiber membrane. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 83, p. 145–152, 2020.
- OUYANG, X. *et al.* Investigation of phase evolution of CaCu₃Ti₄O₁₂ (CCTO) by in situ synchrotron high-temperature powder diffraction. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 211, p. 58–62, 2014.
- OUYANG, X. *CaCu₃Ti₄O₁₂ Dielectric Composites: Synthesis, Characterization and Electrical Properties*. 2015. University of Auckland, 2015.

- PADMINI, M.; ELUMALAI, P.; THOMAS, P. Symmetric supercapacitor performances of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ decorated polyaniline nanocomposite. *Electrochimica Acta*, v. 292, p. 558–567, 2018.
- PANG, A. L. *et al.* Photocatalytic degradation of organic dye under UV light using $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ nanoparticles synthesized by sol gel route: Effect of calcination temperature. *Inorganic Chemistry Communications*, v. 150, p. 110462, 2023.
- PARIDA, K.; CHOUDHARY, R. N. P. Structural, electrical, optical and magneto-electric characteristics of chemically synthesized $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ dielectric ceramics. *Materials Research Express*, v. 4, p. 076302, 2017.
- PARRA, R. *et al.* Photoluminescent $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Based Thin Films Synthesized by a Sol-Gel Method. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 91, p. 4162–4164, 2008.
- PATEL, M. *et al.* Nanostructured SnS with inherent anisotropic optical properties for high photoactivity. *Nanoscale*, v. 8, p. 2293–2303, 2016.
- PORTO, S. P. S.; SCOTT, J. F. Raman spectra of CaWO_4 , SrWO_4 , CaMoO_4 , and SrMoO_4 . *Physical Review*, v. 157, p. 716–719, 1967.
- PRAXEDES, F. M. *et al.* Interface matters: Design of an efficient $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -rGO photocatalyst. *Powder Technology*, v. 404, p. 117478, 2022.
- PROMPA, K. *et al.* Very high performance dielectric and non-Ohmics properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics for X8R capacitors. *Ceramics International*, v. 44, p. 13267–13277, 2018.
- PROMPA, K.; SWATSITANG, E.; PUTJUSO, T. Enhancement of nonlinear electrical properties with high performance dielectric properties of $\text{CaCu}_{2.95}\text{Cr}_{0.05}\text{Ti}_{4.1}\text{O}_{12}$ ceramics. *Ceramics International*, v. 44, p. S72–S75, 2018.
- RAMÍREZ, M. A. *et al.* Non-Ohmic and dielectric properties of a $\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ polycrystalline system. *Applied Physics Letters*, v. 89, n. 21, p. 10–13, 2006.
- RAVAL, P. Y. *et al.* Effect of thermal history on structural, microstructural properties and J – E characteristics of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ polycrystalline ceramic. *Materials Chemistry and Physics*, v. 212, p. 343–350, 2018a.
- RAVAL, P. Y. *et al.* A Ti L_{3,2}- and K- edge XANES and EXAFS study on Fe^{3+} -substituted $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. *Ceramics International*, v. 44, p. 20716–20722, 2018b.

- RAVEL, B.; NEWVILLE, M. ATHENA , ARTEMIS , HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. *Journal of Synchrotron Radiation*, v. 12, p. 537–541, 2005.
- RIBEIRO, C. *et al.* Anisotropic growth of oxide nanocrystals: Insights into the rutile TiO_2 phase. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 111, p. 5871–5875, 2007.
- RIBEIRO, G. K. *et al.* Short-range structure and photoluminescent properties of the CaTiO_3 : Pr,La phosphor. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 688, p. 497–503, 2016.
- RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*, v. 2, n. 2, p. 65–71, 1969.
- SAQIB, N. U.; SHAH, I.; ADNAN, R. An emerging photocatalyst for wastewater remediation: a mini-review on $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ photocatalysis. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 29, p. 40403–40414, 2022.
- SCHMIDT, W. *Materiais Elétricos: Condutores e Semicondutores (Volume 1)*. 3a Ed. Blucher, 2010. v. 1
- SHANNON, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica*, v. A32, p. 751–767, 1976.
- SINCLAIR, D. C. *et al.* $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: One-step internal barrier layer capacitor. *Applied Physics Letters*, v. 80, p. 2153–2155, 2002.
- SINGH, L. *et al.* Comparative dielectric studies of nanostructured BaTiO_3 , $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and 0.5BaTiO_3 - $0.5\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ nano-composites synthesized by modified sol-gel and solid state methods. *Materials Characterization*, v. 96, p. 54–62, 2014.
- SOMBRA, L. Electrical and optical properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) substrates for microwave devices and antennas. *Microwave and optical technology letters*, v. 39, p. 1–6, 2003.
- SRIPAKDEE, C. *et al.* Very high-performance dielectric and non-ohmic properties of novel X8R type $\text{Ca}_{1-1.5x}\text{Ho}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}/\text{TiO}_2$ ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 779, p. 521–530, 30 mar. 2019.
- SUBRAMANIAN, M. A. *et al.* High Dielectric Constant in A $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and $\text{ACuTi}_3\text{FeO}_{12}$ Phases. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 151, p. 323–325, 2000.

SUDA, J.; SATO, T. Temperature Dependence of the Linewidth of the First-Order Raman Spectra for CaWO_4 Crystal. *Journal of the Physical Society of Japan*, v. 66, p. 1707–1713, 1997.

SUN, L. *et al.* Dielectric properties and nonlinear I–V electrical behavior of $(\text{Li}^{1+}, \text{Al}^{3+})$ co-doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, v. 124, p. 1–9, 2018.

TAI-PING, S; SI-CHEN, L.; KOU-CHEN, L.; YEN-MING, P. High performance metal/ SiO_2 / InSb capacitor fabricated by photoenhanced chemical vapor deposition. *Journal of Applied Physics*, v. 68, p. 3701–3706, 1990.

SWATSITANG, E.; PROMPA, K.; PUTJUSO, T. Very high thermal stability with excellent dielectric, and non-ohmic properties of Mg-doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4.2}\text{O}_{12}$ ceramics. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 29, p. 12639–12651, 2018.

SWATSITANG, E.; PUTJUSO, T. Improved non-ohmic and dielectric properties of Cr^{3+} doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics prepared by a polymer pyrolysis solution route. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 38, p. 4994–5001, 1 dez. 2018.

SZE, S. M. Semiconductor Device Development in the 1970's and 1980's-A Perspective. *PROCEEDINGS OF THE IEEE*, v. 69, p. 1121–1131, 1981.

TABASCO-NOVELO, C. *et al.* High non-linear electrical properties of $\text{Li}_{3x}\text{Co}_{7-4x}\text{Sb}_{2+x}\text{O}_{12}$ a new ceramic varistor. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 878, p. 160356, 2021.

TANG, X. *et al.* Ultra-sensitive wide-range small capacitive pressure sensor based on porous CCTO-PDMS membrane. *Sensors and Actuators Reports*, v. 3, p. 100027, 2021.

TANG, Z. *et al.* Significantly enhanced breakdown field in $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics by tailoring donor densities. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 38, p. 1569–1575, 2018.

TANG, Z. *et al.* Optimized dual-function varistor-capacitor ceramics of core-shell structured $x\text{Bi}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}/(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ composites. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 40, p. 3437–3444, 2020.

- TANG, Z. *et al.* Significantly enhanced varistor properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ based ceramics by designing superior grain boundary: Deepening and broadening interface states. *Journal of Materials Science & Technology*, v. 108, p. 82–89, 2022.
- TEZUKA, Y. *et al.* Electronic structure study of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ by means of X-ray Raman scattering. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, v. 220, p. 114–117, 2017.
- THAO, N. T. T. *et al.* Colossal Dielectric Perovskites of Calcium Copper Titanate ($\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$) with Low-Iridium Dopants Enables Ultrahigh Mass Activity for the Acidic Oxygen Evolution Reaction. *Advanced Science*, v. 10, p. 2207695, 2023.
- THIRURAMANATHAN, P. *et al.* Thickness Dependent Structural and Dielectric Properties of Calcium Copper Titanate Thin Films Produced by Spin-Coating Method for Microelectronic Devices. *Journal of Electronic Materials*, v. 46, p. 4468–4477, 2017.
- THIRURAMANATHAN, P. *et al.* Fabrication of miniaturized high bandwidth dielectric resonator on patch (DRoP) antenna using high dielectric $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 747, p. 1033–1042, 2018.
- THOMAS, J. *GoCIE V2*. India Department of Chemistry, Indian Institute of Technology Roorkee, 2009.
- THONGBAI, P. *et al.* The origin of giant dielectric relaxation and electrical responses of grains and grain boundaries of W-doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. *Journal of Applied Physics*, v. 112, 2012a.
- THONGBAI, P. *et al.* Effects of Ta^{5+} doping on microstructure evolution, dielectric properties and electrical response in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 32, n. 10, p. 2423–2430, 1 ago. 2012b. . Acesso em: 23 jul. 2023.
- THONGBAI, P. *et al.* Effects of La^{3+} doping ions on dielectric properties and formation of Schottky barriers at internal interfaces in a $\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ composite system. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 25, p. 4657–4663, 2014a.
- THONGBAI, P. *et al.* Microstructural evolution and Maxwell–Wagner relaxation in $\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_{4-x}\text{Zr}_x\text{O}_{12}$: The important clue to achieve the origin of the giant dielectric behavior. *Materials Research Bulletin*, v. 60, p. 695–703, 2014b.

- TRINDADE, N. M. *Investigação das propriedades ópticas e elétricas em alexandrita natural e sintética*. 2009. Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Bauru, 2009.
- TUICHA, W. *et al.* High-Performance Giant Dielectric Properties of $\text{Cr}^{3+}/\text{Ta}^{5+}$ Co-Doped TiO_2 Ceramics. *ACS Omega*, v. 6, p. 1901–1910, 2021.
- VALANT, M.; SUVOROV, D. Microstructural phenomena in low-firing ceramics. *Materials Chemistry and Physics*, v. 79, p. 104–110, 2003.
- VALIM, D. *et al.* Raman scattering and x-ray diffraction studies of polycrystalline $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ under high-pressure. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, v. 70, p. 2–5, 2004.
- VAZ, I. C. F. *Síntese e caracterização de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ com doadores de elétrons Nb e Mo*. 2016. Universidade Federal de Itajubá, 2016.
- VENDRINSCKII, R. V. *et al.* Pre-edge fine structure of the 3d atom K X-ray absorption spectra and quantitative atomic structure determinations for ferroelectric perovskite structure crystals. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 10, p. 9561, 1998.
- VIEZBICKE, B. D. *et al.* Evaluation of the Tauc method for optical absorption edge determination: ZnO thin films as a model system. *Physica Status Solidi (B) Basic Research*, v. 252, p. 1700–1710, 2015.
- WANG, W. *et al.* Correlations between Crystallite / Particle Size and Photoluminescence Properties of Submicrometer Phosphors. *Chem. Mater*, v. 19, p. 1723–1730, 2007.
- WILSON, J. N. *et al.* Dielectric and ferroic properties of metal halide perovskites. *APL Materials*, v. 7, 2019.
- WOOD, D. L.; TAUC, J. Weak absorption tails in amorphous semiconductors. *Physical Review B*, v. 5, p. 3144–3151, 1972.
- YADAV, B. *et al.* Exploring the dielectric and conduction characteristics of iodine substituted $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12-x}\text{I}_x$. *Ceramics International*, v. 49, p. 6932–6945, 2023.
- YANCHEVSKII, O. Z. *et al.* Dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics doped with aluminium and fluorine. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 874, p. 159861, 2021.

- YANG, Q. *et al.* Permittivity order modulation by intrinsic dielectric coupling. *AIP Advances*, v. 11, p. 1–6, 2021a.
- YANG, Z. *et al.* Crystal structure, Raman spectra and microwave dielectric properties of novel low-temperature cofired ceramic Li_4GeO_4 . *Journal of Alloys and Compounds*, v. 867, p. 159059, 2021b.
- YOON, S. H. *et al.* Mixture behavior and microwave dielectric properties of $(1-x)\text{CaWO}_4-x\text{TiO}_2$. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 27, p. 3087–3091, 2007.
- YOON, S. H.; KIM, S. H.; KIM, D. Y. Correlation between i (current)- V (voltage) characteristics and thermally stimulated depolarization current of Mn-doped BaTiO_3 multilayer ceramic capacitor. *Journal of Applied Physics*, v. 114, p. 74102, 2013.
- YUE, X. *et al.* Enhancement of dielectric and non-ohmic properties of graded Co doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ thin films. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 816, p. 152582, 2020.
- ZHANG, Q. *et al.* Electronic structure, Raman spectra, and microwave dielectric properties of Co-substituted ZnWO_4 ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 874, p. 159928, 2021.
- ZHANG, Y. *et al.* Study on the dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics by the brickwork layer model. *Advanced Materials Research*, v. 418–420, p. 1056–1059, 2012.
- ZHANG, Z. *et al.* Effects of $\text{BaCu}(\text{B}_2\text{O}_5)$ on sintering characteristics and microwave dielectric properties of CaWO_4 ceramics. *Ceramics International*, v. 40, p. 10531–10535, 2014.
- ZHAO, M. *et al.* Effects of Bi_2O_3 on the ZnVMnCoTiO based varistor ceramic sintered at 800°C . *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2021.
- ZHENG, Q.; FAN, H.; LONG, C. Microstructures and electrical responses of pure and chromium-doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 511, p. 90–94, 2012.
- ZHU, M. *et al.* Controllable preparation of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ nanowires and its strengthening effect on high dielectric polymer composites. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 34, p. 1–14, 2023.

ZHUK, N. A. *et al.* Magnetic susceptibility, XPS and NEXAFS spectroscopy of Ni-doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. *Materials Chemistry and Physics*, v. 252, p. 123310, 2020.

ZHUK, N. A. *et al.* Thermal behavior, magnetic properties, ESR, XPS, Mössbauer and NEXAFS study of Fe-doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 855, p. 157400, 2021a.

ZHUK, N. A. *et al.* Electronic structure of Mn-doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: An XPS, ESR and NEXAFS study. *Ceramics International*, v. 47, p. 9923–9932, 2021b.

ZHUK, N. A. *et al.* Electrical properties of Ni-doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. *Solid State Ionics*, v. 364, p. 115633, 2021c.

ZHUK, N. A. *et al.* Electrical properties of Co-doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. *Ceramics International*, v. 49, p. 2486–2494, 2023.