

UNESP - UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
CAMPUS DE ARARAQUARA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

WILLIAN CAMPOS RIBEIRO

**ESTUDO DA CORRELAÇÃO ENTRE PROPRIEDADES NÃO-ÔHMICAS,
PROCESSOS DE RELAXAÇÃO DIELÉTRICA E MICROESTRUTURA DE
CERÂMICAS POLICRISTALINAS DO TIPO $(\text{Ca}_{1/4}\text{Cu}_{3/4})\text{TiO}_3$**

Araraquara

2010

WILLIAN CAMPOS RIBEIRO

ESTUDO DA CORRELAÇÃO ENTRE PROPRIEDADES NÃO-ÔHMICAS,
PROCESSOS DE RELAXAÇÃO DIELÉTRICA E MICROESTRUTURA DE
CERÂMICAS POLICRISTALINAS DO TIPO $(\text{Ca}_{1/4}\text{Cu}_{3/4})\text{TiO}_3$

Dissertação apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte dos
requisitos para obtenção do título de Mestre em Química

Orientador: Dr. Paulo Roberto Bueno

Araraquara

2010

FICHA CATALOGRÁFICA

R484b	Ribeiro, Willian Campos Estudo da correlação entre propriedades não-ôhmicas, processos de relaxação dielétrica e microestrutura de cerâmicas policristalinas do tipo $(\text{Ca}_{1/4}\text{Cu}_{3/4})\text{TiO}_3$ / Willian Campos Ribeiro. - Araraquara : [s.n], 2010 103 f. : il. Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química Orientador: Paulo Roberto Bueno 1. Físico-química. 2. Varistor. 3. Peroviskita. 4. Polaron. 5. Falhas de empilhamento. I. Título.
-------	--

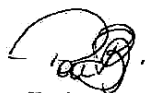
Elaboração: Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação do Instituto de Química de Araraquara
Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação

WILLIAN CAMPOS RIBEIRO

Dissertação apresentada ao Instituto de
Química, Universidade Estadual Paulista,
como parte dos requisitos para obtenção do
título de Mestre em Química.

Araraquara, 12 de fevereiro de 2010.

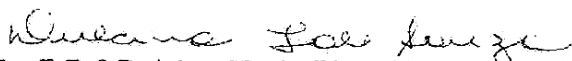
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Paulo Roberto Bueno (Orientador)
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



Prof. Dr. Marcelo Mulato
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras – USP, Ribeirão Preto



Profª Drª Dulcina Maria Pinatti Ferreira de Souza
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia – UFSCar, São Carlos

Dedico este trabalho aos meus pais, irmãos e familiares pelo carinho e amor por toda minha vida.

Aos meus caros amigos, por me fazerem acreditar que o impossível é somente um obstáculo a ser transposto, o intransponível se dá pelo limite de cada um, o qual é estabelecido por nossa imaginação.

A todos que me fizeram acreditar em meus sonhos.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador pelas discussões e “puxões de orelha” para que este trabalho fosse o melhor possível;

Aos professores por iniciar-me nas bases do conhecimento em química;

Aos funcionários do Instituto de Química por fornecer-me as condições adequadas para realizar esta dissertação;

Aos amigos e colegas do grupo LIEC por incentivar-me com discussões sobre o trabalho e resultados obtidos e pela imensa ajuda nas medidas realizadas;

À FAPESP pelo apoio financeiro em que compreende a bolsa de mestrado e a reserva técnica;

Ao Instituto de Química por fornecer-me infra-estrutura adequada para o desenvolvimento de minha dissertação e a oportunidade de realizar este mestrado;

À UNESP cuja Universidade vem investindo na minha formação como pesquisador desde minha graduação.

“Inauguram o desamor, não os desamados, mas os que não amam, porque apenas se amam.”

PAULO FREIRE, *Pedagogia do Oprimido*

RESUMO

Neste trabalho buscou-se estabelecer uma correlação entre as propriedades não-ôhmicas e dielétricas do $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) considerando a influência da microestrutura obtida pela variação do tempo de sinterização (3, 12, 24, 48 ou 72 h). Em virtude dos modelos descritos na literatura não contemplarem todas as características elétricas apresentadas pelo CCTO, um modelo chamado NBLC (*Nanosized Barrier Layer Capacitor*) foi delineado, discutido e aplicado sobre os resultados obtidos. Além disso, a adição de SnO_2 no CCTO foi realizada para validar o modelo NBLC.

As medidas de difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostraram que as medidas elétricas não possuem relação com a formação de precipitados ou fase secundária dentro do limite das técnicas. A diminuição do campo elétrico de ruptura E_r e do coeficiente de não linearidade α , além do aumento da corrente de fuga I_f , exibiram a degradação da propriedade não-ôhmica com o aumento do tempo de sinterização que foram relatados a dessorção de oxigênio. Como consequência, as resistências do grão e do contorno de grão diminuíram, assim como a quantidade de cargas no contorno de grão. Para verificar a origem da constante dielétrica, foram analisados os processos de relaxação dielétrica e condutiva que apresentaram 3 processos: cargas espaciais no contorno de grão (baixa frequência), cargas espaciais nas nanobarreiras capacitivas (frequência intermediária) e polarização hopping de polarons (alta frequência). A energia de ativação para o fenômeno em alta frequência foi calculada, indicando a presença de polarons na estrutura. Para estabelecer a relação entre tempo de sinterização e quantidade de defeitos no material, medidas de colorimetria foram efetuadas.

O modelo NBLC conciliou a elevada constante dielétrica com baixa resistência que, a princípio, pareceu ser incoerente. A dopagem do CCTO com SnO_2 foi realizada para validar este modelo de maneira que fossem suprimidas as características elétricas relatadas. Ao impedir a formação das falhas no empilhamento, a propriedade não-ôhmica melhorou, as resistências do grão e do contorno de grão aumentaram e a constante dielétrica caiu em duas ordens de grandeza. Notou-se que o controle de defeitos pelo tempo de sinterização direciona a aplicação do material como um dielétrico de alta frequência ou um dispositivo varistor.

Palavras Chaves: varistores, dielétricos, fenômenos de relaxação, microestrutura.

ABSTRACT

The goal of this work was established a correlation between non-ohmic and dielectric behavior in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) polycrystalline ceramics in that was verified the influence of microstructure obtained in several sintering time (3, 12, 24, 48 or 72 h). The NBLC model (*Nanosized Barrier Layer Capacitor*) was described and applied over the results obtained here. This model showed to be better than the literature models because can join high dielectric constant and low resistivity. The CCTO ceramics was doping by SnO_2 to valid NBLC model.

X-ray diffraction (XRD) and scanning electronic microscopy (SEM) measurements showed that secondary phase or precipitated has no relation with electrical behavior. Switch electric field E_r and nonlinear coefficient α increased while leakage current I_f diminished function of sintering time. These facts were related of oxygen desorption and as a consequence the grain and grain boundary resistivity decreased. The origin of dielectric behavior was discussed based on relaxation process amount, obtained 3 processes: space charge in grain boundary (low frequency), space charge in nanosized barriers (medium frequency) and hopping polarization of polaron (high frequency). Activation energy of the high frequency phenomenon was a clue of polaron existence. To establish a relationship between sintering time and defect amount in the material, colorimetric measurements were carried out.

The incoherencies of CCTO electrical features present in the literature were explained by NBLC model. The SnO_2 doping CCTO was carried out to support NBLC model. Thus, the non-ohmic property improved when no stacking faults had. The grain and grain boundary resistivity increased and dielectric constant diminished two fold orders. The defect amount control is important to point the better application: high frequency dielectric or varistor device.

Keywords: varistors, dielectrics, relaxation phenomena, microstructure.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Célula unitária do CCTO exibindo a estrutura cristalina do tipo perovskita.	22
Figura 2. Aumento da constante dielétrica, medida em 10 kHz, com o tempo de sinterização sem que houvesse mudanças significativas do tamanho médio de grão [20] (modificado).	24
Figura 3. Representação do modelo IBLC e dos domínios observados por Fang <i>et al.</i> [21], os quais descrevem a elevada constante dielétrica no CCTO, em que 1) é o contorno de grão, 2) região de óxido de cobre segregado conferindo uma camada capacitiva ao contorno de grão (IBLC), 3) o grão e 4) os domínios dentro do grão (cristalinos).	27
Figura 4. Aplicação de varistores a) na proteção de circuitos eletrônicos e b) como constituinte de para-raios.	29
Figura 5. Comportamento típico de uma cerâmica varistora sob um campo elétrico aplicado. A transição entre o comportamento isolante para o comportamento condutor ocorre ao atingir o campo elétrico de ruptura denotado por E_r	30
Figura 6. Ilustração do modelo de bloco em que se relacionam os comportamentos elétricos da microestrutura e da amostra.	31
Figura 7. Modelos de barreira de potencial propostos para sistemas varistores de ZnO e SnO ₂ . Note que, para os varistores de ZnO, a região interfacial no modelo de Gupta <i>et al.</i> é ocupado por vacâncias de zinco e no modelo de Leite <i>et al.</i> é ocupado por espécies de oxigênio adsorvidos.	33
Figura 8. Representação da impedância em sua forma complexa em planos cartesianos.	37
Figura 9. Ilustração dos diagramas no plano de capacitância complexa: a) representação de Nyquist e b) representação de Bode.	38
Figura 10. Dependência da polarizabilidade de diferentes entidades elétricas com a frequência do estímulo elétrico. Os picos apresentados na curva estão relacionados com ressonância indutiva que são mais acentuadas em alta frequência. [70] (modificado).	39
Figura 11. Representação de uma barreira de potencial que mostra os níveis profundos de aprisionamento e a transição entre este nível e a banda de condução. Os círculos brancos e pretos são locais não ocupados e ocupados, respectivamente [71]. (modificado)	40
Figura 12. Representações de capacitância complexa no plano de Nyquist (esquerda) e de Bode (direita) em capacitância complexa para processos de relaxação do tipo Debye.	41
Figura 13. Representações de capacitância complexa no plano de Nyquist (esquerda) e de Bode (direita) em capacitância complexa para processos de relaxação do tipo Cole-Cole.	42

Figura 14. Representações de capacitância complexa no plano de Nyquist (esquerda) e de Bode (direita) em capacitância complexa para processos de relaxação do tipo Havriliak-Negami com $\gamma=0,3$ e $\delta=0,7$	42
Figura 15. Ilustração do uso do modelo físico-elétrico na representação dos diagramas de impedância complexa por circuitos equivalentes.	43
Figura 16. Ilustração dos defeitos tipo polaron e éxciton e os respectivos níveis de energia gerados. Note que para o polaron os níveis de energia surgem no <i>band gap</i> enquanto que para o éxciton os níveis de energia estão localizados dentro da banda de valência BV e de condução BC.	47
Figura 17. Origem de defeitos polarônicos devido às falhas no empilhamento localizadas no plano 220.	49
Figura 18. Representação do fenômeno que dá origem a capacitores planos em escala nanométrica. (a) Condução elétrica por meio da transferência de carga entre sítios atômicos polarons ocupados e desocupados ao longo do defeito planar, i.e., defeitos polarônicos associado a defeitos planares e condutividade ao longo desse plano. (b) Perpendicularmente ao plano condutivo não há condução, resultando em um sistema capacitivo, como esperado para o fenômeno que dá origem a um capacitor do tipo placa paralela. [6].....	50
Figura 19. Ilustração do equipamento utilizado para medir a densidade dos corpos cerâmicos pelo método de Arquimedes.	54
Figura 20. Micrografias de CCTO sinterizadas em diferentes tempos.	58
Figura 21. Padrão de raios-X do pó de CCTO calcinado.	60
Figura 22. Padrão de raios-X das pastilhas de CCTO sinterizadas em diferentes temperaturas.	60
Figura 23. Comportamento varistor das amostras de CCTO em diferentes tempos de sinterização. A figura inserida é uma ampliação das curvas de 24 h, 48 h e 72 h.....	62
Figura 24. Espectro de impedância complexa das amostras sinterizadas por diferentes tempos.	63
Figura 25. Comparação entre o campo elétrico obtido para o CCTO e aquele esperado para um varistor convencional com apenas modificações em seu tamanho médio de grão.....	64
Figura 26. Espectro de impedância imaginária no plano de Bode das amostras sinterizadas por diferentes tempos. Notou-se que o acúmulo de cargas no contorno de grão diminuiu com o tempo de sinterização.	66
Figura 27. Espectro da parte imaginária do módulo elétrico no plano de Bode das amostras sinterizadas por diferentes tempos.....	67

Figura 28. Condutividade em função da frequência do CCTO obtido por diferentes tempos de sinterização.	68
Figura 29. Espectro de capacitância complexa no plano de Nyquist das amostras sinterizadas por diferentes tempos.....	70
Figura 30. Ilustração da polarização hopping. A linha tracejada representa a variação do potencial com a aplicação de um campo elétrico externo. A aplicação do modelo NBLC no CCTO permite explicar a contribuição desse tipo de polarização para a elevada constante dielétrica apresentada pelo material.	71
Figura 31. Espectro de capacitância complexa no plano de Bode das amostras sinterizadas por diferentes tempos.....	72
Figura 32. Aumento da permissividade relativa, em 1 kHz e 100 kHz, em função do tempo de sinterização e do TMG.	74
Figura 33. Espectro de capacitância complexa no plano de Bode das amostras sinterizadas por diferentes tempos.....	75
Figura 34. Aumento da resistência do CCTO com o abaixamento da temperatura de análise.	76
Figura 35. Curvas de capacitância imaginária no plano de Bode utilizadas no cálculo da energia de ativação do processo polarônico.	77
Figura 36. Cálculo da energia de ativação do processo polarônico.....	78
Figura 37. Perfil de absorção na região do <i>UV-vis</i> do CCTO sinterizado por diferentes tempos.	80
Figura 38. Padrão de raios-X do CCTO dopado com SnO ₂ obtido após a calcinação. Existência de duas fases: uma perovskita do CCTO e a outra cassiterita do SnO ₂	82
Figura 39. Padrão de raios-X do CCTO dopado com SnO ₂ da amostra sinterizada por 3h. O SnO ₂ forma solução sólida com o CCTO.....	82
Figura 40. Microestrutura do CCTO dopado com 0,2 mol de Sn sinterizado por 3h.....	83
Figura 41. Comparação do comportamento <i>E-J</i> entre o sistema de CCTO estequiométrico e dopado sinterizados por 3 h a 1100 °C.	85
Figura 42. Espectros de impedância do CCTO estequiométrico e dopado mostrando o aumento da resistência do sistema dopado.	86
Figura 43. Espectro da parte imaginária de impedância no plano de Bode do sistema estequiométrico e dopado.	87
Figura 44. Espectro da parte imaginária de condutividade complexa no plano de Bode do sistema estequiométrico e dopado. Os números nas curvas identificam os processos de relaxação existentes.	88

Figura 45. Espectro da parte imaginária do módulo elétrico no plano de Bode do sistema estequiométrico e dopado.	89
Figura 46. Espectro de capacitância complexa no plano de Nyquist do sistema estequiométrico e dopado.....	89
Figura 47. Comparação da capacitância real entre os sistemas dopado e estequiométrico do CCTO. Nota-se a diminuição da capacitância real C' com a dopagem.	90
Figura 48. Curvas de capacitância imaginária para os sistemas estequiométrico e dopado do CCTO. Avaliação dos processos envolvendo perda dielétrica.....	91
Figura 49. Caráter oxidante / redutor das propriedades dielétrica e não-ôhmica e a região microestrutural em que age cada propriedade.	93

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Cronologia dos estudos sobre o $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	29
Tabela 2. Densidade relativa das amostras sinterizadas em diferentes tempos de sinterização.	58
Tabela 3. Tamanho médio de grão do sistema sinterizado por diferentes tempos.	59
Tabela 4. Características varistoras do CCTO em diferentes amostras e tempos de sinterização.	62
Tabela 5. Influência do tempo de sinterização sobre a permissividade calculada a 1 kHz e 100kHz.	72
Tabela 6. Comparação entre as propriedades varistoras, dielétricas e microestruturais do CCTO estequiométrico e dopado.	85
Tabela 7. Quantidade de massa pesada de cada precursor para a obtenção de 30 g do CCTO estequiométrico ou dopado.	103

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BC = banda de condução

BV = banda de valência

CCTO = $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

CCTO / CTO = $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ / CaTiO_3

CCTO / Sn = $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ / SnO_2

CTO = CaTiO_3

EA = espectroscopia de admitância

ED = espectroscopia dielétrica

EELS = *electron energy loss spectroscopy*

EI = espectroscopia de impedância

GBBL = *grain boundary barrier layer*

IBLC = *internal barrier layer capacitor*

MEV = microscopia eletrônica de varredura

NBLC = *nanosized barrier layer capacitor*

TMG = tamanho médio de grão

TMG^{-1} = inverso do tamanho médio de grão

XPS = *x-ray photoelectron spectroscopy*

LISTAS DE SÍMBOLOS

A = área

α = coeficiente de não linearidade

C = capacitância

C_0 = capacitância com vácuo como dielétrico

β = coeficiente de absortividade

$\bar{d}$ = tamanho médio de grão

d = distância interplanar

E_a = energia de ativação do processo de relaxação

E_r = campo elétrico de ruptura

ε = permissividade

ε_0 = permissividade do vácuo ($8,854 \times 10^{-12} \text{ C}^2\text{N}^{-1}\text{m}^{-2}$)

I_f = corrente de fuga

$I_{0,8E_r}$ = corrente referente a 80% do campo elétrico de ruptura

K = constante de Boltzmann ($8,62 \cdot 10^{-5} \text{ eV}$)

κ = constante dielétrica

L = distância entre as placas de um capacitor

λ = comprimento de onda em nm

$m_{\text{sec a}}$ = massa da pastilha

$m_{submersa}$ = massa da pastilha submersa em água

$m_{úmida}$ = massa da pastilha após imersão em água por 24 h

v_1 ou v_2 = fração molar da fase 1 ou 2.

v_b = tensão ou voltagem por barreira de potencial

θ = ângulo de difração

p = número de barreiras capacitivas na extensão do policristal

q = carga elétrica

R = reflectância

$\rho_{sinterizado}$ = densidade da pastilha sinterizada

$\rho_{água}$ = densidade da água

s = espessura da amostra

T = temperatura absoluta

τ_p = tempo de relaxação do pico

V = tensão elétrica

V_r = tensão de ruptura

$\chi_{ELEMENTO}$ = eletronegatividade do elemento

ω_p = frequência angular do pico de C'' em alta frequência

ω_0 = fator pré-exponencial na equação de Arrhenius

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	17
1.1	<i>Propriedades do composto $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$</i>	17
1.2	<i>Fundamentos da propriedade dielétrica</i>	18
2	REVISÃO DA LITERATURA.....	21
2.1	<i>Contextualização sobre a propriedade dielétrica do composto $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$</i>	21
2.2	<i>O comportamento Não-Ôhmico e outras propriedades do CCTO</i>	28
2.3	<i>Técnicas de Resposta em Frequência</i>	35
3	PROPOSIÇÃO	46
3.1	<i>Modelo NBLC: Uma nova proposta para explicar a anômala permissividade no sistema cerâmico do tipo $(\text{Ca}_{1/4}\text{Cu}_{3/4})\text{TiO}_3$</i>	46
4	METODOLOGIA.....	53
4.1	<i>Processamento Cerâmico</i>	53
4.2	<i>Caracterização Física</i>	54
4.3	<i>Caracterização Estrutural e Morfológica</i>	55
4.4	<i>Caracterização Elétrica</i>	56
4.5	<i>Absorção da radiação eletromagnética na região do visível - Colorimetria</i>	56
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
5.1	<i>CCTO estequiométrico</i>	57
5.1.1	<i>Análise da Densificação, Microestrutura e Morfologia</i>	57
5.1.2	<i>Análise Estrutural</i>	59
5.1.3	<i>Caracterização Elétrica</i>	61
5.1.3.1	<i>Medidas de impedância com temperatura: cálculo da energia de ativação</i> ..	75
5.1.4	<i>Absorção da radiação eletromagnética na região do visível</i>	79
5.2	<i>Comparação entre CCTO estequiométrico e dopado com SnO_2</i>	80
5.2.1	<i>Análise Estrutural</i>	81
5.2.2	<i>Análise da Densificação, Microestrutura e Morfologia</i>	83
5.2.3	<i>Caracterização Elétrica</i>	84
6	DISCUSSÃO GERAL DOS RESULTADOS.....	92
7	CONCLUSÃO.....	95
	REFERÊNCIAS	96
	ADENDO	103

1 INTRODUÇÃO

1.1 Propriedades do composto $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

O $(\text{Ca}_{1/4}\text{Cu}_{3/4})\text{TiO}_3$ ou $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (designados pela sigla CCTO) é uma cerâmica eletrônica que possui diversas aplicações tais como resistor não-ohmico (também chamado de varistor) [1], dielétrico [2], sensor de gases [3] e dispositivo fotoluminescente [4], entretanto a sua utilização está mais voltada para dielétricos ou dispositivos varistor.

Os dielétricos são normalmente materiais isolantes que tem como finalidade armazenar energia elétrica pela separação de cargas e estão presentes em todos os circuitos eletrônicos. Um de seus parâmetros, a constante dielétrica κ , é muito importante na miniaturização dos dispositivos microeletrônicos, pois é o seu valor que limita a dimensão do capacitor e dos dispositivos de memória em relação ao seu desempenho. É possível fabricar dispositivos cada vez menores quanto maior a κ do material. Este é um dos motivos pela busca de materiais altamente polarizáveis. Materiais com elevada κ (valor superior a 10^3), em sua grande maioria, exibem dipolos elétricos formados pela não coincidência do centro de simetria na posição de um íon de sua estrutura que podem ser orientados pela aplicação de um campo elétrico externo ou até mesmo pelo campo elétrico provocado por sua vizinhança no retículo cristalino (definição de ferroeletricidade). Essas características são comumente encontradas em materiais com estrutura perovskita.

Existem materiais, todavia, que não possuem dipolos elétricos sem a aplicação de um campo elétrico e mesmo assim apresentam alto valor de κ . Nesse contexto é destacado o CCTO com valores relatados da ordem de 10^6 que permanece em um amplo intervalo de temperatura compreendido entre 100-600 K. Esse comportamento atraiu muitas atenções e pesquisas têm sido desenvolvidas à luz do ensejo ao conhecimento dos mecanismos e natureza que o regem. A partir daí foram descritos alguns modelos para descrever a propriedade dielétrica no CCTO. O modelo IBLC (*Internal Barrier Layer Capacitor*) [5] faz alusão à fenomenologia GBBL (*Grain Boundary Barrier Layer*), em que o armazenamento de carga ocorre na região de contorno de grão. Os resultados da literatura apontam que o aumento da capacitância (ou permissividade) para amostras sinterizadas por um longo tempo está associado a microestruturas de grãos grandes, não sendo possível explicar essa observação com o modelo IBLC. Então, o conceito de domínios de grão foi postulado para poder esclarecer essa “anomalia”. Porém, esse postulado não esclarece porque existe o aumento da permissividade concomitante a elevação da condutividade do material. Esse

comportamento não é típico de dielétricos, *i.e.*, o aumento da capacitância para dielétricos tradicionais está associado ao aumento da resistência. Recentemente, e como é mostrado nesta dissertação, o modelo NBLC (*Nanosized Barrier Layer Capacitor*) [6] é um modelo bastante razoável para o entendimento dos fenômenos dielétricos que ocorrem no CCTO, além de fornecer subsídios na descrição de sua propriedade não-ôhmica.

Os varistores são utilizados na proteção de circuitos eletrônicos contra surtos de sobretensão, o que evita a queima do equipamento pelo excesso de corrente no circuito. Além disso, eles são componentes de para-raios, tendo como características para este emprego a sua alta capacidade de dissipação de calor e armazenamento de energia térmica sem sofrer alterações pelas grandes descargas elétricas que ocorrem em uma tempestade. A propriedade varistora (ou não-ôhmica; isso diz que a resistência do material não segue a Lei de Ohm) está intimamente relacionada com as características físico-químicas da região microestrutural correspondente ao contorno de grão, principalmente no que diz respeito à barreira de potencial formada nessa região. Tanto a geração de defeitos por inserção de impurezas quanto à variação da atmosfera de tratamento térmico, além das outras etapas do processamento cerâmico, modificam os parâmetros não-ôhmicos: coeficiente de não-linearidade α , campo elétrico de ruptura E_r e corrente de fuga I_f . Altos valores de α encontrados para o CCTO entusiasmaram os pesquisadores que viram uma grande oportunidade na aplicação comercial como dispositivo varistor pelo baixo custo da matéria-prima e facilidade no processamento. Trabalhos tentaram associar as respostas não-ôhmicas com as propriedades dielétricas do CCTO, todavia não obtiveram muito sucesso, descrevendo ser difícil encontrar uma relação entre estes comportamentos elétricos [7]. Em virtude disso, como objetivo desta dissertação, realizou-se a correlação entre as propriedades não-ôhmicas e dielétricas do CCTO considerando a influência da microestrutura obtida pela variação do tempo de sinterização. Em virtude dos modelos utilizados para descrever as propriedades dielétricas do CCTO não conseguirem explicar o comportamento elétrico deste material, um novo modelo chamado NBLC (*Nanosized Barrier Layer Capacitor*) foi delineado, descrito e utilizado. Neste modelo, os mecanismos intrínsecos e extrínsecos associados a elevada constante dielétrica foram conciliados.

1.2 Fundamentos da propriedade dielétrica

Os principais parâmetros analisados no estudo de dielétricos são: a permissividade do material ϵ' e a perda dielétrica ϵ'' (estas são as suas representações complexas), sendo o

primeiro relacionado ao armazenamento de energia e o outro às energias absorvidas pelo capacitor, as quais serão transferidas para a rede cristalina vibrar e consequente aquecimento do material (dissipação da energia). Os dielétricos são materiais que, ao serem introduzidos entre as placas do capacitor, possibilitam o aumento da capacitância. A capacitância de um capacitor é igual à quantidade de carga q separada com a aplicação de uma dada tensão elétrica V

$$C = \frac{q}{V} \quad (1)$$

Pode-se também associar a capacitância com a geometria do capacitor:

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

sendo ε a permissividade do dielétrico (sendo usado vácuo como dielétrico, $\varepsilon = \varepsilon_0 = 8,854 \times 10^{-12} \text{ F/m}$), A a área da placa metálica do capacitor e L a separação entre as placas. O aumento da capacitância causado pela inserção de um dielétrico no capacitor ocorre devido à polarização dos dipolos no dielétrico, gerando um campo elétrico contrário ao campo elétrico do capacitor. Portanto, o dielétrico auxilia na separação de cargas em um capacitor pela redução do campo elétrico no interior do capacitor. A diminuição desse campo elétrico é devido à orientação dos diversos dipolos existentes no dielétrico, podendo ser verificada a influência de cada tipo de dipolo por técnicas de resposta em frequência, as quais serão delineadas mais adiante. A capacitância do capacitor utilizando um dielétrico é proporcional à capacitância de um capacitor que usa o vácuo como dielétrico, C_0 , conforme a expressão:

$$C = \kappa C_0 = \kappa \varepsilon_0 \frac{A}{L} \quad (3)$$

em que κ é o fator de proporcionalidade chamado de constante dielétrica ou permissividade relativa. Relacionando as Eq. 2 e 3, obtém-se

$$\varepsilon = \kappa \varepsilon_0 \quad (4).$$

Um parâmetro dielétrico o qual é denominado de tangente de perda $tg \delta$ é bastante útil. Esse parâmetro exprime a razão entre a dissipação e armazenamento de energia em um capacitor, que é igual a razão entre as partes imaginária e real da representação complexa da permissividade:

$$tg \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \frac{C''}{C'} \quad (5)$$

em que ε'' e ε' são a parte imaginária e real da permissividade complexa e C'' e C' são a parte imaginária e real da capacitância complexa, respectivamente. A diferença entre o uso da permissividade complexa e da capacitância complexa reside na necessidade de saber a geometria do sistema no primeiro caso para calcular a constante dielétrica. A análise das perdas e armazenamento de energia pode ser relacionada com a natureza do dipolo e sua localização na microestrutura por meio de técnicas de resposta em frequência, na qual a espectroscopia de impedância é a mais difundida.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Contextualização sobre a propriedade dielétrica do composto $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

Concomitante ao crescimento exponencial na área de tecnologia da informação surgiu a necessidade de dispositivos eletrônicos mais avançados e cada vez menores. Com relação aos dispositivos de memória, a miniaturização dos mesmos é limitada, dentre outros fatores, pela permissividade do material que o compõe. Este fato gerou, na última década, a intensificação das pesquisas voltadas para o $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO), um composto de estrutura perovskita com elevada constante dielétrica que impressiona não somente pelo valor da constante dielétrica, mas também por sua estabilidade em um amplo intervalo de temperatura. A diminuição da permissividade abaixo de 100 K intrigou os cientistas [8] e que os motivaram a desvendar a natureza e os mecanismos envolvidos nesse fenômeno. Os modelos propostos na literatura divergem, pois estão embasados ou em defeitos intrínsecos (modelo de domínios) ou em defeitos extrínsecos (modelo IBLC).

A célula unitária do CCTO, apresentada na Figura 1, pode ser descrita como sendo uma estrutura cúbica de corpo centrado de cálcio contendo átomos de cobre ocupando as faces e arestas desta célula e octaedros de oxigênio inclinados que possuem um átomo de titânio em cada centro de octaedro. A organização espacial do CCTO foi destacada para tentar explicar pela primeira vez a dieletricidade anômala em compostos não ferroelétricos com valores de permissividade superior a 10^4 , em que a polarização dos octaedros proporciona a elevada constante dielétrica [2]. Com isso, estabeleceu-se que a diminuição acentuada da permissividade em baixas temperaturas ocorre devido ao congelamento do dipolo no octaedro. Esta proposta seria adequada se os compostos isoestruturais como, por exemplo, o $\text{CdCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($\kappa = 409$) ou o $\text{YCu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$ ($\kappa = 33$) possuísem um valor de constante dielétrica similar ao CCTO, pois também são detentores de octaedros. No entanto, cálculos teóricos (os chamados *first-principles study*) mostraram que a estrutura perovskita contribui pouco para o valor total da permissividade (o valor de constante dielétrica relatado foi 40) [9]. Essas observações incitaram a imaginação de pesquisadores a fim de buscarem uma nova proposta que melhor descrevesse a natureza e o seu mecanismo de ação.

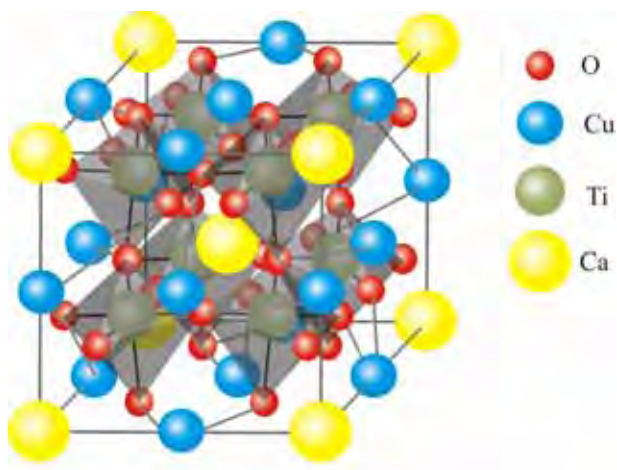


Figura 1. Célula unitária do CCTO exibindo a estrutura cristalina do tipo perovskita.

O BaTiO_3 é um exemplo clássico de um sistema com estrutura perovskita que apresenta elevada permissividade, diferenciando-se do CCTO na origem do comportamento dielétrico anômalo por possuir características ferroelétricas. A ferroeletricidade ocorre em perovskitas devido à assimetria do titânio em relação ao octaedro formado pelos oxigênios, proporcionando o surgimento de dipolos polarizáveis e conferindo a alta constante dielétrica. A polarização desse tipo de dipolo relacionado ao comportamento ferroelétrico é dependente da temperatura, de maneira que o valor máximo da permissividade é alcançado nas proximidades da temperatura de Curie, estando esta a temperatura relacionada a mudança estrutural do composto concomitante ao comportamento elétrico. Pela similaridade entre o arranjo atômico do BaTiO_3 , a elevada constante dielétrica apresentada pelo CCTO foi descrita em alguns trabalhos pela fenomenologia ferroelétrica que, porém, não obtiveram muito sucesso [10-13]. Essa inferência foi feita considerando a queda abrupta no valor de permissividade ao redor de 100 K que poderia estar relacionada à mudança estrutural. Entretanto, dados de difração de raios-X não indicaram qualquer tipo de mudança estrutural no CCTO nessa temperatura e cálculos termodinâmicos corroboraram esta afirmação [8]. O principal requisito para que um material seja ferroelétrico é possuir um centro assimétrico e nesse quesito o CCTO não se enquadra, pois o grupo espacial $Im\bar{3}$, o qual ele é pertencente, não possui qualquer tipo de operação de simetria que caracterize um centro dessa natureza.

Sabendo-se que o CaTiO_3 é um outro sistema com estrutura perovskita, pode-se imaginar que esse composto irá gerar o CCTO pela adição de cobre até atingir a proporção molar entre cálcio e cobre de 1:3. Estudos sobre a adição de cobre nos sistemas BaTiO_3 ou SrTiO_3 mostraram o aumento da constante dielétrica [14], a qual pode ser explicada por um mecanismo de formação de uma barreira de camada capacitiva baseada na fenomenologia

denominada GBBL (*Grain Boundary Barrier Layer*), que permitiu o desenvolvimento de capacitores com elevada constante dielétrica. Esta fenomenologia surgiu a partir da análise de dispositivos termistores cujos materiais são caracterizados por sua resistividade dependente da temperatura. O comportamento termistor está relacionado com a formação de uma camada isolante na região próxima ao contorno de grão e um grão com características semicondutoras. Para obter a propriedade termistora, materiais com tal propriedade devem sofrer consecutivos tratamentos térmicos em atmosferas oxidantes e redutoras, conferindo-lhes valores de permissividade superiores a 10^5 [15]. A evolução do GBBL deu-se pela adição combinada de dopantes com ação elevada como aceptores e doadores de elétrons para obter a camada isolante, diminuindo a complexidade do processamento advinda de tratamentos térmicos consecutivos em atmosfera controlada. A fenomenologia decorrente do GBBL fez com que Sinclair *et al.* [5] propusessem um comportamento similar para explicar a dieletricidade anômala do CCTO, em que esses autores utilizaram um nome diferente para a fenomenologia nesse material e o modelo foi denominado IBLC (*Internal Barrier Layer Capacitor*). Eles também compararam e comentaram a facilidade no processamento deste sistema em comparação aos outros fabricados utilizando vários tratamentos térmicos em atmosferas variadas, não sendo necessário tratamento térmico posterior ao processo de sinterização para alcançar as características almejadas, o que o torna um produto promissor a ser comercializado.

Já é bem conhecido que a permissividade em um material dielétrico é inversamente proporcional ao tamanho de grão, *i.e.*, materiais com grão pequenos possuem maior permissividade em comparação àqueles com grãos grandes, pois, neste caso, são os contornos de grão os responsáveis pelo acúmulo de carga. Sendo assim, esperou-se que o crescimento dos grãos no CCTO fosse resultar na diminuição da constante dielétrica desse sistema conforme o modelo IBLC, visto que há a diminuição do número de barreiras capacitivas. Todavia, os resultados divergiram do convencional e uma proporção direta entre esses parâmetros descreveu melhor esse comportamento. Adams *et al.* [16] mostraram que a permissividade estava relacionada com o tamanho de grão ao analisar amostras sinterizadas por 3 h e 24 h. Dos resultados obtidos fizeram três observações em relação ao aumento do tempo de sinterização: (1) o tamanho de grão aumentava de 5 μm para dimensões superiores a 100 μm ; (2) as resistências do grão e do contorno de grão diminuíam; (3) a tangente de perda $\tan \delta$ aumentava, indicando um aumento do fator de perda dielétrica ϵ'' , o qual está relacionado às perdas de energia em um dielétrico, haja vista que existiu também um aumento

da capacitância real C' (as definições desses termos foram apresentadas na seção anterior). Outros autores também associaram a permissividade com a microestrutura [17-19]. Apesar disso, Aygün *et al.* [20] mostraram que a constante dielétrica pode aumentar com o tempo de sinterização mesmo sem o crescimento do grão, como pode ser observado na Figura 2. Estes autores também verificaram a dependência da constante dielétrica com a pressão parcial de oxigênio e a dopagem com nióbio, sugerindo que esses parâmetros de processamento poderiam controlar a propriedade dielétrica pela modificação do equilíbrio de defeitos existentes.

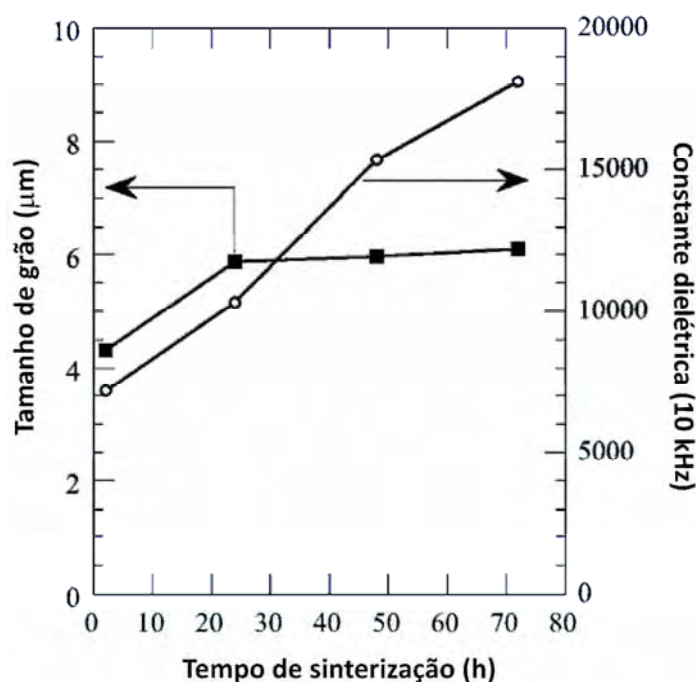


Figura 2. Aumento da constante dielétrica, medida em 10 kHz, com o tempo de sinterização sem que houvesse mudanças significativas do tamanho médio de grão [20] (modificado).

Quando analisada a influência da microestrutura sobre a permissividade do CCTO parece não haver um consenso. Mas, uma nota no primeiro artigo que relatou a elevada permissividade do CCTO forneceu a linha de pensamento que deve ser desenvolvida. Nesse artigo, Subramanian *et al.* [2] descreveram a existência de defeitos planares do tipo macla em monocristais. As maclas poderiam existir em grande quantidade, visto que a distância de orientação entre maclas era próxima do valor do parâmetro de rede. Além disso, eles sugeriram que poderiam existir barreiras de camada capacitiva no contorno das maclas devido a uma possível diferença de composição entre o contorno e a estrutura do cristal.

A partir da observação por microscopia eletrônica de varredura da microestrutura do CCTO modificada pelo tratamento térmico por um longo período, Fang *et al.* [21]

introduziram sua contribuição para a literatura. Esse tratamento térmico, explicaram os autores, conduziu a formação de estruturas no interior do grão que poderiam ser responsáveis pela elevada constante dielétrica, as quais foram identificadas e rotuladas como domínios de grão. Os domínios são cristalinos (similar aos cristalitos, termo cristalográfico utilizado para descrever a organização local no interior de grãos) orientados aleatoriamente no interior do grão que geram defeitos planares, como as maclas relatadas por Subramanian *et al.* [2]. Segundo Fang *et al.* [21] o contorno de grão também possuía uma camada isolante, só que o desenvolvimento dessa camada ocorria devido a segregação de óxido de cobre nesta região microestrutural. Considerando que os domínios são os responsáveis pela permissividade, esses autores concluíram que a maior concentração de domínios no grão favoreceria o aumento da constante dielétrica e o número destes poderia ser maior em um maior volume, *i.e.*, em grãos maiores. Estes fatos indicaram que existem inúmeros domínios em um único grão e o valor da constante dielétrica seria, portanto, muito alto como relatado por Subramanian *et al.* [2] e destacado por Homes *et al.* [22]. O modelo de domínios internos proposto por Fang *et al.* [23] consegue conciliar as observações de Aygün *et al.* [20] de maneira que o aumento do grão estaria relacionado ao aumento da quantidade de domínios no grão. Com relação à variação de permissividade na ausência do crescimento do grão, a geração de defeitos planares foi uma boa explicação para o aumento da constante dielétrica visto que poderia incrementar o número de domínios e contornos de domínio [24].

As propriedades elétricas do CCTO são muito sensíveis as variáveis de processamento [16, 21, 25-27], seja na homogeneização dos precursores [5, 28, 29], o tipo de eletrodo utilizado como contato elétrico [30, 31], na variação de sua estequiometria [32-38] ou na realização de dopagens [39-46]. Além desses há ainda os efeitos da atmosfera e do tempo e temperatura de sinterização [20, 26]. Alterações significativas nos valores de permissividade e de perda dielétrica são observadas pela variação de qualquer um desses fatores. Em relação à modificação da estequiometria $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, a variação desta composição tem como consequência a diminuição da permissividade, em que alguns autores relataram a influência do conteúdo de cobre [33, 34], de cálcio [32, 47] e de titânio [35, 36]. A seguir foi detalhada apenas a influência do cobre, haja vista que a contribuição do contorno de grão para a permissividade possa estar relacionado com a segregação de CuO. Além disso, como mostrado anteriormente, a adição de cobre em sistemas com estrutura perovskita promove o aumento da constante dielétrica por meio de mecanismos de formação de barreira de camada capacitiva baseada na fenomenologia GBBL [14]. Em adição, comentários sobre materiais

com excesso de cálcio foram discutidos nesta seção e na apresentação dos resultados desta pesquisa.

Fang, Mei e Ho [34] descreveram diferentes aspectos sobre os sistemas com deficiência ($\text{CaCu}_{2,9}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$) e com excesso ($\text{CaCu}_{3,1}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$) de cobre de maneira a explicar, dentre outros aspectos, a formação da barreira de camada capacitiva. Duas regiões foram observadas: contorno de grão e contorno de domínio. Os autores sugeriram que a formação dos contornos de domínios ocorria por meio da geração de vacâncias de cobre no CCTO deficiente em cobre, havendo compensação de carga pelo aparecimento do Cu^{3+} . O surgimento da espécie Cu^{3+} , também discutido por Capsoni *et al.* [48], haveria de conferir a natureza semicondutora e explicar a condução do material por fenômenos *via hopping*. O outro tipo de barreira capacitiva foi relacionado à segregação de cobre no contorno de grão. Amostras sinterizadas por um período curto (3 h de sinterização) apresentaram precipitados de CuO que desapareciam com o aumento do tempo de sinterização. Nesse caso, o cobre poderia ter difundido para o interior dos grãos de CCTO, criando um gradiente de concentração de cobre nas proximidades do contorno de grão. A variação do conteúdo de Cu^{2+} nessa região seria a responsável pela geração de defeitos e a formação da barreira capacitiva descrita no modelo IBLC. Zhang e Tang [49], diferenciando-se do trabalho de Capsoni *et al.*, atribuíram os fenômenos *via hopping* ao par $\text{Ti}^{3+} / \text{Ti}^{4+}$, caracterizando uma condução de polarons devido a distorção do retículo com a formação da espécie Ti^{3+} .

A diminuição da permissividade no CCTO não-estequiométrico [32] e dopado [50] pode ser atribuída à contribuição de cada fase para o valor de permissividade de acordo com a lei logarítmica de Lichtenecker. Esta lei está baseada na regra das misturas e apresenta a seguinte relação:

$$\ln \kappa_{1/2} = \nu_1 \ln \kappa_1 + \nu_2 \ln \kappa_2 \quad (6)$$

em que ν_1 e ν_2 são as frações molares de cada fase, κ_1 e κ_2 correspondem permissividades relativas das respectivas fases e $\kappa_{1/2}$ a permissividade da mistura. Para exemplificar a aplicação da Equação 6, considere a permissividade do composto $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}/\text{CaTiO}_3$ (CCTO/CTO) na proporção 1:2. Sabendo-se que a permissividade do CCTO e do CTO é igual a 40 [9] e 165 [51], respectivamente, tem-se para esse o composto $\kappa_{\text{CCTO/CTO}} \approx 103$. O modelo de camada de barreira [52] mostra que para uma amostra hipotética policristalina de CCTO /

CTO com tamanho médio de grão de 10 μm , espessura do precipitado de CTO no contorno de grão igual a 0,2 μm , tem-se que $\kappa \sim 5000$ (ver cálculos em Adendo). Este valor é da mesma ordem dos resultados apresentados na literatura [7]. Kwon *et al.* [38] utilizaram da lei logarítmica de Lichtenecker para explicar a diminuição da permissividade em sistemas que ocorria a segregação de cobre.

Em suma, a observação de compostos isoestruturais e cálculos da contribuição da estrutura cristalina (*first-principles*) impossibilitaram a utilização da ideia de polarização dos octaedros de titânio. A queda abrupta da constante dielétrica ao redor de 100 K relacionada ao comportamento ferroelétrico foi descartada perante aos cálculos termodinâmicos, dados de difração de raios-X e devido ao grupo espacial o qual o CCTO é pertencente. O modelo IBLC é bastante aceito e explica muito bem os primeiros resultados apresentados na literatura e também é plausível sua aplicação em amostras cujos grãos são pequenos. Todavia, o uso deste modelo não é adequado para relacionar o crescimento de grão com a constante dielétrica e esclarecer a propriedade dielétrica em monocristais de CCTO. A observação de domínios por Fang *et al.* [21], a qual já tinha sido exposta no trabalho de Subramanian *et al.* [2] de uma maneira diferente, foi um grande avanço na elucidação do comportamento dielétrico deste material. Entretanto, ainda não está claro como um sólido com elevada constante dielétrica pode possuir elevada perda dielétrica exibida pelo aumento de condutividade e é nesse ponto que o NBLC vem suprimir esta falta de explicação. A seguir na Figura 3 estão ilustradas as propostas mais aceitas na literatura para explicar a permissividade anômala CCTO.

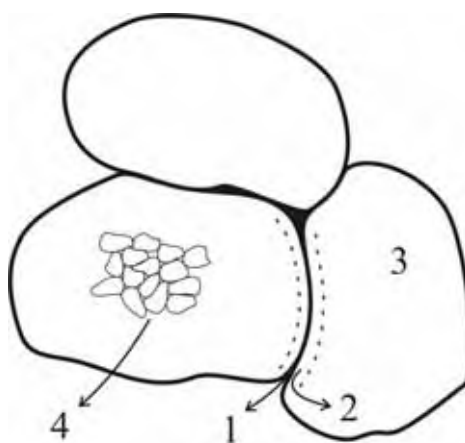


Figura 3. Representação do modelo IBLC e dos domínios observados por Fang *et al.* [21], os quais descrevem a elevada constante dielétrica no CCTO, em que 1) é o contorno de grão, 2) região de óxido de cobre segregado conferindo uma camada capacitiva ao contorno de grão (IBLC), 3) o grão e 4) os domínios dentro do grão (cristalinos).

A partir dos resultados apresentados nesta dissertação e do estudo detalhado dos trabalhos apresentados na literatura foi proposto um modelo que tem como objetivo conciliar os mecanismos intrínsecos (domínios de grão) e extrínsecos (IBLC) utilizados para descrever o comportamento elétrico no CCTO. Esse modelo, denominado NBLC (*Nanosized Barrier Layer Capacitor*), está baseado em falhas no empilhamento (defeitos planares) e ao surgimento de barreiras com dimensões nanométricas que agem como capacitores, o que diferencia este trabalho daquele desenvolvido por Fang *et al.* [21] pelo fato de que esse defeito planar ocorre com a formação de polarons. A geração de polarons combinada aos defeitos planares é de suma importância para descrever não somente a elevada constante dielétrica, mas também por propiciar a elucidação dos fenômenos que conferem altas perdas dielétricas ao CCTO, como foi relatado nesta dissertação com o apoio de técnicas de resposta em frequência. A descrição minuciosa do modelo NBLC foi realizada mais adiante na seção PROPOSIÇÃO e a aplicação deste foi feita na seção RESULTADOS E DISCUSSÃO.

2.2 O comportamento Não-Ôhmico e outras propriedades do CCTO

No decorrer das pesquisas referentes ao CCTO, outras aplicações foram vislumbradas além da dielétrica: sensor de gases [3], dispositivos fotoluminescente [4], óptico não-linear [53] e varistor [1]. O resumo dos principais acontecimentos referentes ao CCTO está apresentado na Tabela 1. Como é o foco da presente dissertação, foi discutida nesta seção a propriedade não-ôhmica de maneira a abordar a história de varistores, a análise da curva que denota o comportamento varistor e a definição de conceitos pertinentes, os quais estão intimamente relacionados com as características físico-químicas do contorno de grão. Também foi avaliada a influência de alguns parâmetros de processamento sobre a propriedade não-ôhmica do CCTO.

Tabela 1. Cronologia dos estudos sobre o $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$.

Ano	Descrição
1967	Primeiros estudos sobre compostos da família $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ [54]
1979	Determinação da estrutura do tipo perovskita [55]
2000	Descoberta da constante dielétrica gigante [2]
2002	Descrição da elevada constante dielétrica por meio do modelo IBLC [5]
2004	Descoberta da não-linearidade entre tensão-corrente (comportamento varistor)[1]
2005	Utilização do conceito de domínios internos para elucidação da alta permissividade [23]
2006	Proposta de uso como sensor de gases [3]
2008	Primeiro relato da propriedade fotoluminescente [4]
2009	Abordagem das propriedades elétricas segundo o modelo NBLC [6]

Os varistores são dispositivos com comportamento não linear entre tensão/corrente e por isso possuem característica não-ôhmica, ou seja, que não segue a Lei de Ohm. São constituintes de sistemas e dispositivos de proteção contra surtos de tensão, tais como para-raios e circuitos eletrônicos, os quais estão ilustrados na Figura 4.

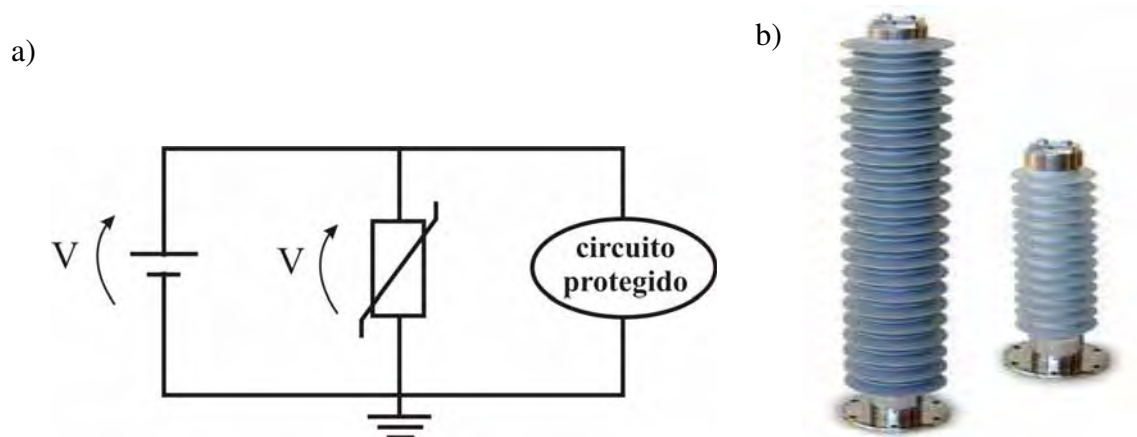


Figura 4. Aplicação de varistores a) na proteção de circuitos eletrônicos e b) como constituinte de para-raios.

O desenvolvimento de dispositivos varistores iniciou-se por volta de 1930 para substituir os retificadores de selênio os quais eram utilizados para a proteção dos sistemas de telefonia, sendo o primeiro dispositivo varistor constituído de carbeto de silício. Sucessivas melhorias, em particular no processamento, ocorreram principalmente nos Estados Unidos e no Japão. Em 1969, Matsuoka anunciou o desenvolvimento dos varistores a base de ZnO . Seu

trabalho mais detalhado, apresentado em 1971, descreveu as características essenciais no processo de densificação e melhorias no coeficiente de não-linearidade (α) [56]. Em 1982 foi relatado outro varistor, desta vez à base de TiO_2 , o qual apresentou valores de α em torno de 12 e campos de ruptura baixos, despertando o interesse na aplicação em baixa tensão [57]. Em 1997 foram publicados estudos realizados em sistemas de SnO_2 dopado com CoO , Nb_2O_5 e Bi_2O_3 que apresentaram comportamento varistor ($\alpha = 9$) [58]. A principal característica deste material é sua microestrutura simples e a baixa quantidade de óxidos necessários para obter um comportamento varistor. Os parâmetros anteriormente descritos são determinados pela análise das curvas de campo elétrico de ruptura por densidade de corrente (curva E vs J).

A curva E vs J , apresentada na Figura 5, descreve o comportamento típico de um sistema varistor. De acordo com a literatura, é possível distinguir três regiões distintas: (I) região linear, a qual é regida pela Lei de Ohm e a resistência é controlada pelas características físico-químicas do contorno de grão; (II) região de ruptura ou de não-linearidade, na qual é obtida a tensão de ruptura e o coeficiente de não-linearidade; (III) região de pós-ruptura, muito importante no estudo da degradação em que as propriedades dependem das características do grão.

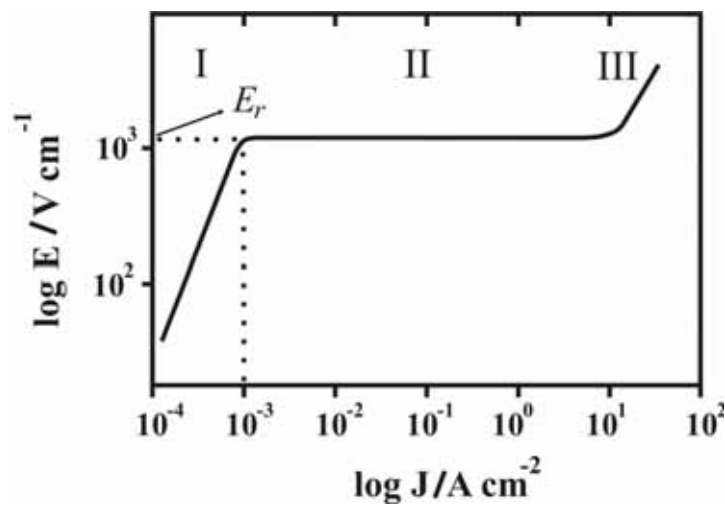


Figura 5. Comportamento típico de uma cerâmica varistora sob um campo elétrico aplicado. A transição entre o comportamento isolante para o comportamento condutor ocorre ao atingir o campo elétrico de ruptura denotado por E_r .

O local de separação entre as regiões I e II é denotado por um aumento repentino da densidade de corrente que ocorre em um valor de campo elétrico específico denominado de campo elétrico de ruptura. Por definição

$$E_r = E_{1mA/cm^2} \quad (7)$$

ou seja, é o campo elétrico em que a densidade de corrente é igual a 1 mA/cm^2 . A tensão de ruptura de varistores tradicionais pode ser estabelecida com sua microestrutura segundo o modelo de bloco, em que os grãos são considerados condutivos e os contornos de grão como regiões resistivas da amostra atribuída exclusivamente às barreiras de potencial. A ilustração deste modelo está exibida na Figura 6.

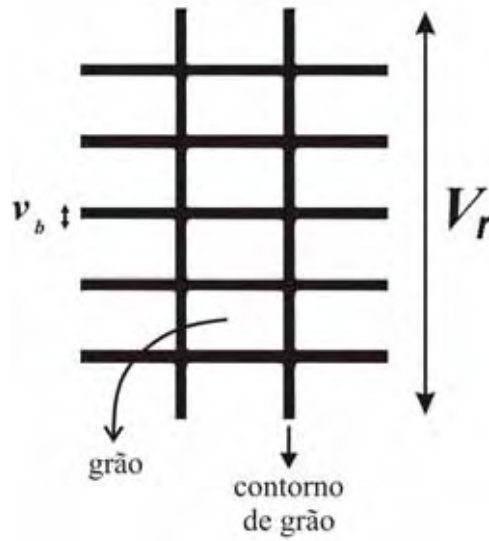


Figura 6. Ilustração do modelo de bloco em que se relacionam os comportamentos elétricos da microestrutura e da amostra.

Esse modelo estabelece uma relação entre os comportamentos elétricos da amostra (tensão de ruptura, V_r) e das barreiras de potencial na região do contorno de grão (tensão por barreira, v_b), ou seja, o comportamento macro e microestrutural podem ser estabelecidos, sendo expresso por:

$$E_r s = V_r = \frac{v_b}{\bar{d}} s \quad (8)$$

em que E_r e V_r são o campo elétrico de ruptura e a tensão de ruptura, s a espessura da amostra, v_b a tensão por barreira de potencial e $\bar{d}$ o tamanho médio de grão. A equação acima exibe uma relação linear entre V_r ou E_r com $\bar{d}$, mantendo-se a espessura da amostra constante. Essa relação é seguida por vários sistemas varistores como SiC, TiO₂, ZnO, SnO₂ e SrTiO₃ [59].

A mudança observada de um comportamento isolante para outro condutor, transição que ocorre entre a região I e II, é tão mais acentuada quanto maior o valor de seu coeficiente de não-linearidade α , que é calculado pela seguinte expressão:

$$\alpha = \frac{1}{\log(E_{10mA/cm^2}) - \log(E_{1mA/cm^2})} \quad (9).$$

Transições lentas do comportamento elétrico, peculiares a baixos valores de α , não são almejados, pois podem prejudicar o desempenho do equipamento que está sendo protegido devido ao desvio de energia elétrica (corrente) realizada pelo varistor. Esse desvio é identificado pela corrente de fuga, denotada por I_f . A corrente de fuga é a corrente que passa pelo varistor antes de ter atingido E_r , sendo definida como a corrente relacionada a 80% de E_r :

$$I_f = I_{0,8E_r} \quad (10).$$

Como comentada, as características físico-químicas do contorno de grão controlam a propriedade não-ôhmica. A formação e o equilíbrio de defeitos formados no contorno de grão são causados pela necessidade de diminuir a energia de superfície. A concentração de defeitos nessa região microestrutural, sejam eles cargas negativas aprisionadas (vacância de metal) ou oxigênio adsorvido, propiciará o surgimento de um estado de energia acceptor de elétrons. Para manter a eletroneutralidade da carga negativa acumulada no contorno de grão, há a necessidade da geração de defeitos de carga oposta e a criação de um estado de energia doador de elétrons, a qual forma a camada de depleção. As características físico-químicas da barreira de potencial são de suma importância na determinação do comportamento varistor, sendo o primeiro modelo descrito por Gupta *et al.* [60] para o varistor tradicional de ZnO e modificado por Leite *et al.* [61] após trabalhos que mostravam o efeito de atmosferas oxidantes e redutoras no tratamento térmico. Para o varistor à base de SnO₂, Bueno *et al.* [62] descreveram um modelo similar a este, diferindo-se na natureza da camada de depleção. A representação dos modelos descritos anteriormente está exibida na Figura 7.

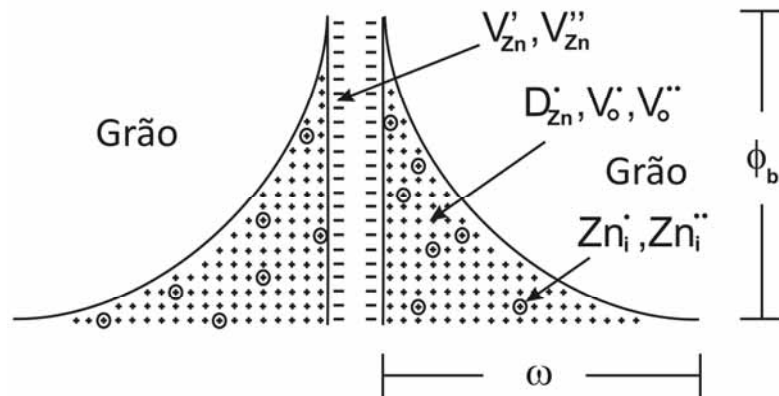
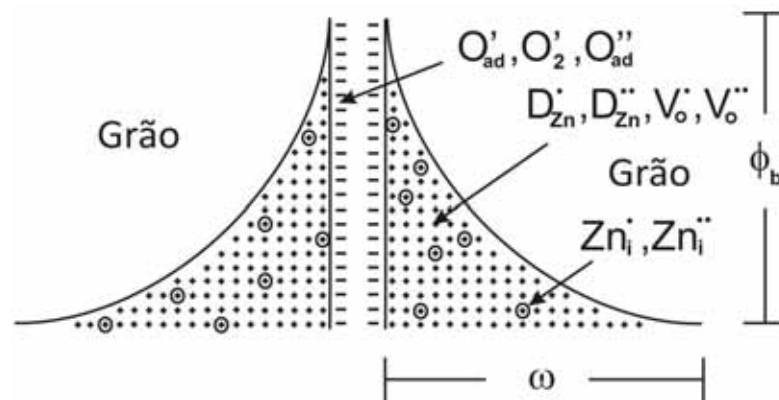
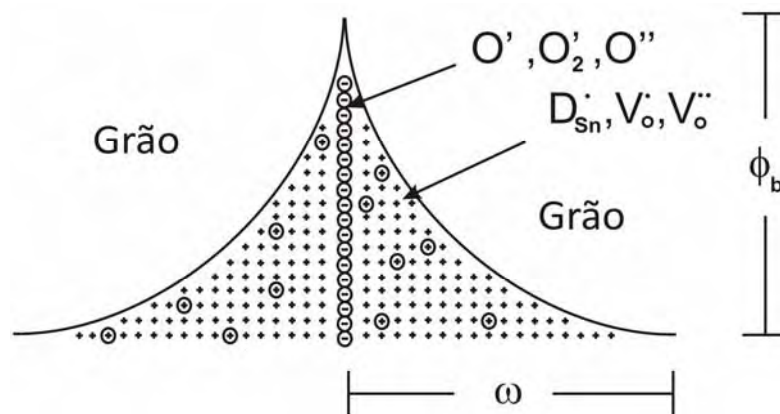
Gupta *et al.* [60]Leite *et al.* [61]Bueno *et al.* [62]

Figura 7. Modelos de barreira de potencial propostos para sistemas varistores de ZnO e SnO₂. Note que, para os varistores de ZnO, a região interfacial no modelo de Gupta *et al.* é ocupado por vacâncias de zinco e no modelo de Leite *et al.* é ocupado por espécies de oxigênio adsorvidos.

O primeiro relato sobre a propriedade não-ôhmica do CCTO, em 2004, deu-se pela observação de um comportamento não-linear bastante acentuado da corrente em resposta a aplicação da tensão elétrica entre dois microeletrodos dispostos em grãos diferentes [1]. Quando foi aplicada uma diferença de potencial em um mesmo grão a resposta apresentada era Ôhmica. Estas observações foram realizadas por Chung *et. al.* [1] em que relataram valores de $\alpha \sim 900$, medido em um intervalo de corrente de 5 a 100 mA. Em comparação a sistemas varistores tradicionais como ZnO, cujo valor de α está compreendido em um intervalo de 50-200 dependendo do dopante adicionado e outros ajustes nos parâmetros de processamento [63], notou-se no CCTO uma grande possibilidade de comercializá-lo como dispositivo varistor por sua resposta elétrica e também ao baixo custo da matéria-prima e simplicidade no processamento. As propriedades varistoras no CCTO podem ser modificadas pela variação da estequiometria, uso de dopantes e o controle da atmosfera de tratamento térmico quanto à natureza e a pressão parcial do gás.

O material CCTO/CTO (33,3% mol de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ e 66,7% mol de CaTiO_3) apresentou boas propriedades varistoras, tendo valores de $\alpha \sim 1500$ quando calculado em um intervalo de corrente de 3-30 mA. Este resultado apresentado por Ramirez *et al.* [7] mostrou que o excesso de cálcio no contorno de grão poderia favorecer a formação da natureza semicondutora do tipo p que, em outras palavras, significa uma melhora das propriedades varistoras. O trabalho também relatou que existe uma relação entre a propriedade não-ôhmica e dielétrica, observando que a permissividade diminui em favorecimento do comportamento varistor. Este é um indício bastante contundente que revela a existência de alguma associação entre as propriedades elétricas e a constituição microestrutural do CCTO.

Para uma determinada aplicação, E_r deve ter um valor de específico como a aplicação em para-raios ($E_r \sim 1$ kV), proteção de circuitos eletrônicos ($E_r \sim 100$ V) ou sensores de gases cujo valor de E_r varia com a concentração de gases adsorvidos em regiões de contorno de grão. Pensando nisso, Chung *et al.* [64] mostraram como controlar E_r com a dopagem de íons pentavalentes (Nb^{5+} e Ta^{5+}). Os autores cogitaram que a presença do dopante ocorreria na região de contorno de grão, implicando na diminuição da densidade de estados superficiais. Isto implicaria no aumento da diferença de energia entre o estado doador de elétrons e a banda de condução, tendo a diminuição da altura da barreira de potencial como consequência.

Marques *et al.* [65] estudaram a natureza da barreira de potencial do CCTO e observaram a dependência da resposta não-ôhmica com a quantidade de oxigênio, obtendo melhoras nas propriedades varistoras com tratamento térmico em atmosfera rica desse gás. Os espectros de capacitância complexa da amostra obtidos após tratamento em atmosfera oxidante exibiram variação das curvas apenas na região relacionada à resposta do contorno de grão (região de baixa frequência). Isso indicou que a barreira de potencial formada no CCTO é dependente da pressão parcial de oxigênio e cuja dependência é típica de varistores de óxidos metálicos com barreiras de potencial do tipo Schottky. Por apresentar este tipo de comportamento, alguns trabalhos supuseram que a barreira de potencial no CCTO é do tipo Schottky [25, 66]. Também foi identificado um comportamento elétrico similar quando o CCTO foi sinterizado em atmosferas ricas em oxigênio [67]. Em outro trabalho sobre o efeito da atmosfera de tratamento térmico, Marques *et al.* [68] mostraram a evolução dos tratamentos a 900°C por 1 h utilizando vácuo (0,01 Torr). Os tratamentos consecutivos mostraram a deterioração da propriedade varistora provavelmente devido à dessorção de oxigênio da região de contorno de grão que melhoraram (aumento de α) em tratamentos posteriores. A restauração do oxigênio na região do contorno de grão foi explicada pela difusão de oxigênio do grão para o contorno de grão, resultando na formação de vacâncias de oxigênio no grão, deixando-o mais condutivo.

2.3 Técnicas de Resposta em Frequência

As técnicas de resposta em frequência fornecem informações detalhadas dos mecanismos de condução elétrica em dielétricos, baterias, células a combustível e outros dispositivos [69], sendo a espectroscopia de impedância (EI) a mais utilizada e difundida dentre essas técnicas. Com o uso da EI para aplicação em materiais policristalinos é possível identificar e separar a condutividade do grão e do contorno de grão devido ao diversificado tempo de resposta das entidades elétricas polarizáveis dessas regiões microestruturais. A polarização depende da natureza da entidade polarizável, as quais respondem de forma variada com a frequência de análise.

Caso deseje-se observar a resistência de um material, os espectros de impedância são melhores para resolver (separar) a resposta elétrica, porém, se o interesse estiver voltado para fenômenos de alta constante dielétrica, a análise dos espectros de capacitância complexa tornam-se mais atraentes, pois exibem maiores detalhes dos fenômenos dielétricos. Isto

mostra que cada forma de representar a resposta em frequência é adequada a um determinado estudo específico. O comportamento elétrico do material ou dispositivo, pode ser representado por elementos de um circuito elétrico tais como resistores, capacitores e indutores, sendo essa abordagem denominada de representação do circuito equivalente, muito importante para simular as curvas do espectro e determinar valores de resistência, capacitância e/ou indução dos constituintes microestruturais presentes. Esses aspectos e outros foram explanados adiante e discutidos exemplos da aplicação dessas técnicas no CCTO com propriedades dielétrica e varistora.

A impedância é a medida da habilidade de um circuito em resistir ao fluxo de corrente elétrica ao ser aplicada uma tensão alternada, podendo ser expressa por uma função dependente da frequência de perturbação. Pode-se definir impedância como sendo a razão da voltagem de perturbação pela corrente de resposta:

$$Z(\omega) = \frac{V(t)}{I(t)} \quad (11),$$

sendo $V(t)$ e $I(t)$ a tensão e a corrente que varia com o tempo e $Z(\omega)$ a impedância do sistema dependente da frequência angular. Dependendo da característica elétrica do sistema, a corrente pode estar defasada (sistema predominantemente indutivo) ou adiantada (sistema predominantemente capacitivo) em relação à tensão aplicada, implicando na mudança de $Z(\omega)$. Os valores de $V(t)$ e $I(t)$ são representados por vetores que giram sobre a origem do eixo cartesiano com velocidade igual a frequência angular denominados de fasores. A função de impedância é cabível de interpretação por fasores, como é apresentado na Figura 8. A projeção do fasor $Z(\omega)$, o qual é representado na forma complexa Z^* , sobre os eixos da abcissa e ordenada é composta pela parte real $Z' = \text{Re}(Z^*)$ e imaginária $Z'' = \text{Im}(Z^*)$, repectivamente. A parte real estabelece a resistência do sistema enquanto a parte imaginária é constituída da reatância que pode ser capacitiva e/ou indutiva. A forma complexa da impedância é :

$$Z^* = Z' + jZ'' \quad (12)$$

sendo que $j = \sqrt{-1} = e^{j\pi/2}$.

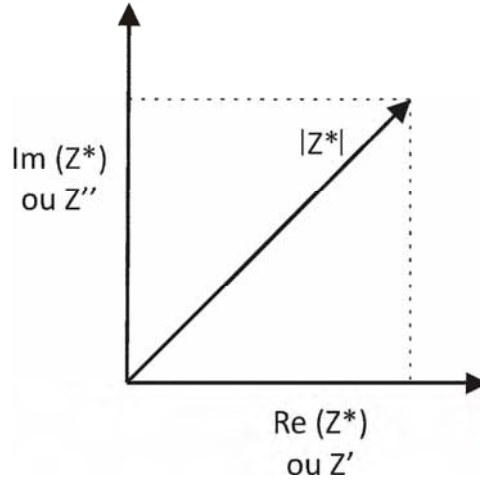


Figura 8. Representação da impedância em sua forma complexa em planos cartesianos.

Existem outras três funções típicas relacionadas com a impedância os quais são denominadas de maneira geral como funções de imitância. A admitância Y^* é uma delas e é igual ao inverso da função de impedância Z^* , portanto:

$$Y^* = \frac{1}{Z^*} = j\omega\epsilon^* = G + jB = Y' + jY'' \quad (13)$$

sendo G e B denominados condutância e susceptância, respectivamente, e Y' e Y'' representam, nesta ordem, a parte real e imaginária da admitância. A partir da Eq. 13 é possível definir a capacitância complexa como sendo:

$$C^*(\omega) = (j\omega)^{-1} Y^*(\omega) \quad (14)$$

$$C^*(\omega) = \left(\frac{Y''}{\omega} \right) - j \left(\frac{Y'}{\omega} \right) = C' + jC'' \quad (15)$$

em que ω é frequência angular e C' e C'' representam a parte real e imaginária da capacitância complexa. E o módulo elétrico M^* é dada por:

$$M^* = j\omega Z^* = M' + jM'' \quad (16)$$

tal que M' e M'' representam a parte real e imaginária do módulo elétrico, respectivamente. Basicamente existem duas maneiras de representar as funções de imitância: a representação gráfica da parte imaginária pela parte real, a qual é conhecida como representação de Nyquist,

e a representação gráfica da parte real ou imaginária pela frequência, sendo conhecida como representação de Bode. A Figura 9 ilustra essas representações por meio dos espectros de capacitância complexa.

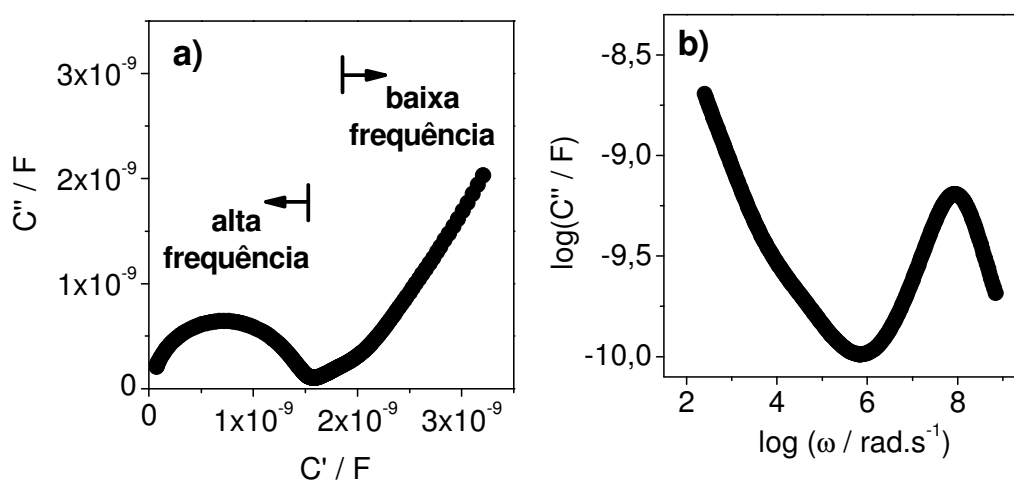


Figura 9. Ilustração dos diagramas no plano de capacitância complexa: a) representação de Nyquist e b) representação de Bode.

Nota-se que as curvas obtidas por um ou por outro plano de representação são diferentes e a utilização de um determinado tipo de espectro (impedância, admitância, capacitância ou módulo elétrico) e sua representação (Nyquist ou Bode) dependerá das características elétricas do material em análise e o que se deseja estudar. Por exemplo, o espectro de capacitância complexa é bastante útil no estudo de materiais dielétricos, pois se consegue verificar processos envolvendo altos valores de permissividade. Normalmente são usados espectros de permissividade complexa ϵ^* os quais se diferenciam dos espectros de capacitância complexa pelo fato do último não depender das dimensões da amostra ou da região microestrutural enquanto que no primeiro é necessário normalização pela geometria do sistema. De modo contrário, os espectros de módulo elétrico são usados para observar fenômenos que apresentam baixo valor de permissividade. O uso de ambos os espectros (capacitância ou permissividade e módulo elétrico) permite avaliar amplamente os fenômenos de polarização dielétrica em um material.

Pela representação no plano de Nyquist é possível avaliar os processos de relaxação existentes em um sistema por meio da quantidade de semicírculos que o diagrama apresenta. A Fig. 9 (a) exibe a presença de três processos de relaxação dielétrica: um claramente observado na região de alta frequência e outros dois em mais baixa frequência em que os semicírculos não estão bem formados. Os processos de relaxação dielétrica estão relacionados

aos fenômenos de polarização de dipolos, os quais podem possuir diversas naturezas: cargas espaciais (defeitos pontuais), dipolar (dipolo permanente), iônica (separação de íons) e eletrônica (densidade eletrônica atômica). A polarização é dependente da frequência e essa dependência varia conforme a natureza do dipolo como pode ser observado na Figura 10.

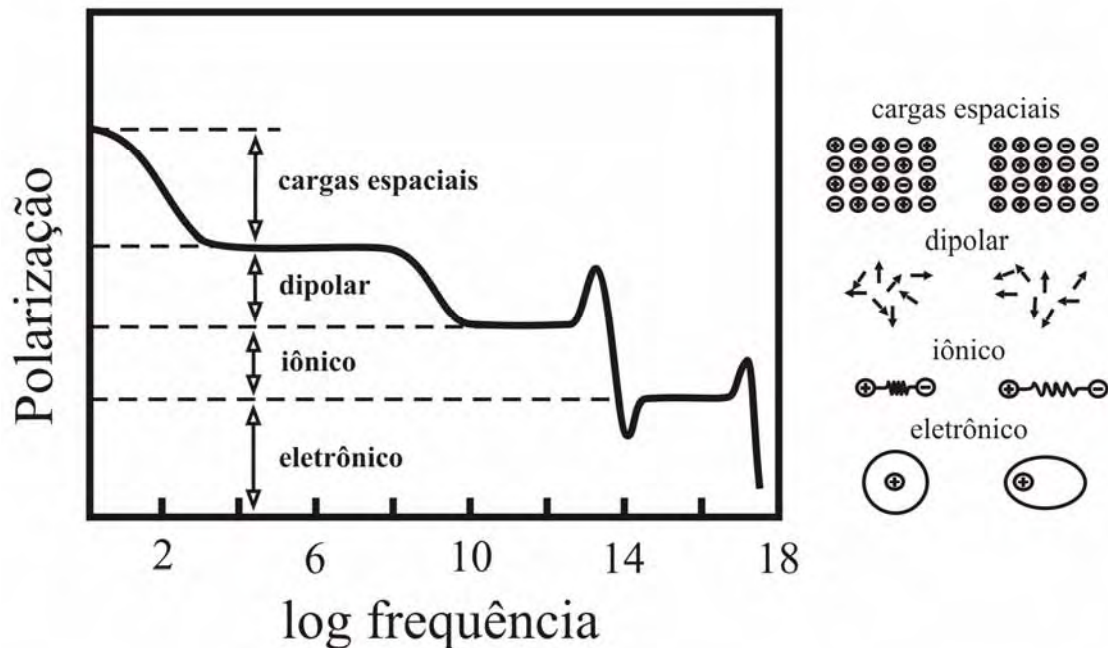


Figura 10. Dependência da polarizabilidade de diferentes entidades elétricas com a frequência do estímulo elétrico. Os picos apresentados na curva estão relacionados com ressonância indutiva que são mais acentuadas em alta frequência. [70] (modificado)

Nota-se na Figura 10 que o dipolo do tipo cargas espaciais não pode ser polarizado acima de 1 kHz, de modo que a polarização total diminui. Isso indica que acima desta frequência cargas espaciais não respondem com a aplicação de um campo elétrico externo. O impedimento ao fluxo de corrente através do material e, portanto, a reatância devido a este tipo de dipolo será igual à zero. A mesma análise pode ser realizada para os outros dipolos para estabelecer os limites de resposta em frequência. Após a retirada do campo elétrico, o dipolo orientado volta ao estado anterior à aplicação desse campo, caracterizado por um processo peculiar a natureza do dipolo. Esse processo, denominado de relaxação, está relacionado a uma frequência e tempo característicos chamados de frequência de relaxação e tempo de relaxação, respectivamente. A frequência de relaxação para um dipolo do tipo carga espacial é igual à máxima frequência em que se pode orientar o dipolo, sendo neste caso 1 kHz o tempo de relaxação é o inverso da frequência, ou seja, 1 ms.

Além dos processos de relaxação dielétrica exibidos anteriormente, ainda existem aqueles relacionados às junções, apresentados por diversas transições: (1) de baixa energia, (2) verticais, (3) horizontais e (4) localizadas, representados na Figura 11. A primeira transição (1) envolve a excitação de elétrons do nível de doadores superficiais (ou rasos) para a banda de condução (BC), envolvendo energias ao redor de mili-eletron volt (meV). A resposta desta transição é tão rápida que pode ser considerada instantânea e, portanto, a condução é puramente *dc*. No segundo caso (2), transições da banda de valência (BV) para BC e de níveis de aprisionamento profundo para BC estão relacionados a intervalos de energia maiores. Para as transições horizontais (3) é destacado o fenômeno *via hopping*, ocorrendo próximo do nível de Fermi, no nível de energia de doadores superficiais em baixas temperaturas. Por último (4), fenômeno *via hopping* de elétrons ou íons que são estritamente localizados e estão fortemente ligados a defeitos pontuais. Essas transições são muito importantes no estudo da barreira de potencial e, conseqüentemente, das propriedades varistoras, principalmente. Entretanto, não se pode esquecer que estes fenômenos também podem contribuir para o aumento da capacitância do material.

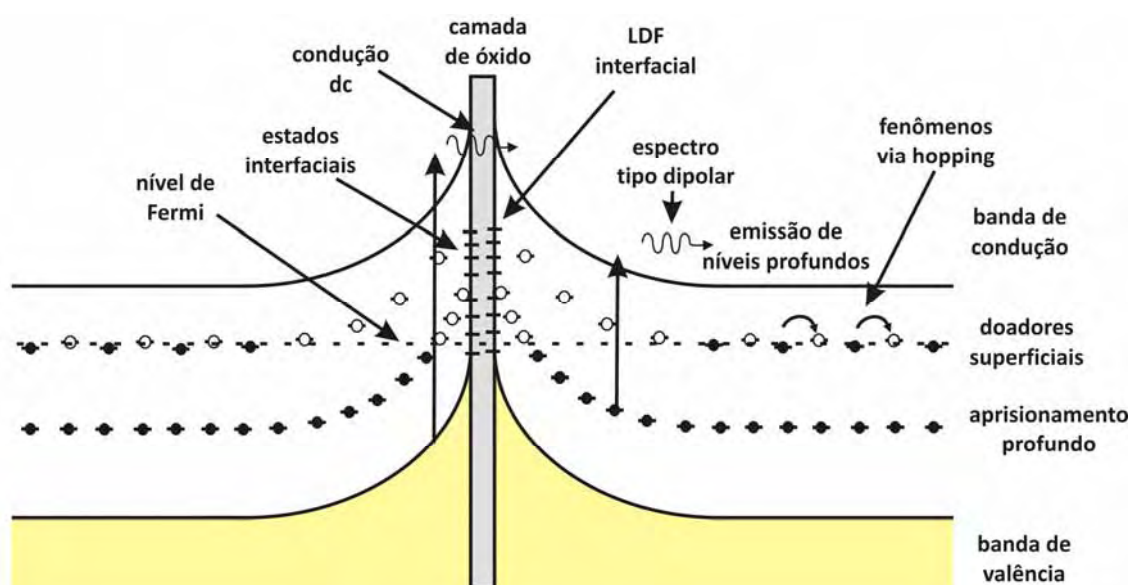


Figura 11. Representação de uma barreira de potencial que mostra os níveis profundos de aprisionamento e a transição entre este nível e a banda de condução. Os círculos brancos e pretos são locais não ocupados e ocupados, respectivamente [71]. (modificado)

Os processos de relaxação podem ser classificados como ideais ou reais. Para sistemas que contenham um nível de aprisionamento profundo ele é ideal quando ocorre um único tempo de relaxação para o mesmo processo e, por isso, é denominado de relaxação do tipo Debye. Esta relaxação, descrita em função de capacitância complexa, é dada por:

$$C^*(\omega) = C_{cg} + \frac{C_t - C_{cg}}{1 + (j\omega\tau)} \quad (17)$$

em que C_{cg} é a capacitância do contorno de grão, C_t é a capacitância de aprisionamento em níveis doadores profundos em transições do sistema e τ é o tempo de relaxação. Este modo ideal de relaxação está representado na Figura 12 no dígrama de capacitância complexa nos planos de Nyquist e de Bode. Observe que o sistema apresenta um semicírculo perfeito e as curvas no plano de Bode são totalmente simétricas.

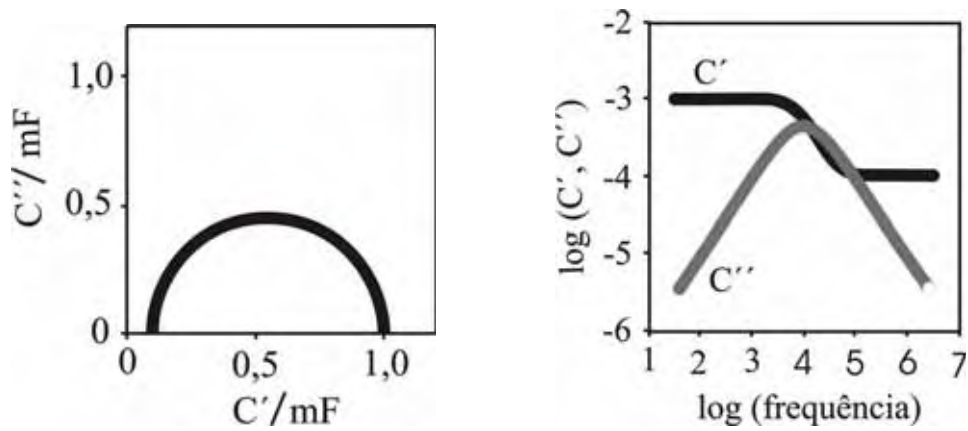


Figura 12. Representações de capacitância complexa no plano de Nyquist (esquerda) e de Bode (direita) em capacitância complexa para processos de relaxação do tipo Debye.

Os processos de relaxação reais são aqueles que o tempo de relaxação está distribuído de forma homogênea ou heterogênea. A relaxação do tipo Cole-Cole descreve o primeiro caso pela equação a seguir

$$C^*(\omega) = C_{cg} + \frac{C_t - C_{cg}}{1 + (j\omega\tau)^{1-\gamma}} \quad (18)$$

em que α é o fator de distribuição do processo de relaxação. A Figura 13 apresenta este processo com as mesmas representações realizadas anteriormente para comparar o efeito da distribuição sobre o formato das curvas de capacitância complexa. Note que a relaxação é simétrica como à relaxação do tipo Debye só que o semicírculo está depressionado por um fator de $1 - \gamma$ que eleva a frequência angular e o tempo de relaxação. No plano de Bode, nota-se que a curva que representa a perda dielétrica (pontos abertos) está mais larga e na curva representada pela capacitância real (pontos fechados) a queda de capacitância com a

freqüência não está tão definida quanto àquela apresentada pela relaxação do tipo Debye. Se o valor de γ for igual a zero a relaxação pode ser descrita como do tipo Debye.

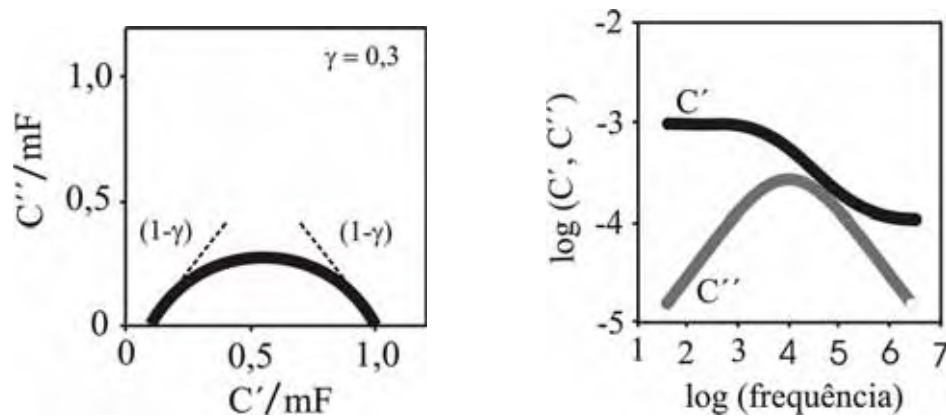


Figura 13. Representações de capacitância complexa no plano de Nyquist (esquerda) e de Bode (direita) em capacitância complexa para processos de relaxação do tipo Cole-Cole.

A distribuição heterogênea do processo de relaxação é descrita por uma função geral, chamada de Havriliak-Negami, para a descrição de processo relaxação que consideram as dinâmicas assimétricas entre o aprisionamento e desaprisionamento de elétrons em junções. A equação a seguir e a Figura 14 exprime as características espectrais desse processo de relaxação real. As representações são semelhantes àsquelas do tipo Cole-Cole, todavia destacam-se pela assimetria das curvas por um fator δ .

$$C^*(\omega) = C_{cg} + \frac{C_t - C_{cg}}{(1 + (j\omega\tau)^{1-\gamma})^\delta} \quad (19)$$

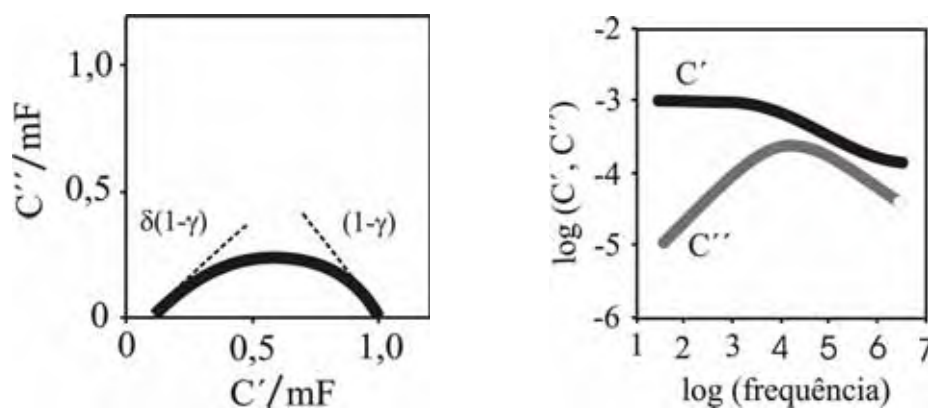


Figura 14. Representações de capacitância complexa no plano de Nyquist (esquerda) e de Bode (direita) em capacitância complexa para processos de relaxação do tipo Havriliak-Negami com $\gamma=0,3$ e $\delta=0,7$.

O comportamento elétrico apresentado nos espectros de impedância ou em qualquer outro espectro pode ser descrito por um modelo físico-elétrico chamado de circuito equivalente, o qual é a representação dos resultados por elementos de circuito elétrico tais como resistores, capacitores ou indutores e a combinação destes em paralelo ou em série. Alguns diagramas de impedância e seus respectivos circuitos equivalentes estão apresentados na Figura 15 para ilustrar o modelo exposto em que o sentido das setas sobre as curvas mostra o aumento da frequência nos espectros.

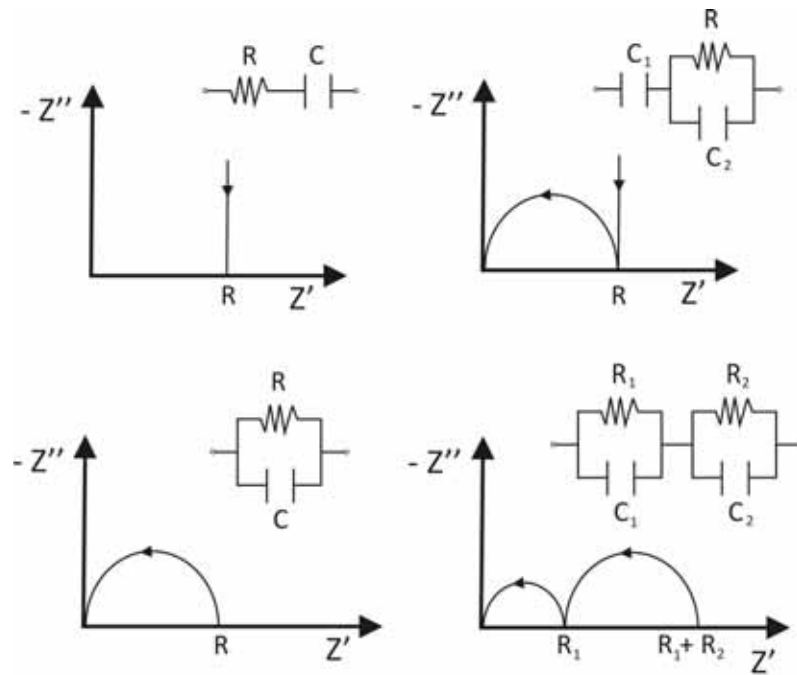


Figura 15. Ilustração do uso do modelo físico-elétrico na representação dos diagramas de impedância complexa por circuitos equivalentes.

Os circuitos equivalentes têm por finalidade facilitar a interpretação do comportamento elétrico de materiais e dispositivos. Estas técnicas devem sempre ser utilizadas em conjunto com outras a fim de se caracterizar melhor o sistema estudado e evitar interpretações ambíguas, pois um mesmo diagrama pode ser representado por diferentes circuitos equivalentes (funções matemáticas). Desta maneira, a interpretação dos diagramas deve ser baseada em modelos físicos e características microestruturais.

Voltado para o que está sendo relatado na literatura, Bueno *et al.* [59] discutiram as vantagens e limitações do uso da Espectroscopia de Admitância (EA) e Dielétrica (ED) aplicada a materiais semicondutores ou dielétricos policristalinos ao invés do uso da espectroscopia de impedância. Os autores demonstraram que, em alguns casos, a EA e a ED

possibilitam uma análise mais completa das informações de capacitância e de estados aprisionados em comparação aos espectros de impedância. As medidas de capacitância na região do contorno de grão são realizadas considerando apenas a contribuição de um tipo de processo de relaxação, porém representações de capacitância complexa no plano de Nyquist mostram a existência de dois semicírculos para os sistemas semicondutores do tipo varistor, representando os processos de relaxação de cargas espaciais e de estados de aprisionados profundos. A partir dos valores de capacitância é possível obter os parâmetros da barreira de potencial do tipo Schottky por meio da equação de Mott-Schottky [66, 72-75]:

$$\left(\frac{1}{C_{gb}} - \frac{1}{2C_{gb0}} \right)^2 = \frac{2}{q\epsilon\epsilon_0 N_d} (\phi_b + V) \quad (20)$$

em que C_{gb} e C_{gb0} ilustram as capacitâncias com e sem aplicação da tensão dc , respectivamente, q é a carga fundamental do elétron, ϵ e ϵ_0 representam a permissividade do material e do vácuo, respectivamente, N_d é a densidade de portadores no *bulk*, ϕ_b é a altura da barreira e V é a tensão dc aplicada. Quando é aplicada a espectroscopia dielétrica para a obtenção do padrão de barreira do tipo Mott-Schottky, a observação exata da capacitância do contorno dada pela análise da frequência de relaxação pode evitar interpretações errôneas de parâmetros relacionados à barreira de potencial (expressas pela equação anterior), os quais poderiam incluir a capacitância relacionada aos estados aprisionados. O estudo do CCTO / CTO, o qual apresenta ótimas propriedades varistoras, como relatado anteriormente, possibilitou a averiguação do comportamento Mott-Schottky nesse sistema a partir da análise de resultados de espectroscopia dielétrica [76]. Desta análise foi possível separar a capacitância atribuída à relaxação dielétrica dipolar do grão e a capacitância relacionada às cargas espaciais. O padrão de Mott-Schottky apresentado pelo composto identifica uma barreira de potencial do tipo Mott-Schottky que está localizada na região de contorno de grão, como já foi relatado na literatura [65].

A análise da resposta em frequência da condutividade se torna interessante no estudo do movimento de portadores de carga tais como vacâncias, íons ou até elétrons. É possível por meio desta técnica, bem como as outras técnicas de resposta em frequência relatadas anteriormente, verificar a contribuição do grão, contorno de grão, efeitos de eletrodo dentre outras contribuições separadamente pela dependência da resposta dos diferentes mecanismos de relaxação com a frequência e/ou temperatura. Li e Schwartz [77] mostraram, por meio da

análise da resposta de condutividade em corrente alternada, a existência de dois tipos de barreiras de potencial relacionadas ao contorno de grão e ao contorno de domínio no processo de relaxação do CCTO, complementando a análise com os espectros de impedância e módulo elétrico. Os autores identificaram a resposta da condutividade em baixa frequência como sendo das barreiras de potencial formadas no contorno de grão cuja resposta é praticamente igual à condutividade *dc*. Estes são processos de relaxação relacionados a transições de baixa energia e transições horizontais envolvendo excitação e fenômeno *via hopping* de estados doadores rasos, respectivamente. Já a condução devido aos contornos de domínios foi observada em alta frequência e também é caracterizada por um pico no espectro de módulo elétrico, de acordo com os autores. As amostras com tamanho médio de grãos maiores apresentaram uma resposta mais acentuada dos domínios de grão, resultante da maior densidade desses defeitos em grãos grandes em comparação aos grãos menores. Além da identificação das barreiras, foi citada a condução local dentro dos domínios na região de mais alta frequência do espectro de condução *ac*.

3 PROPOSIÇÃO

3.1 Modelo NBLC: Uma nova proposta para explicar a anômala permissividade no sistema cerâmico do tipo $(Ca_{1/4}Cu_{3/4})TiO_3$

O NBLC (*Nanosized Barrier Layer Capacitor*) é um de modelo proposto para conciliar os resultados apresentados na literatura de modo que explique o aumento de constante dielétrica atrelada à diminuição da resistividade do material. Tem-se visto em diferentes trabalhos que a origem do comportamento elétrico do CCTO tem como base a formação de defeitos no grão [2, 78]. Uma proposta semelhante a esta desenvolvida nesta dissertação já foi apresentada na literatura [21, 23] em que Fang *et al.* [21] denominaram-na de domínios. Eles descreveram a existência de dois tipos de morfologia que surgem após um ataque térmico a 960 °C por 72 min: *terrace-ledge* e *bump domain*. O *terrace-ledge* é um defeito estrutural muito parecido com um defeito do tipo parafuso (um tipo de discordância mista) que se desenvolve tanto em grãos pequenos quanto grandes. Nos grãos grandes, as discordâncias ocorrem de maneira randômica e se arranjam em contornos de domínios (que é a mesma coisa que as fronteiras entre os cristalitos no grão) após longos períodos de sinterização. Já o *bump domain* encontra-se majoritariamente em grãos grandes e é mais difícil de revelar (surgir com o tratamento térmico) em comparação ao *terrace-ledge*. Os autores enfatizaram que os grãos grandes cresciam à custa dos grãos pequenos, em conformidade a fenomenologia *Ostwald ripening*, provocando o aumento da concentração de cobre na região de contorno de grão. Isto foi confirmado por medidas de microscopia eletrônica de transmissão [79] e elevação da densidade de discordâncias no interior do grão. Se as discordâncias e os contornos de domínios fossem deficientes em cobre ficaria mais claro porque há o aumento da quantidade de íons cobre segregado no contorno de grão e de precipitados de CuO em pontos triplos da microestrutura. Portanto, os contornos de domínios poderiam agir como barreiras isolantes que acumulariam cargas. No entanto, o trabalho não deixou claro como a condutividade do material aumenta proporcionalmente ao seu valor de permissividade, já que a maior quantidade de barreiras isolantes deveria proporcionar a redução da condução elétrica. Pelo modelo IBLC é possível justificar o aumento de condutividade, já que o aumento do tamanho de grão acarreta um menor número de contornos de grão isolantes e consequente diminuição da resistência total do material. Entretanto, a queda na quantidade de barreiras capacitivas no contorno de grão vai de encontro com os resultados exibidos na literatura, *i.e.*, o valor de permissividade relativa diminui ao invés de aumentar. Esse novo modelo, o modelo NBLC, foi descrito para diminuir essas dificuldades

em explicar a existência contígua de elevada constante dielétrica e aumento da condução no CCTO.

A essência do modelo NBLC não é muito diferente do modelo de domínios, pois ambos estão baseados na existência de discordâncias que geram regiões isolantes responsáveis pela elevação da permissividade. Entretanto, o surgimento da discordância forma, segundo o NBLC, defeitos polarônicos. Um defeito do tipo polaron é aquele em que um elétron está aprisionado em um sítio da estrutura (podendo ser uma vacância) e sua existência implica em uma distorção local das ligações devido às interações que ocorrem. Os níveis de energia gerados na formação de um polaron estão relacionados ao par elétron-buraco entre as bandas de valência e de condução. Esse defeito é muito parecido com o éxciton, porém este gera o par elétron-buraco com níveis de energia dentro da banda de valência e de condução. Dentre outras definições do que é um polaron, encontra-se que ele é definido como sendo um par cátion-radical, *i.e.*, o aparecimento de um elétron desemparelhado associado com um íon metálico. A figura a seguir ilustra os níveis de energia associados aos defeitos acima referidos.

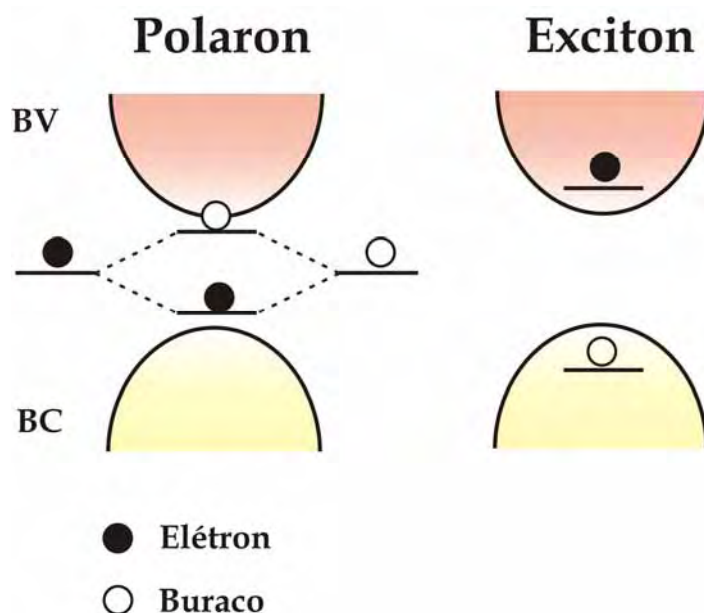


Figura 16. Ilustração dos defeitos tipo polaron e éxciton e os respectivos níveis de energia gerados. Note que para o polaron os níveis de energia surgem no *band gap* enquanto que para o éxciton os níveis de energia estão localizados dentro da banda de valência BV e de condução BC.

O estudo de defeitos na estrutura do CCTO realizada por Wu *et al.* [80] mostrou a existência de discordâncias e desordem dos cátions, além de defeitos pontuais no contorno de grão. Foi avaliado o aparecimento de domínios e contornos de domínios orientados, todavia

não foram encontrados resultados que evidenciassem tais morfologias. As discordâncias foram descobertas tanto em monocristais quanto em amostras policristalinas, sendo que na primeira a densidade desses defeitos era muito maior. Representada por um vetor de Burges com deslocamento de $\frac{1}{4}$ da célula unitária na direção [110] do plano (110), a discordância gera uma desordem local que corresponde ao deslocamento entre os sítios A e B da estrutura perovskita (A = Ca ou Cu; B = Ti). A comparação dos espectros de perda de energia de elétron (*electron energy-loss spectroscopy* - EELS) evidenciou a falta de oxigênio no contorno de grão em relação ao interior do grão. Os autores acreditaram que estes defeitos encontrados no CCTO eram os responsáveis pela enorme resposta dielétrica, sendo que as discordâncias em monocristais e os contornos de grão em policristais apresentavam um importante papel no comportamento dielétrico. Estas evidências descritas por Wu *et al.* foram muito importantes para suportar o modelo NBLC. Li, Sleight e Subramanian [78] tentaram oferecer uma explicação para a elevada permissividade e a alta condutividade do grão, sugerindo que o acúmulo de cargas em monocristais se devia a existência de barreiras isolantes no grão como defeitos planares e a condução causada pela injeção de elétrons na banda do titânio após uma sequência de redução e oxidação de íons Cu^{2+} que se iniciava com a ocupação do Ti^{4+} em uma posição do Cu^{2+} .

Analisando a estrutura do CCTO, tem-se que o plano cristalográfico com maior densidade planar é o (220). Segundo o sistema de escorregamento, é nesse plano que há maior possibilidade de ocorrer o movimento de discordâncias. Similarmente, falhas no empilhamento têm elevada probabilidade de acontecer no referido plano. Se uma falha de empilhamento ocorresse com deslocamento de $\frac{1}{4}$ da célula unitária, como apresentado por Wu *et al.* [80], só que no (220) ao invés do (110) as perguntas que surgiriam são: O que acontece com a estrutura e qual o seu reflexo na propriedade dielétrica? Como resposta, tem-se que essa ação desestabilizaria a estrutura cristalina do CCTO devido à aproximação dos íons Ca^{2+} adjacentes em consequência do aumento das repulsões intereletrônicas entre eles. Caso essa falha seja estável, deve haver um mecanismo que estabilize a rede cristalina. Desta maneira, a geração de vacâncias de oxigênio é uma sugestão muito boa para aliviar as repulsões intereletrônicas. Matos e Walmsley [81] sugeriram que a maior facilidade de formar vacâncias de oxigênio no CCTO poderia ser a causa de sua elevada resposta dielétrica. Outros autores também comentam sobre a importância da geração de vacâncias de oxigênio para se ter elevada permissividade [18, 82-84]. No entanto, este fato provoca o desequilíbrio de cargas, sendo que a eletroneutralidade requisitada pode ser suprida pela redução dos íons

Cu^{2+} a Cu^+ . Esta redução é apresentada em alguns trabalhos na literatura [85, 86]. O panorama desta sequência de defeitos está ilustrado na Figura 17 e a consequência desta série de eventos é a formação de uma barreira de camada capacitiva com dimensões nanométricas, dando origem ao fenômeno descrito pelo modelo NBLC, e a geração de defeitos polarônicos, responsáveis pelo aumento da condução elétrica. O aparecimento de um centro de carga positiva, representada pela vacância de oxigênio, concomitante a outro centro de carga negativa, que surge da redução do cobre, forma o par $TiO_5.V_O^\bullet - Cu'_{Cu}$ o qual é o polaron do modelo NBLC.

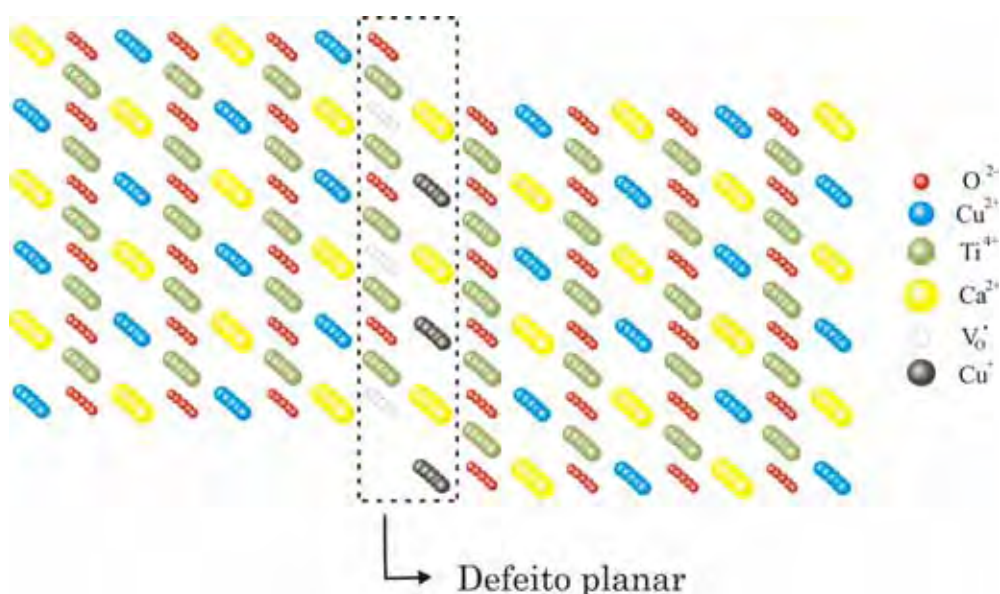


Figura 17. Origem de defeitos polarônicos devido às falhas no empilhamento localizadas no plano 220.

A elevada constante dielétrica é a propriedade mais estudada no CCTO, todavia pouco se entende dela, pois um dielétrico com baixa resistência não possui uma trivial explicação. Alguns pesquisadores associaram a permissividade com as barreiras capacitivas no contorno de grão (modelo IBLC) ou a defeitos estruturais no interior do grão (modelo de domínios). Porém, como justificar o aumento da permissividade com o aumento da condutividade? Whangbo e Subramanian [87] propuseram um modelo estrutural de defeitos planares do tipo maclas paralelos aos planos (100), (010), (001) em que a condutividade no defeito planar é dependente da excitação de elétrons localizados por fenômenos *via hopping* do Ti^{3+} no cluster TiO_5 para o Cu^{2+} no CuO_4 . A condução pela falha de empilhamento, de acordo com o modelo NBLC, dá-se por fenômenos *via hopping* de defeitos polarônicos. Esse tipo de condução é caracterizado pelo deslocamento simultâneo do par elétron-buraco em um plano

específico. O elétron localizado no cluster $TiO_5.V_O^\bullet$ salta para o Cu^{2+} , reduzindo-o a Cu^+ e deixando um buraco no cluster, conferindo ao material elevada condutividade na direção dessa falha. Os elétrons e buracos se deslocam somente sobre a falha no plano 220, sendo impossível na direção perpendicular em relação ao defeito, pois não há defeitos pontuais que permitam o movimento eletrônico nessa direção. Desta maneira, ao ser aplicada uma diferença de potencial na direção perpendicular as falhas existe a separação e o acúmulo de elétrons e buracos nas falhas de empilhamento. Considerando que as falhas de empilhamento estão distribuídas randomicamente pelo interior do grão, então haverá regiões do grão que acumularão cargas enquanto que outras conduzirão os elétrons. O fenômeno de condução e acúmulo de cargas no fenômeno NBLC é ilustrado na Figura 18.

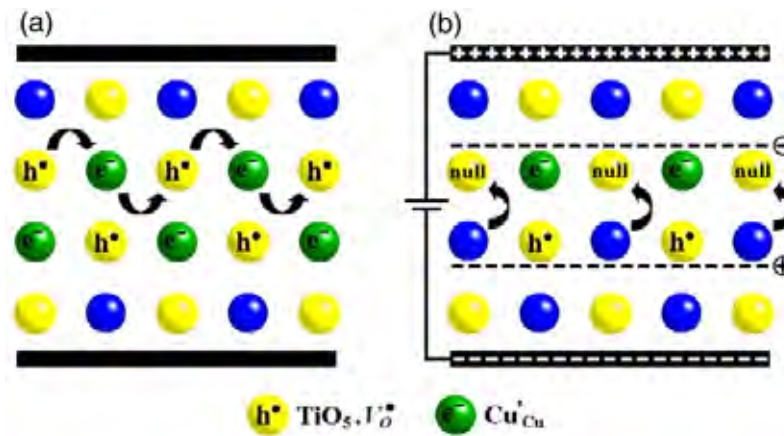


Figura 18. Representação do fenômeno que dá origem a capacitores planos em escala nanométrica. (a) Condução elétrica por meio da transferência de carga entre sítios atômicos polarons ocupados e desocupados ao longo do defeito planar, i.e., defeitos polarônicos associado a defeitos planares e condutividade ao longo desse plano. (b) Perpendicularmente ao plano condutivo não há condução, resultando em um sistema capacitivo, como esperado para o fenômeno que dá origem a um capacitor do tipo placa paralela. [6]

Como detalhado até o momento, o aparecimento do fenômeno NBLC e defeitos polarônicos associados explicam as propriedades elétricas (condução eletrônica e dielétrica) do CCTO. Porém, a aplicação do IBLC para descrever a propriedade dielétrica em amostras com microestrutura constituída de grãos pequenos é bastante aceitável. Desta maneira, pode-se imaginar que os modelos IBLC e NBLC possam operar simultaneamente tal que o primeiro é utilizado para microestruturas com grãos pequenos e a outra para microestruturas com grãos grandes, o que inclui monocristais. Para comprovar o que foi mencionado, pode-se estipular o valor de constante dielétrica e comparar os resultados. Para o caso de uma microestrutura composta de grãos pequenos, o material policristalino possui contornos de grãos isolantes e

grãos condutores ou semicondutores. Descrevendo-o pelo IBLC, esse sistema pode ser visto como um conjunto de capacitores em paralelo, portanto:

$$C_{policristal}^{IBLC} = \sum C_{monocristal} = p \kappa \epsilon_0 \frac{A}{\bar{d}} \quad (21)$$

no qual p é o número de barreiras capacitivas na extensão do policristal e $\bar{d}$ é o tamanho médio de grão. Para o modelo IBLC, o fator $p \kappa$ é igual a constante dielétrica associada à natureza desse modelo:

$$\kappa_{IBLC} = p \kappa = \frac{s}{\bar{d}} \kappa \quad (22).$$

sendo s a espessura da amostra. Enquanto o IBLC considera a existência de apenas uma única barreira capacitiva por grão localizada próximo ao contorno de grão, o NBLC faz alusão à existência de um número muito grande de barreiras formadas em grãos grandes devido às falhas de empilhamento e o bloqueio da condução na direção perpendicular a essa falha. Como relatado anteriormente, para o modelo IBLC a constante dielétrica do material depende do número de barreiras capacitivas existentes na extensão da amostra, o qual é dado pela razão entre o tamanho da amostra e o tamanho médio de grão. Semelhantemente, descrevendo a capacitância de um policristal segundo o modelo NBLC em que a microestrutura é constituída de grãos grandes:

$$C_{policristal}^{NBLC} = \sum C_{monocristal} = p \kappa \epsilon_0 \frac{A}{\bar{n}} \quad (23)$$

em que $\bar{n}$ é a distância média entre as falhas de empilhamento. O parâmetro p , nesse caso, é igual ao número de barreiras capacitivas com dimensão nanométrica na extensão do policristal que tem como origem defeito planar do tipo falha no empilhamento. A constante dielétrica de acordo com o modelo NBLC pode ser expressa realizando o mesmo raciocínio para se obter a Eq. 22:

$$\kappa_{NBLC} = p \kappa = \frac{L}{\bar{n}} \kappa \quad (24).$$

Relacionando as Eq. 22 e 24, obtém-se:

$$\kappa_{NBLC} = \frac{\bar{d}}{\bar{n}} \kappa_{IBLC} \quad (25).$$

Como a dimensão das falhas de empilhamento $\bar{n}$ é cerca de mil vezes menor do que o tamanho médio de grão $\bar{d}$ e κ_{IBLC} é da ordem de 10^3 , então $\kappa_{NBLC} \sim 10^6$. Isso mostra porque monocristais de CCTO possuem elevada permissividade relativa sem ter nenhuma barreira isolante de contorno de grão. No entanto, em amostras com tamanho de grão pequeno, o IBLC domina a resposta dielétrica e o contorno de grão se torna a região microestrutural mais importante [6].

4 METODOLOGIA

4.1 *Processamento Cerâmico*

Para o processamento cerâmico deste trabalho foram utilizados os seguintes reagentes: CaCO_3 (Sigma-Aldrich[®]), CuO (Sigma-Aldrich[®]) e TiO_2 (Riedel-de Haën[®]), todos com pureza de 99,0 %. A quantidade de cada precursor foi pesada em balança analítica conforme os cálculos estequiométricos, em adendo, do material $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ para a preparação de 30g. Para a obtenção do CCTO dopado com estanho (CCTO/Sn) foi utilizado SnO_2 (Sigma-Aldrich[®]) com pureza de 99,0%. A quantidade de SnO_2 usada foi calculada para a substituição em 0,2 mol de Ti de maneira que a fórmula química do sistema seja $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{3,8}\text{Sn}_{0,2}\text{O}_{12}$. Os parâmetros utilizados nas etapas de moagem, secagem, desaglomeração, calcinação, prensagem e sinterização foram iguais para o sistema estequiométrico e dopado.

Os precursores devidamente pesados (cálculos em adendo) foram adicionados a um pote de poliacrilato com álcool isopropílico e bolas de zircônio estabilizadas com óxido de ítrio, numa quantidade que a soma das bolas, os precursores e o álcool isopropílico preenchiam de 70 a 80% do volume total do pote. Este sistema foi colocado em um moinho de bolas convencional por 24 h. Após este período foi evaporado o álcool da suspensão à temperatura ambiente em capela e seco em estufa por 2 h a 100°C. A seguir, os pós foram desaglomerados em almofariz e granulados em peneira de 325 mesh (malha de 44 μm) antes do tratamento térmico (calcinação) para a obtenção da estrutura cristalina [1].

A calcinação foi efetuada pelo aquecimento do pó homogeneizado a 900°C por 12 h com taxa de aquecimento e resfriamento iguais a 5 °C/min em mufla EDG equipamentos modelo EDGCON 3P. Após resfriar, o pó calcinado foi moído novamente em moinho de bolas convencional por 6 h e seco antes de desaglomerá-lo mais uma vez e conformá-lo a seguir.

A conformação do pó na forma de pastilhas foi efetuada por prensagem uniaxial em moldes de aço de 1,2 cm de diâmetro aplicando-se aproximadamente 280 kg por 20 s para se obter amostras com 1 mm de espessura. Em seguida, as pastilhas foram colocadas em dedeiras de látex e o ar evacuado, fechadas e imersas em uma câmara cilíndrica contendo álcool etílico destilado para prensá-las isostaticamente a 210 MPa durante 1 min.

Após a prensagem, a pastilha a verde (não sinterizada) foi acomodada em navícula de alumina com pó de sacrifício, que é o pó de mesma procedência, e coberta com um pouco deste mesmo pó a fim de evitar contaminações e difusões de cobre da amostra para a navícula. Para a sinterização das amostras foi empregado um forno tubular da EDG equipamentos com patamar de 1100 °C durante 3, 12, 24, 48 ou 72 h e taxa de aquecimento e resfriamento de 5 °C/min em atmosfera ambiente (ar estático). O sistema dopado foi sinterizado em um único tempo de 3h a 1100 °C.

4.2 Caracterização Física

A densidade relativa do sistema sinterizado foi determinada pelo método de Arquimedes. Para determinar a densidade Arquimedes foi usada a aparelhagem mostrada na Figura 19 tendo o cuidado de eliminar completamente as bolhas de ar na cestinha e na superfície das pastilhas.

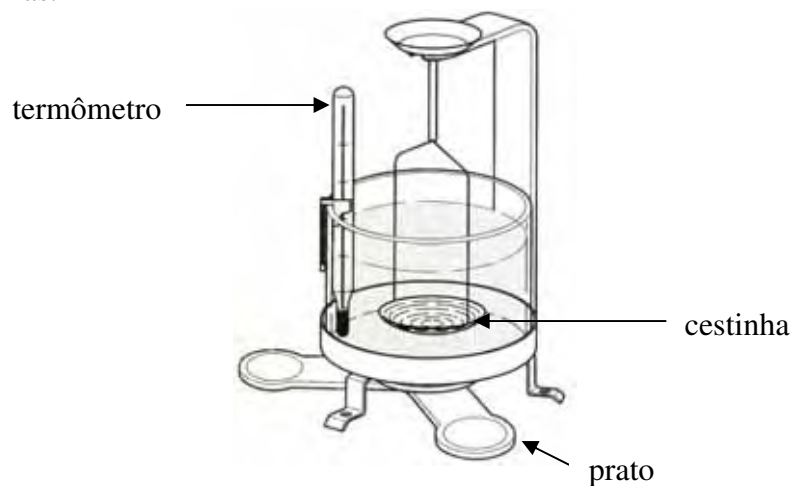


Figura 19. Ilustração do equipamento utilizado para medir a densidade dos corpos cerâmicos pelo método de Arquimedes.

A pastilha seca foi colocada no prato da balança de Metter–Toledo e anotada a massa, realizando o mesmo procedimento com a pastilha úmida (pastilha submersa por 24 h em água destilada). Esta foi, então, logo a seguir, colocada sobre a cestinha e a massa (massa submersa) medida. Calculou-se a densidade das pastilhas sinterizadas a partir da seguinte equação:

$$\rho_{\text{sinterizado}} = \frac{m_{\text{seca}}}{m_{\text{submersa}} - m_{\text{úmida}}} \rho_{\text{água}} \quad (26)$$

em que m_{seca} é a massa da pastilha, m_{submersa} é a massa da pastilha úmida submersa em água, $m_{\text{úmida}}$ é a massa da pastilha após imersão em água por 24 h, todas medidas em gramas, e $\rho_{\text{água}}$ é a densidade da água a temperatura do laboratório (g/cm^3).

4.3 Caracterização Estrutural e Morfológica

As amostras sinterizadas foram caracterizadas estruturalmente pela técnica de difração de raios-X, utilizando um difratômetro de anodo rotatório RIGAKU RINT2000 42 kV/120 mA, com objetivo de identificar as fases presentes no pó calcinado e nas amostras sinterizadas. As condições utilizadas para este tipo de análise foram: varredura de 20-80 graus com passo de 0,02. Esta técnica consiste em incidir um feixe monocromático de raios X sobre um material e detectar os feixes difratados pelos planos cristalográficos de elevada concentração atômica sob um determinado ângulo, de acordo com a lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (27)$$

sendo que n é a ordem de reflexão, d é a distância interplanar, λ é o comprimento de onda do feixe monocromático e θ é o ângulo de difração.

Como a distância interplanar depende da célula unitária, tem-se que as posições dos picos também dependem da mesma. A intensidade relativa dos picos, por sua vez, depende das posições atômicas e da densidade atômica planar. Dessa forma, um padrão de difração de um determinado composto é único. Assim, depois de obtido o registro dos planos cristalográficos, e suas respectivas intensidades, utilizou-se do programa Crystallographica Search-Match para determinar a formação da fase perovskita do $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, a qual foi indexada de acordo com a ficha 75-2188 da base de dados PDFDFWIN, e a fase cassiterita do SnO_2 , indexada de acordo com a ficha PDF 01-070-4175.

A análise morfológica foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura ZEISS DSM 940 utilizando elétrons retroespalhados na detecção para obter o tamanho médio de grão e observar possíveis fases secundárias ou precipitados presentes. Foi necessário, para esta análise, o polimento das amostras até obtenção de superfícies planas e paralelas com as lixas 1200 e 1500 e uma superfície espelhada pelo polimento com pasta de diamante com partículas de 1 μm sobre disco de PVC seguido de partículas de 0,25 μm sobre disco de feltro. A revelação do contorno de grão foi feita por meio de um ataque térmico a 1050 °C por 5 min. A

seguir, as amostras foram limpas com acetona para retirar sujeiras e depositado eletrodos de ouro por método físico.

O tamanho médio de grão foi determinado usando o método dos interceptos conforme a norma ASTM E112. O mesmo consiste em traçar retas com um comprimento definido sobre a micrografia. Os grãos atravessados pela reta têm suas dimensões medidas. É feita uma relação direta entre o comprimento do grão e seu tamanho real (pela escala da micrografia). Ao longo de cada reta, tem-se um tamanho médio de grão. Fez-se uma média entre todas as retas da mesma direção que foi somada com a média de outras direções para estimar, então, o tamanho médio de grão para cada sistema em estudo.

4.4 Caracterização Elétrica

Utilizou-se uma fonte de tensão pulsada estabilizada Keithley modelo 237 com tensão variável de 0 a 1100 V para as medidas elétricas em corrente contínua. A amostra é posicionada no porta-amostra do aparelho, aplicado tensão no modo *dc* e medida a corrente. Com os resultados foram confeccionados curvas E vs J para determinar os parâmetros não-ôhmicos α , E_r e I_f . A caracterização em corrente alternada ocorreu por meio da técnica de espectroscopia de impedância com auxílio de um analisador de impedância Anglient 4294 A LF HP utilizando frequências de 40 Hz a 110 MHz e tensão de oscilação de 0,5 V. Com os resultados de impedância e frequência foram obtidos outras funções de impedância para estudar os processos de relaxação dielétricos no CCTO.

4.5 Absorção da radiação eletromagnética na região do visível - Colorimetria

A medida de absorção da radiação eletromagnética na região do visível foi realizada com um colorímetro KONICA MINOLTA, modelo CM-2500d, com comprimento de onda no intervalo de 360 nm a 740 nm. Foi obtido o valor de reflectância R para as amostras e transformadas em β pela aproximação de Kubelka-Munk:

$$\beta = \frac{(1 - R)^2}{4R} \quad (28)$$

em que R é a reflectância difusa no comprimento de onda λ . O valor de β simboliza a razão entre os coeficientes de absorção e de espalhamento.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na primeira subseção será discutida a influência do tempo de sinterização, aplicando-se o modelo NBLC para discutir as medidas elétricas. A segunda parte estará reservada para a comparação entre o CCTO estequiométrico e dopado em que demonstrará a importância do surgimento de defeitos planares e polarônicos para explicar o comportamento elétrico, validando o modelo NBLC.

Conforme comentado, primeiramente será discutido o efeito do tempo de sinterização sobre a microestrutura, estrutura e propriedades elétricas. Os resultados apresentados adiante foram interpretados utilizando o modelo NBLC, descrito na seção PROPOSIÇÃO. Este foi comparado com os modelos IBLC e domínios para mostrar a sua viabilidade. Por fim, a interação do CCTO policristalino com a radiação UV-vis foi discutida e relacionada com o surgimento dos defeitos polarônicos.

5.1 CCTO estequiométrico

5.1.1 Análise da Densificação, Microestrutura e Morfologia

A densidade relativa das amostras sinterizadas por diferentes tempos está apresentada na Tabela 2. Observou-se que o aumento da densidade relativa é proporcional ao tempo de sinterização com a cessão do processo de densificação em 48 h. Não foi possível atingir valores superiores a 95 % por causa da existência de poros intragranulares que não podem ser removidos no processo de densificação e que estão presentes em maior quantidade nas amostras de 48 e 72 h, como podem ser observados na Figura 20. Os poros intragranulares em cerâmicas normalmente são esféricos, sendo esta forma a mais estável. Este fato foi observado nas amostras sinterizadas por 3 h, 12 h e 24h que, no entanto, apresentaram-se alongados para as amostras com maior tempo de sinterização. Esta observação é plausível de duas explicações: a coalescência de poros intragranulares ou a deformação destes pela formação de discordâncias no cristal.

Como as cerâmicas obtidas não são bastante densas (sendo considerada densa quando a densidade é próxima a 99% da densidade teórica), os poros poderiam influenciar nas propriedades elétricas do material. Se for utilizada lei logarítmica de Lichtenecker (ver equação 6) para calcular a contribuição de poros para a constante dielétrica, nota-se que esta

pouco influenciará no valor absoluto desta constante, pois a constante dielétrica do ar é muito baixa ($\kappa \approx 1$) em comparação a constante dielétrica do CCTO.

Tabela 2. Densidade relativa das amostras sinterizadas em diferentes tempos de sinterização.

Tempo de sinterização	Densidade relativa (%)
3 h	90
12 h	93
24 h	94
48 h	95
72 h	95

A análise microestrutural e morfológica foi realizada por meio da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Por esta técnica foi obtido o tamanho médio de grão e realizada a averiguação de segregados ou precipitados que não poderiam ser detectados por DRX devido à pequena quantidade, estando fora do limite de detecção da técnica. A seguir é apresentada às micrografias obtidas em diferentes tempos de sinterização na Figura 20.

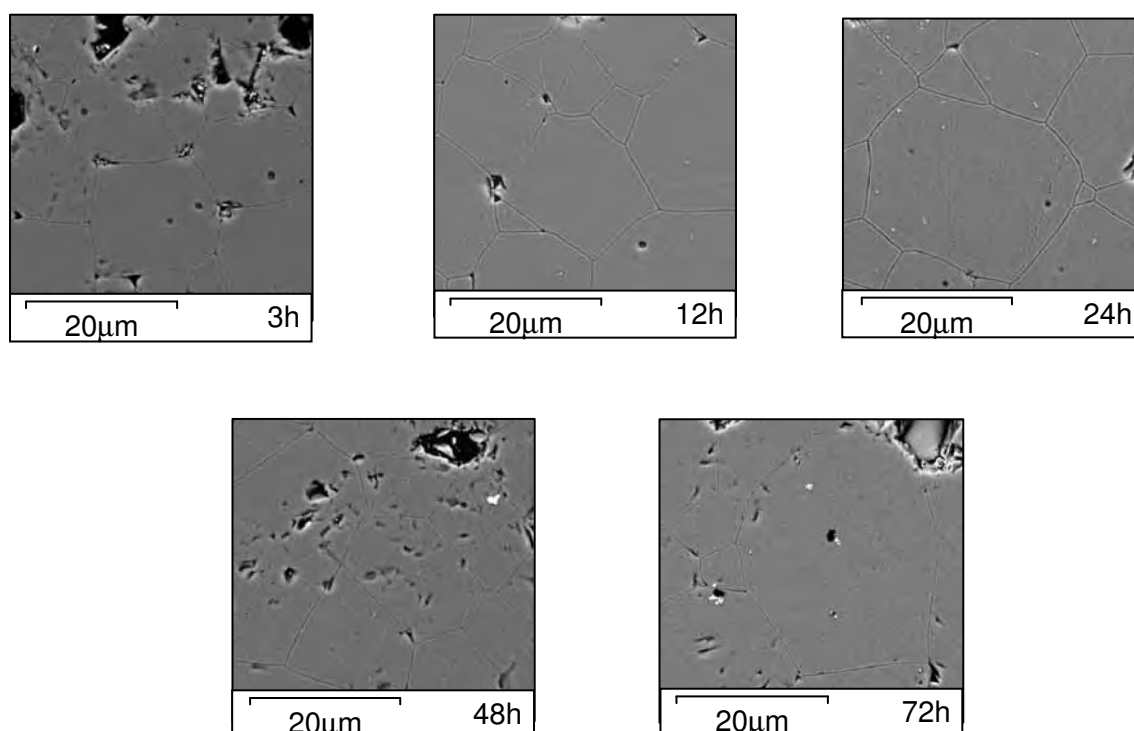


Figura 20. Micrografias de CCTO sinterizadas em diferentes tempos.

Pelo método dos interceptos foi obtido os valores de tamanho médio de grão $\bar{d}$ das amostras acima apresentadas que está resumida na Tabela 3. Estes valores mostraram o crescimento do diâmetro do grão com o aumento do tempo de sinterização.

Tabela 3. Tamanho médio de grão do sistema sinterizado por diferentes tempos.

Tempo de sinterização	$\bar{d} / \mu\text{m}$
3 h	14
12 h	18
24 h	22
48 h	24
72 h	27

A utilização da detecção com elétrons retroespalhados demonstrou que não houve a formação de contrastes na imagem que poderiam surgir em função do tempo de sinterização. No limite de resolução da técnica, que é de alguns micrômetros, não foram observadas fases secundárias ou precipitados, os quais poderiam influenciar nas medidas elétricas. Ramirez *et al.* [88] observaram por microscopia eletrônica de transmissão uma fase rica em cobre em regiões de ponto triplo no CCTO estequiométrico. Entretanto, aqui não foi considerado qualquer efeito causado pela presença de cobre precipitado sobre as medidas elétricas.

5.1.2 Análise Estrutural

As estruturas cristalinas do pó calcinado e das amostras sinterizadas em diferentes tempos foram analisadas por difração de raios-X. O padrão de difração do pó, apresentado na Figura 21, mostra os planos de difração correspondente à fase do tipo perovskita do $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ sem a identificação ou indicação da presença de qualquer outro tipo de fase no limite de detecção da técnica.

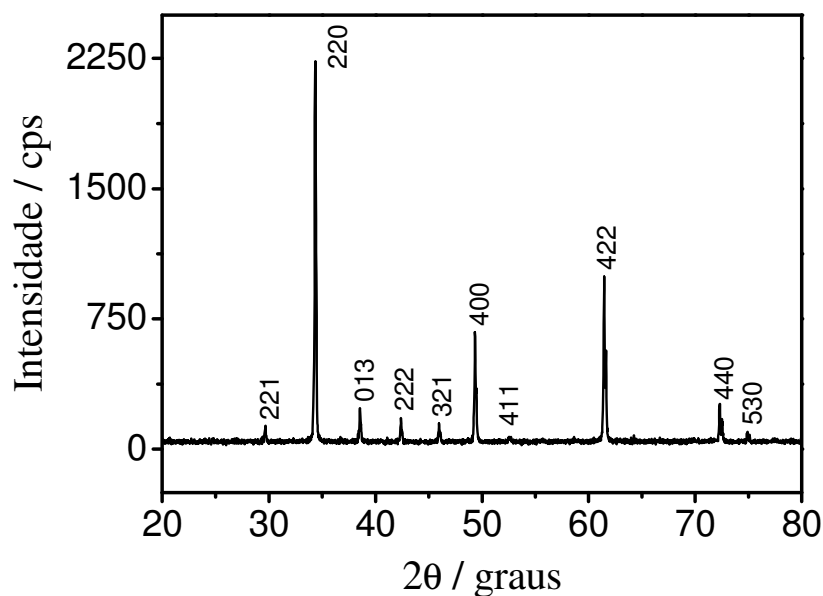


Figura 21. Padrão de raios-X do pó de CCTO calcinado.

Já os padrões de difração apresentados na Figura 22 são referentes às amostras sinterizadas. Eles mostram que não houve a formação de fases secundárias em função do tempo de sinterização, como era de se esperar após avaliar a microestrutura do material, apresentando apenas os planos de difração correspondentes à estrutura perovskita do CCTO.

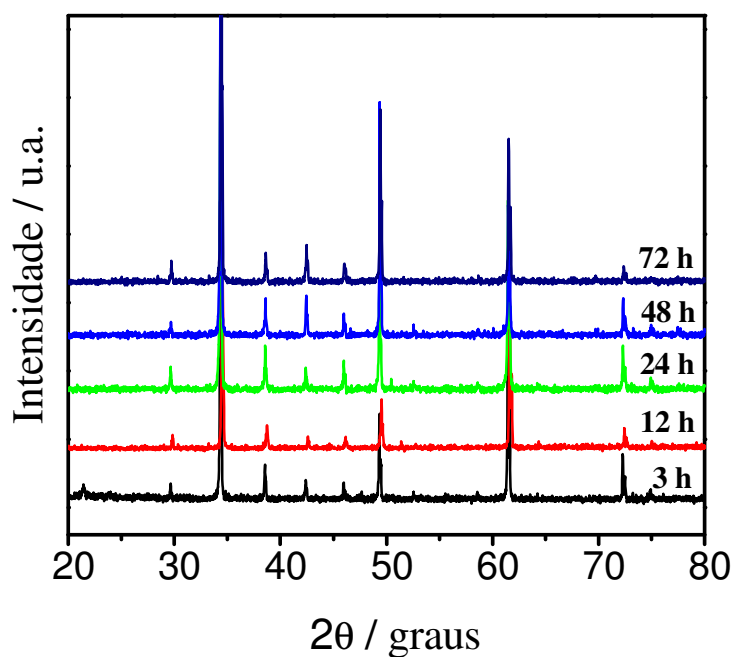


Figura 22. Padrão de raios-X das pastilhas de CCTO sinterizadas em diferentes temperaturas.

5.1.3 Caracterização Elétrica

A caracterização elétrica das amostras sinterizadas foi realizada em corrente contínua em que se estudou o comportamento não-linear entre densidade de corrente e campo elétrico, e em corrente alternada (espectros de admitância) para averiguar os fenômenos de relaxação relacionados à condução e polarização dielétrica. Em adição, o fenômeno de relaxação relacionada à alta constante dielétrica foi caracterizado pelo cálculo de sua energia de ativação.

A caracterização elétrica em corrente contínua, exibidas nas curvas E vs J da Figura 23, mostrou que, em todos os tempos de sinterização, o CCTO apresentou comportamento varistor. Observou-se que as amostras sinterizadas por 3 e 12 h apresentaram comportamento varistor mais acentuado em relação às sinterizadas por maior tempo. Todavia, mesmo apresentando melhores características varistoras, essas amostras possuíam valores de α mais baixos quando comparado aos varistores comerciais ($\alpha \sim 50$). Tanto α quanto os outros parâmetros varistores estão apresentados Tabela 4, os quais foram obtidos das curvas exibidas na Figura 23. Vale nesse momento discutir um pouco sobre os valores de α obtidos neste trabalho de mestrado com aquele obtido por Chung *et al.* [1]. α é definido como o inverso da diferença entre o campo elétrico medido em densidade de corrente igual a 10 mA.cm^{-2} e 1 mA.cm^{-2} . Chung *et al.* mediram α de maneira não usual em corrente elétrica, obtendo seu valor no intervalo de 5 mA a 100 mA ($\alpha \sim 900$). Para mostrar a diferença no valor de α quando calculado de uma maneira ou outra, Ramirez *et al.* [7] relataram um coeficiente de não linearidade igual a 65 para o composto CCTO/CTO quando obtido na região de densidade de corrente em que α foi definido. No entanto, este é aproximadamente 1500 quando medido em intervalo de corrente de 3-30 mA. Portanto, os valores aqui apresentados não são tão pequenos quanto parece.

Tabela 4. Características varistoras do CCTO em diferentes amostras e tempos de sinterização.

Sinterização	α	E_r / Vcm^{-1}	$I_f / \mu\text{A}$
3 h	12	1576	103
12 h	8	1007	115
24 h	2	24	249
48 h	3	9	180
72 h	3	12	172

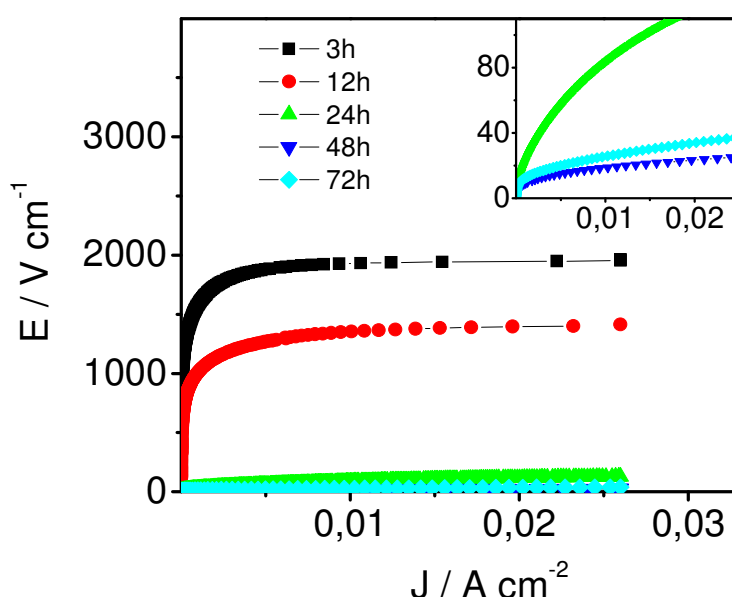


Figura 23. Comportamento varistor das amostras de CCTO em diferentes tempos de sinterização. A figura inserida é uma ampliação das curvas de 24 h, 48 h e 72 h.

A diminuição da resistência do CCTO com o tempo de sinterização, expressa pelos valores de campo elétrico de ruptura E_r , foi observada na Figura 23 e expressa na Tabela 4. Ao aumentar o tempo de sinterização de 12 h ($E_r = 1007 \text{ V cm}^{-1}$) para 24 h ($E_r = 24 \text{ V cm}^{-1}$) foi observada uma queda abrupta do valor de E_r , deixando clara a diminuição da resistência do material. A queda da resistência neste intervalo de tempo pode ser confirmada no espectro de impedância da Figura 24 em que a resistência diminuiu em duas ordens de grandeza.

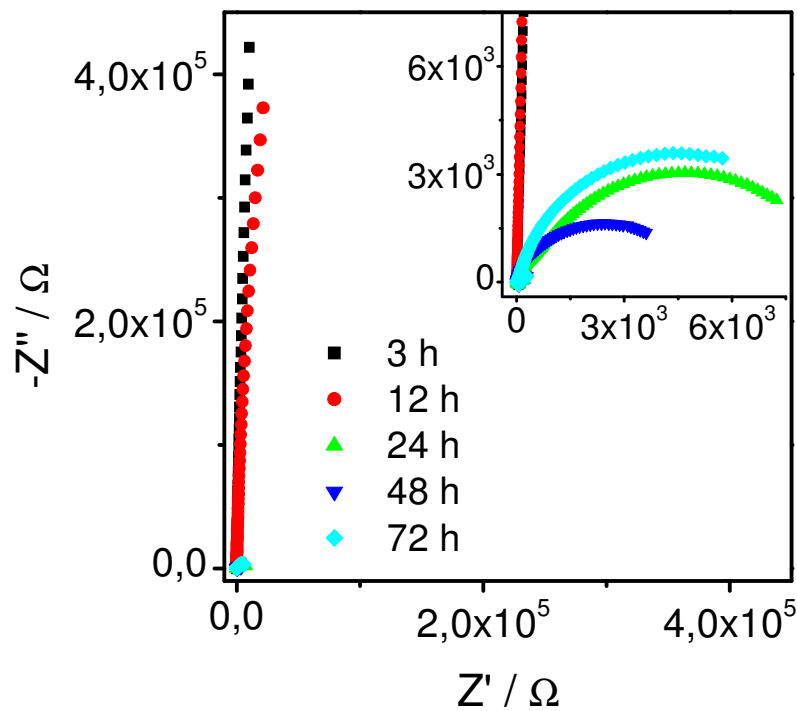


Figura 24. Espectro de impedância complexa das amostras sinterizadas por diferentes tempos.

A abordagem do campo elétrico de ruptura E_r ao invés da tensão de ruptura V_r tem como vantagem a normalização da resposta elétrica pela geometria da amostra o que permite realizar comparações diretas entre amostras sem necessidade de padronizar as suas dimensões. A diminuição de E_r com o aumento do tempo de sinterização, que ocorreu devido o crescimento do grão, pode ser descrito pelo modelo de blocos. Essa situação está exemplificada na Figura 25 em que é mostrado o valor de campo elétrico de ruptura pelo inverso do tamanho médio de grão (TMG^{-1}). Observou-se que a variação de E_r com TMG^{-1} para os sistemas de CCTO não é linear como para sistemas varistores tradicionais com modificações apenas do tamanho médio de grão. A diminuição da resistência é muito mais rápida com o aumento do tamanho médio de grão.

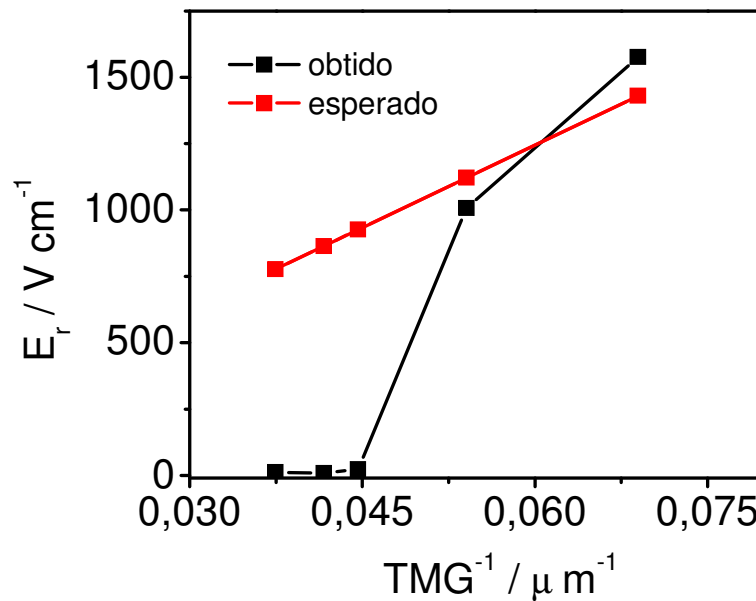


Figura 25. Comparação entre o campo elétrico obtido para o CCTO e aquele esperado para um varistor convencional com apenas modificações em seu tamanho médio de grão.

Com a alta temperatura na sinterização das amostras, o ar se expande no interior do tubo onde ocorre a sinterização o que causa a dessorção de oxigênio da amostra devido à diminuição do oxigênio na atmosfera. Marques *et al.* [68] mostraram que a falta de oxigênio pode conduzir à degradação da propriedade varistor. A realização de vácuo em tratamentos térmicos facilitaria a saída de oxigênio do contorno de grão, resultando na diminuição no valor de α e E_r e aumento de I_f . Realizando-se mais tratamentos da mesma maneira, os parâmetros varistores estabilizariam e até melhoram um pouco. Isso, explicaram os autores, pode ocorrer se estiver ocorrendo a difusão de oxigênio do grão em direção ao contorno de grão, deixando o grão mais condutivo por causa da geração de vacâncias de oxigênio no grão. Este trabalho descreveu exatamente os resultados obtidos aqui e que foram expostos na Tabela 4. Este panorama apresentado mostrou que a variação de E_r deve estar associada com a diminuição da altura da barreira de potencial causada pela dessorção de oxigênio do contorno de grão.

Como foi comentada, a formação de vacâncias de oxigênio possui um papel fundamental no entendimento da permissividade do material em estudo e a discussão anteriormente realizada mostrou que ela pode surgir no grão pelo processo de sinterização. A associação de discordâncias com defeitos polarônicos – lembrando que esses defeitos são estabilizados pela formação de vacâncias de oxigênio – permitiu supor que há uma direção no plano de defeitos capaz de conduzir eletricidade por fenômenos *hopping* de polarons. Como

as discordâncias no grão estão distribuídas de modo aleatório, a direção de condução de um grão dificilmente será igual ao de outro grão. Todavia, se a condução entre grãos adjacentes estiver na mesma direção, então se supõe que existe a possibilidade de conduzir entre grãos sem o impedimento da barreira de potencial no contorno de grão. Este quadro é parecido com a formação de caminhos de percolação em sistemas varistores, em que precipitados em pontos triplos podem deixar as barreiras de potencial não-efetivas, *i.e.*, não impedem a passagem de corrente elétrica abaixo do campo elétrico de ruptura. Portanto, pode-se pensar que os caminhos de condução que surgem de discordâncias podem aumentar o número de barreiras de potencial não-efetivas e, com isso, diminuir E_r . Assim, têm-se dois parâmetros que contribuem para que a relação $E_r - TMG^{-1}$ não seja linear: dessorção de oxigênio no contorno de grão e possíveis caminhos de percolação.

Com relação à corrente de fuga, as amostras sinterizadas por 3 e 12 h apresentaram menor valor deste parâmetro varistor em relação as amostras sinterizadas por um período de tempo superior. O aumento da corrente de fuga coincidiu com a diminuição do campo elétrico de ruptura, sendo proporcional ao coeficiente de não-linearidade e estando diretamente relacionado à barreira de potencial. O aumento da corrente de fuga reflete a existência de barreiras não-efetivas e que, portanto, confirmou o aparecimento de caminhos de percolação.

As curvas de impedância imaginária no plano de Bode, exibidas na Figura 26, mostram o impedimento ao fluxo de corrente devido à característica capacitiva (reatância capacitiva) do CCTO. Foi observado que há um aumento acentuado do valor de $-Z''$ em baixa frequência nas amostras sinterizadas por 3 h e 12 h, região que compreende a resposta do contorno de grão. Isto expõe que existe maior acúmulo de cargas na região do contorno de grão para essas amostras, o que está em concordância com o modelo IBLC. No entanto, nas amostras sinterizadas por maior tempo, houve a diminuição em duas ordens de grandeza de $-Z''$, evidenciando que a importância do contorno de grão no acúmulo de cargas diminuiu. Desta maneira, o aumento da permissividade relativa com o tempo de sinterização, o qual será apresentado mais adiante, deve estar intimamente relacionado com o grão e com os defeitos que nele existem. Nota-se, pelo que foi exposto, que o modelo NBLC pode explicar o aumento da constante dielétrica mesmo com a diminuição de cargas no contorno de grão. Contudo, a aplicação do IBLC é totalmente cabível para o CCTO com menores valores de κ . Portanto, estes modelos agem em conjunto para explicar o comportamento dielétrico deste material, como previamente comentado na seção PROPOSIÇÃO.

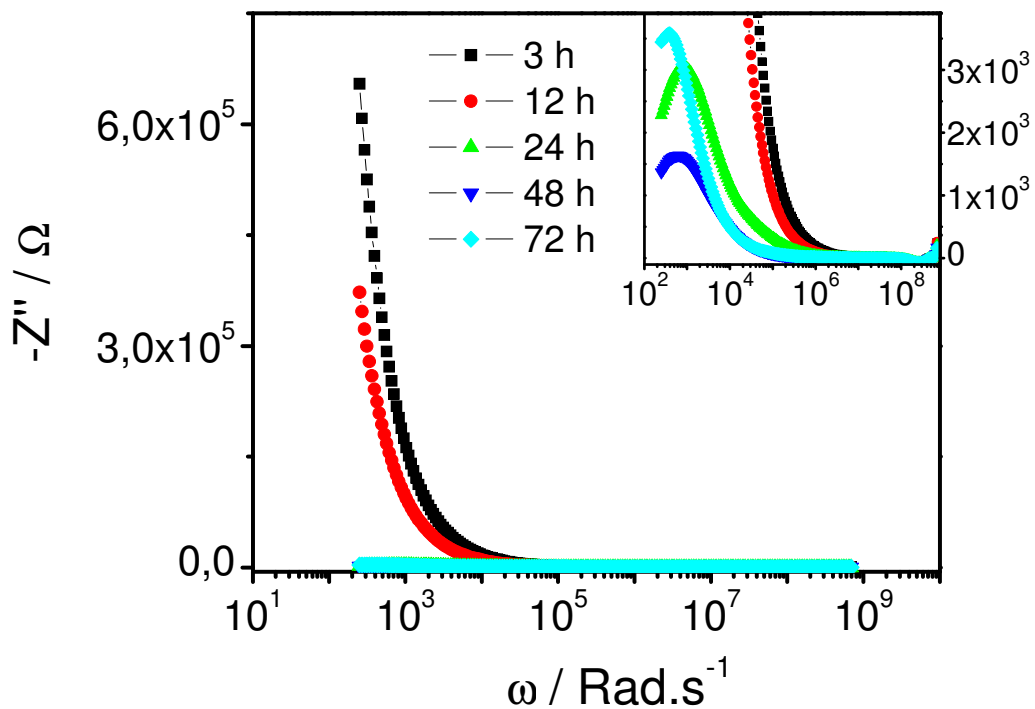


Figura 26. Espectro de impedância imaginária no plano de Bode das amostras sinterizadas por diferentes tempos. Notou-se que o acúmulo de cargas no contorno de grão diminuiu com o tempo de sinterização.

Como foi explicado, o acúmulo de cargas no contorno de grão é muito maior para as amostras sinterizadas por 3 h e 12 h, sendo plausível ao ser analisado pelo modelo IBLC. Contudo, para que houvesse maiores valores de constante dielétrica nas amostras sinterizadas por tempos mais longos, cogitou-se a contribuição imprescindível dos defeitos gerados no grão. Para verificar esta hipótese, o espectro de módulo elétrico foi analisado. Se os grãos contribuíssem de maneira insignificante para o aumento da permissividade apareceria na curva um pico, caracterizando um fenômeno que envolve baixo valor de constante dielétrica. Os espectros obtidos neste tipo de representação estão apresentados na Figura 27. Observou-se que não há pico na curva apresentada, existindo apenas um aumento no valor de M'' . Este valor na região de alta frequência foi associado ao aumento da contribuição da reatância indutiva. Por não haver picos em $\omega < 10^7 \text{ rad.s}^{-1}$, todos os fenômenos que respondem neste intervalo do espectro devem contribuir significativamente para a permissividade do CCTO. Consequentemente, tanto o grão quanto o contorno de grão são importantes para explicar o fenômeno dielétrico anômalo do CCTO.

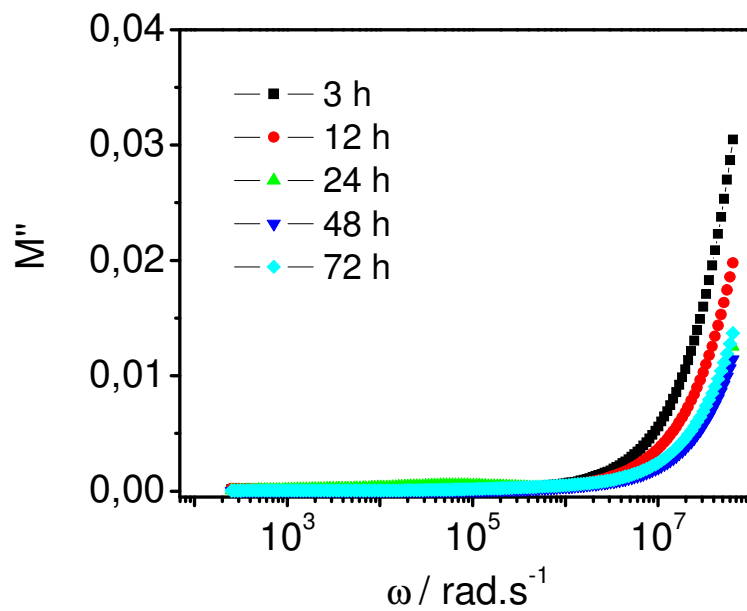


Figura 27. Espectro da parte imaginária do módulo elétrico no plano de Bode das amostras sinterizadas por diferentes tempos.

Como mencionado na proposição do modelo NBLC, as características de armazenamento de carga e condutividade são explicadas quando se considera a existência de defeitos polarônicos. Até este momento, com relação o comportamento dielétrico, foi discutido somente sobre a capacitância do CCTO, tentando encontrar indícios que comprovem o modelo aqui delineado. Todavia, para contemplar uma visão mais geral do que está ocorrendo com o material quando se varia o tempo de sinterização, a análise da condutividade se fez necessária.

As curvas da condutividade complexa no plano de Bode obtidas para o CCTO sinterizado em diferentes tempos estão apresentadas na Figura 28. Este tipo de espectro foi analisado por Li e Schwartz [77], sendo que seu trabalho demonstrou uma boa fundamentação sobre a técnica de condutividade *ac* (corrente alternada). Os autores estudaram, em cerâmicas policristalinas com grãos pequenos ou grandes, os processos de relaxação da condutividade *ac*, destacando três deles: cargas em baixa frequência relacionada a mecanismos de condução *hopping* no grão (este fenômeno será explicado mais adiante); em frequência intermediária associada à migração de cargas localizadas nos domínios, conforme a denominação estabelecida por Fang e Shiau [21]; e uma terceira migração de cargas no contorno de grão. Um resultado interessante foi o aparecimento de algumas anomalias de condutividade em frequência intermediária na amostra com grãos pequenos que se realçaram quando a

microestrutura era composta de grãos grandes. Este fato mostrou que a natureza do processo de relaxação em frequência intermediária é influenciada pela microestrutura.

Os resultados obtidos nesta dissertação mostraram a mesma tendência exibida por Li e Schwartz, com o aparecimento de três processos de relaxação. Se for analisado o processo em frequência intermediária, as amostras sinterizadas por 3 h e 12 h apresentaram comportamentos mais parecidos a de uma microestrutura constituída de grãos pequenos enquanto que as outras são parecidas com a de grãos grandes. Já em baixa frequência, observou-se que a condutividade para as cerâmicas sinterizadas por 24 h, 48 h e 72 h é superior quando comparada àquelas obtidas por menor tempo de sinterização, estando em conformidade com os resultados de impedância. Em adição, a resposta referente ao contorno de grão exibiu o aumento da condutividade nesta região microestrutural em função do tempo de sinterização. Esta observação foi relacionada com a diminuição da quantidade de cargas acumuladas no contorno de grão que, do ponto de vista da propriedade dielétrica, significa menor contribuição desta região microestrutural para o valor de permissividade. Segundo a propriedade não-ôhmica, o aumento da corrente de fuga é o responsável por isso. Até o momento, o espectro de condutividade *ac* foi o primeiro a estabelecer a existência de três processos de relaxação no CCTO. Será apresentado adiante que a natureza destes processos não está associada apenas a condução, mas também a polarização dielétrica do material.

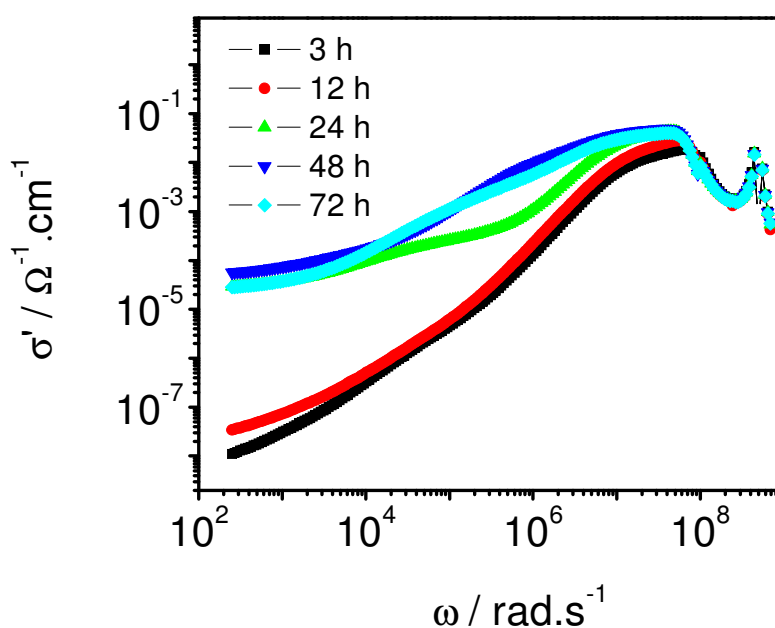


Figura 28. Condutividade em função da frequência do CCTO obtido por diferentes tempos de sinterização.

Até o momento, tem-se que tanto o contorno de grão e o grão contribuem significativamente para o aumento da permissividade com o tempo de sinterização e existem 3 processos de relaxação relacionados com a condução do CCTO. Além disso, os resultados explicitando o comportamento não-ôhmico indicaram o aumento da condução que foi discutida à luz do modelo NBLC. Entretanto, ainda não está claro como ocorre o acúmulo de carga no CCTO. Diante desta conjuntura, houve a necessidade de analisar os mecanismos de acúmulo de carga que envolve altos valores de constante dielétrica e, para isso, foi usado espectro de capacitância complexa.

O espectro de capacitância complexa no plano de Nyquist exibido na Figura 29 apresentou uma região da curva com valores negativos de capacitância o qual é típico da ocorrência de fenômenos de ressonância em dispositivos piezoelétricos, sendo também observado em sistemas cerâmicos varistores em que a espessura da amostra e a geometria do eletrodo no contato eletrodo / porta-amostra afetam a resposta destes fenômenos [89]. Em altas frequências, o efeito ressonante pode ser descrito como um circuito equivalente *RLC*, em que *R* representa a resistência em série do contorno de grão e do grão (a resistência do porta-amostra e dos contatos elétricos podem ser desconsiderados pelo baixo valor apresentado), *L* a indutância do contato porta-amostra / eletrodo pela tensão senoidal aplicada na amostra (isto provoca o surgimento de uma corrente induzida - corrente parasita - a qual gera o campo magnético de acordo com a Lei de Lenz) e *C* a soma das capacitâncias do contorno de grão e do grão.

Os espectros de capacitância complexa no plano de Nyquist mostraram além do fenômeno de ressonância na região de alta frequência (extremo esquerdo do espectro) que há três processos de relaxação, os quais foram identificados por três semicírculos em cada espectro. Nas amostras sinterizadas por 3 e 12 h não foi possível verificar com clareza estes três processos, porém estes realçaram-se e tornaram-se mais fáceis de se visualizar com o aumento do tempo de sinterização. Os semicírculos foram associados com a resposta do contorno de grão (em baixa frequência), às nanobarreiras capacitivas formadas devido às falhas de empilhamento (em frequência intermediária) e a polarização *hopping* de defeitos polarônicos na direção da falha de empilhamento (em alta frequência).

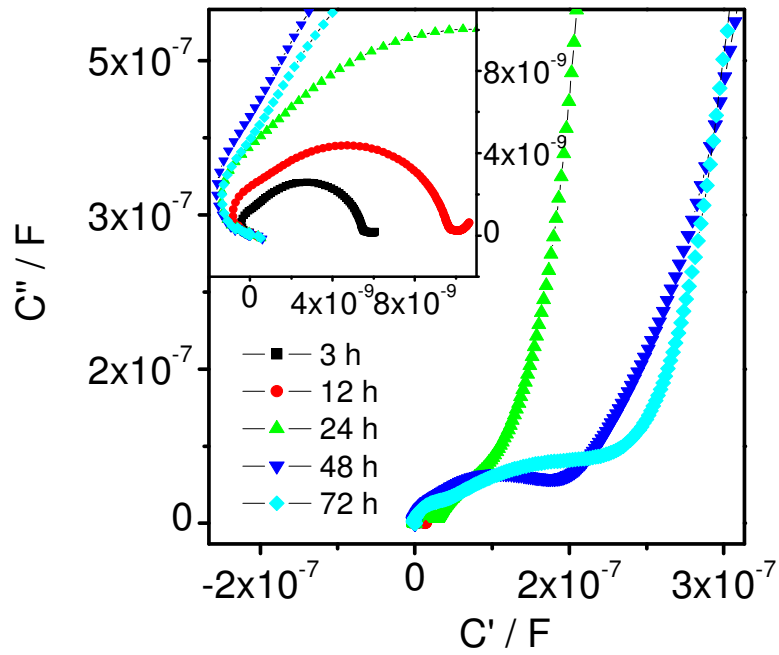


Figura 29. Espectro de capacitância complexa no plano de Nyquist das amostras sinterizadas por diferentes tempos.

A polarização hopping ocorre quando cargas localizadas (par íon-vacância ou elétron-buraco) têm possibilidade de “pularem” de uma posição reticular para outra vizinha. Na Figura 30 estão representadas as energias de cada posição do par de cargas por poços de potencial. Para um par elétron-buraco, a polarização tem relação com a probabilidade de um elétron que está em uma posição A “pular” ou tunelar para uma posição B e vice-versa. Para isso ocorrer, o elétron deve superar a barreira de potencial existente entre as duas posições descritas. Caso a probabilidade do elétron pular de A para B for menor com a aplicação de um campo elétrico, então se espera que a troca de posição de B para A seja mais fácil, pois há um deslocamento do poço de potencial para baixo (primeiro caso descrito) ou para cima (último caso). Quando o elétron vai para a posição B , a região que compreende esta posição fica com carga elétrica líquida negativa, enquanto que a posição A fica com carga líquida positiva. Há, então, uma separação r de cargas que corresponde à distância entre as posições A e B . Este quadro representa o momento dipolar hopping, o qual é similar o momento de dipolo permanente, porém eles possuem naturezas distintas. No caso do CCTO, aplicando-se o modelo NBLC, o elétron do defeito polarônico pode ser representado pelo cobre reduzido Cu'_{Cu} e o buraco seria a vacância de oxigênio do cluster $TiO_5.V_O^\bullet$. O momento de dipolo para esta configuração seria dado pela probabilidade do elétron pular a barreira de energia existente entre as posições referentes ao Cu'_{Cu} e o $TiO_5.V_O^\bullet$.

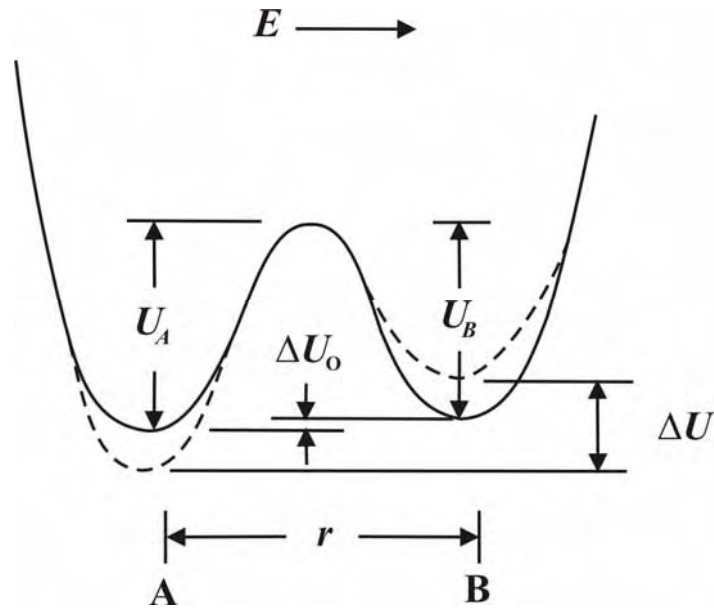


Figura 30. Ilustração da polarização hopping. A linha tracejada representa a variação do potencial com a aplicação de um campo elétrico externo. A aplicação do modelo NBLC no CCTO permite explicar a contribuição desse tipo de polarização para a elevada constante dielétrica apresentada pelo material.

Os processos de relaxação em frequência intermediária e baixa são descritos pela polarização interfacial. A polarização interfacial aparece quando espécies carregadas positivamente e negativamente se separam pela aplicação de um campo elétrico. É esse tipo de polarização que gera a capacitância do contorno de grão utilizada para a determinação dos parâmetros da barreira de potencial conforme a equação 20.

Diferentemente da representação do módulo elétrico, apresentado anteriormente, a representação de capacitância real no plano de Bode exibiu os processos de relaxação responsáveis por grandes valores de constante dielétrica. Os espectros de capacitância real das amostras sinterizadas em diferentes tempos estão apresentados na Figura 31. Os valores de permissividade relativa (ou constante dielétrica) do CCTO em cada tempo de sinterização foram obtidos em duas frequências (1 kHz e 100 kHz) a partir do valor de capacitância, sendo apresentados na Tabela 5.

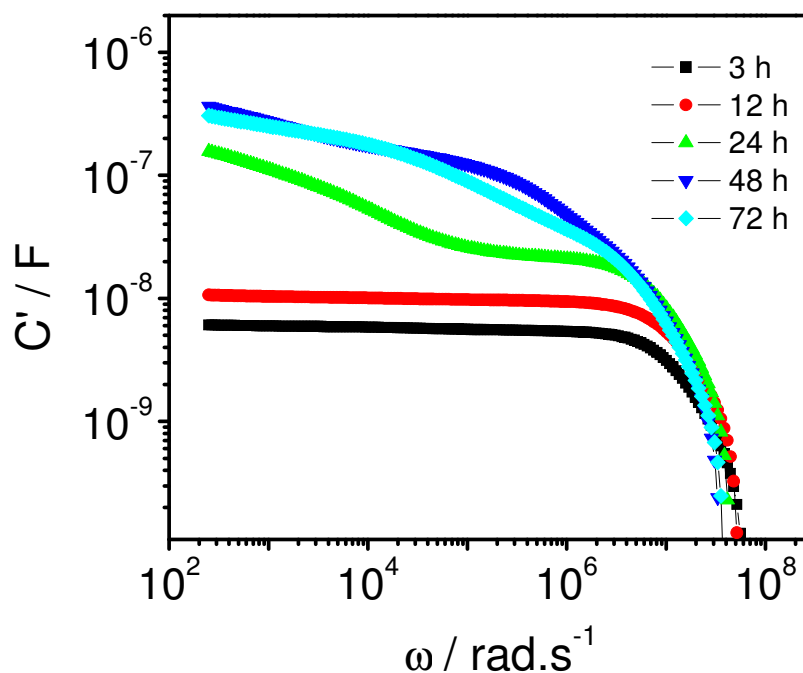


Figura 31. Espectro de capacitância complexa no plano de Bode das amostras sinterizadas por diferentes tempos.

Tabela 5. Influência do tempo de sinterização sobre a permissividade calculada a 1 kHz e 100kHz.

Tempo de sinterização	Permissividade a 1 kHz	Permissividade a 100 kHz
3 h	8850	8047
12 h	13904	12635
24 h	161386	30977
48 h	349912	87701
72 h	389015	60795

Notou-se que a constante dielétrica aumentou acentuadamente com o tempo de sinterização. Isto mostra que ela não pode ser descrita por completo pelo modelo IBLC, pois o aumento do tempo de sinterização provocou o crescimento de grão com consequente diminuição de cargas acumuladas nos contornos de grão, como apresentado anteriormente. O aumento do número de discordâncias que agem como barreiras capacitivas poderiam explicar perfeitamente o aumento de capacitância nos espectros da Figura 31 seja pelo modelo de domínios ou o NBLC. Todavia, o aumento proporcional entre condutividade e permissividade não consegue ser esclarecido pela existência de domínios e, neste caso, houve a necessidade de usar o NBLC.

Como comentado, existem três processos de relaxação relacionados ao comportamento dielétrico do CCTO. Observou-se que em todas as amostras há um salto no valor de capacitância real na região de alta frequência, o qual foi associado com a polarização hopping de defeitos polarônicos. Notou-se que é este salto de capacitância que propicia a elevada constante dielétrica no CCTO. Como é observado este salto de capacitância em todas as amostras, logo todas elas apresentam defeitos polarônicos. Se a capacitância estiver relacionada com a concentração de defeitos polarônicos, tem-se que a concentração de defeitos aumenta com o tempo de sinterização. Este fato é o que provoca o aumento da capacitância pela polarização hopping de polarons. A quantidade de polarons no CCTO será avaliada mais adiante quando forem discutidos os resultados de absorção de radiação na região do UV-visível.

Os processos de relaxação em intervalo de frequência entre 40 Hz – 10^6 Hz foram associados a dipolos interfaciais, podendo ser localizados em dois locais: na barreira de potencial localizada no contorno de grão (responde em baixa frequência) ou na barreira capacitiva com dimensão nanométrica (responde em frequência intermediária). As associações foram realizadas devido à observação das modificações dos espectros de capacitância e condutividade com o aumento do tempo de sinterização.

Uma grande variação da permissividade relativa na região de frequência intermediária foi identificada quando se aumentou o tempo de sinterização de 12 h para 24 h. O aumento da concentração de defeitos polarônicos pode ser uma consequência da elevação de falhas de empilhamento. Assim, é mais provável que qualquer variação devido à polarização interfacial esteja relacionada às falhas no empilhamento ao invés da barreira do contorno de grão, pois o número destas barreiras diminui com o crescimento do grão. Além disso, a dessorção de oxigênio do contorno de grão no decorrer da sinterização diminuiu a capacidade de separar cargas espaciais no contorno de grão, conforme discutida na Figura 26.

Para verificar a relação entre o crescimento do grão com a permissividade relativa, um gráfico destes dois parâmetros em função do tempo de sinterização foi confeccionado, o qual está apresentado na Figura 32. Notou-se que o crescimento da permissividade relativa não é exatamente proporcional ao aumento do tamanho médio de grão. Isto significa que a variação de permissividade relativa não corresponde exatamente à mudança do tamanho médio de grão (TMG). Isto demonstra que não é o tamanho de grão que está relacionado ao aumento da constante dielétrica, como é relatado em alguns trabalhos da literatura [90, 91]. No entanto,

vem sendo mostrado que são os defeitos formados no CCTO os causadores da elevada constante dielétrica, seja por polarização *hopping* [49, 77, 92] ou interfacial. O trabalho de Aygün *et al.* [20] confirmaram esta afirmação pela observação de que a constante dielétrica pode aumentar com o tempo de sinterização mesmo sem o crescimento do grão e que os parâmetros de processamento poderiam controlar esta propriedade pela modificação do equilíbrio de defeitos existentes.

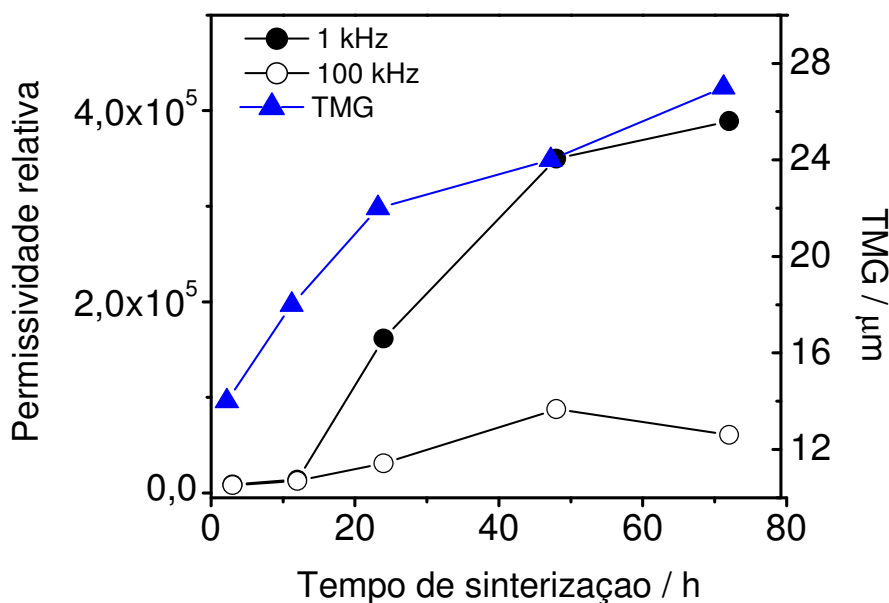


Figura 32. Aumento da permissividade relativa, em 1 kHz e 100 kHz, em função do tempo de sinterização e do TMG.

Na Figura 33 estão apresentados os espectros de capacitância imaginária no plano de Bode das amostras de CCTO estequiométrico com diferentes tempos de sinterização. Os picos indicados por uma seta nos espectros da Figura 33 evidenciaram os processos de relaxação polarônica devido à polarização *hopping*. Observou-se que o tempo de relaxação referente aos polarons tende a aumentar, conforme há o deslocamento do pico em direção a baixas frequências. Como mostrado por Zang *et al.* [25], este pico foi relacionado às cargas espaciais que poderiam ser polarons, como discutido previamente. Na região de baixa frequência (até 10^3 Hz) é notória a perda de energia a qual foi relacionada à condução polarônica, podendo ser observada nos espectros da Figura 29 pelos semicírculos incompletos localizados no extremo direito dos espectros, pois quanto maior a inclinação da curva nesta região maior é a condutância do material. As amostras sinterizadas por 3 h e 12 h apresentaram pequena perda de energia na região de baixa frequência e por isto o processo de relaxação relacionada à condução polarônica nestas amostras foram pouco notadas. O valor de C'' em baixa

frequência também pode ser relacionado com a propriedade não-ôhmica, especificamente a corrente de fuga, tal que quanto maior o valor de C'' , maior é a corrente de fuga.

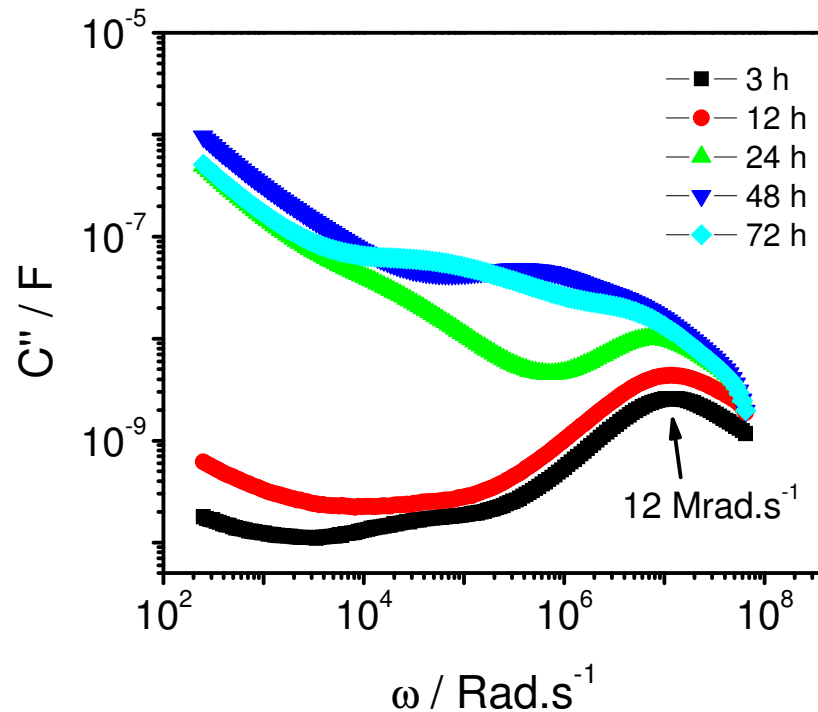


Figura 33. Espectro de capacitância complexa no plano de Bode das amostras sinterizadas por diferentes tempos.

Notou-se que foi dado grande destaque para o processo de relaxação em alta frequência. Esta região do espectro, correspondente à resposta dos fenômenos que ocorrem no grão, foi destacada por Bueno *et al.* [67] como a principal responsável pela anômala propriedade dielétrica no CCTO com contribuição de 75 – 80% do valor total de permissividade. Assim sendo, foi importante identificar qual entidade elétrica polarizável estava causando tal comportamento. Pelo cálculo da energia de ativação do processo de relaxação dielétrica em alta frequência foi possível confirmar a polarização *hopping* de polarons no grão, como suposto pelo modelo NBLC.

5.1.3.1 Medidas de impedância com temperatura: cálculo da energia de ativação

Os resultados apresentados até este momento apontaram para a existência de defeitos polarônicos no CCTO os quais foram utilizados para explicar o aumento do valor de permissividade com o tempo de sinterização e o comportamento condutor do material. Trabalhos na literatura destacaram o aparecimento de defeitos desta natureza em estruturas do

tipo peroviskita, em que Bidault *et al.* [93] relataram valores de energia de ativação de aproximadamente 70 meV, variando entre 43 e 83 meV, sem considerar a composição ou a propriedade dielétrica. Em princípio, o efeito polarônico foi condicionado apenas ao sistema estequiométrico $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, haja vista ao baixo valor de permissividade no sistema rico em cálcio quando comparado ao estequiométrico. Ao relacionar os gráficos de capacitância complexa no plano de Bode para os sistemas estequiométrico e não-estequiométrico com a permissividade foi observada a presença de um pico no espectro de capacitância imaginária na região de alta frequência que poderia representar o processo de relaxação relacionado aos defeitos polarônicos [88]. Portanto, a fim de caracterizar a relaxação e a energia de ativação destes defeitos foram realizadas medidas de impedância em função da temperatura.

As medidas de impedância foram efetuadas na amostra sinterizada por 3 horas em um intervalo de frequência de 320 kHz a 3,2 MHz para diferentes temperaturas entre 0°C a -130°C. O efeito do porta-amostra foi minimizados ao descontar os valores de impedância destes daqueles medidos para a amostra. A Figura 34 mostra o espectro de impedância do CCTO em função da temperatura. Nesta figura, observou-se um baixo valor de resistência que aumentou com a diminuição da temperatura, indicando o caráter semicondutor do grão. Notou-se também que o padrão de capacitância, dado pela reatância do sistema $-Z''$, praticamente não variou com a temperatura, indicando que a relaxação dielétrica dos polarons não está sendo afetada pela temperatura.

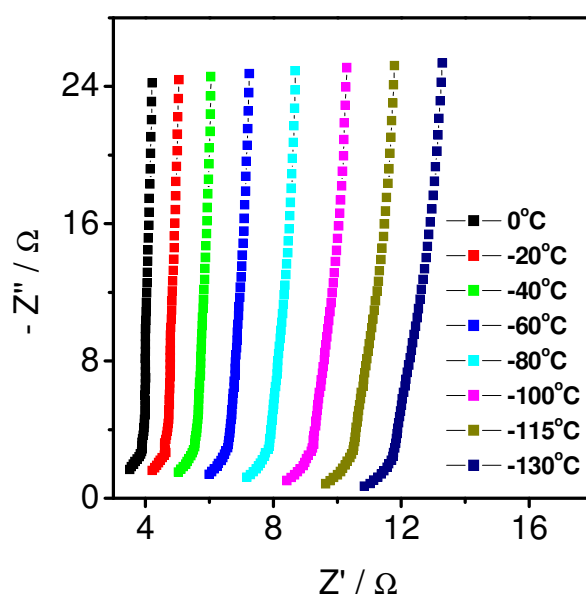


Figura 34. Aumento da resistência do CCTO com o abaixamento da temperatura de análise.

Os dados de impedância complexa foram convertidos em capacitância complexa pelas relações de imitância apresentadas anteriormente. O espectro de capacitância imaginária, apresentado na Figura 35, mostrou o deslocamento das curvas para a região de baixa frequência com a diminuição da temperatura. Como o comportamento do pico desta curva foi pouco sensível à temperatura, visto que a variação de C'' é pequena, porém perceptível, tem-se que a energia de ativação deve ser baixa.

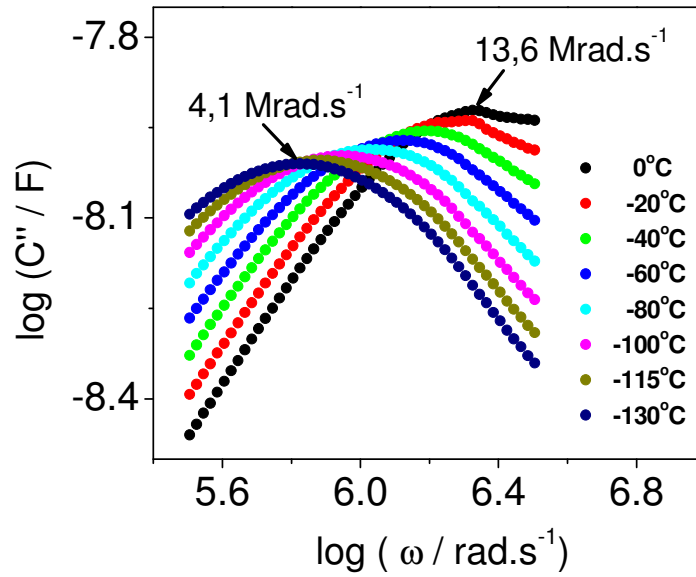


Figura 35. Curvas de capacitância imaginária no plano de Bode utilizadas no cálculo da energia de ativação do processo polarônico.

A frequência angular ω_p relacionada ao pico de cada uma das curvas expressas na Figura 35 pode ser descrita pela equação de Arrhenius:

$$\omega_p = \frac{1}{\tau_p} = \omega_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (29)$$

em que τ_p é o tempo de relaxação do pico, ω_0 é o fator pré-exponencial, E_a é a energia de ativação do processo de relaxação, k é a constante de Boltzmann e equivale a $8,62 \cdot 10^{-5} \text{ eV}$ e T é a temperatura absoluta. Aplicando-se logaritmo em ambos os lados da igualdade acima para deixá-la linear, obteve-se:

$$\ln \omega_p = \ln \omega_0 - \frac{E_a}{k} \frac{1}{T} \quad (30).$$

O coeficiente angular da curva de $\ln \omega_p$ em função de $\frac{1}{T}$, apresentada na Figura 36, forneceu o valor de E_a do processo de polarização *hopping* de polarons, sendo igual a 33 meV.

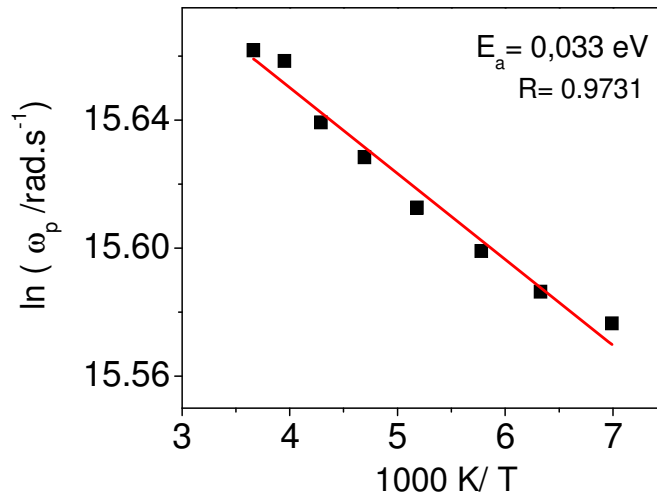


Figura 36. Cálculo da energia de ativação do processo polarônico.

Com era esperado, a energia de ativação do processo polarônico no CCTO foi bastante pequena. Este valor não diferiu dos valores encontrados para Bidault *et al.* [93] e para Ramirez *et al.* [8] os quais vislumbraram energia de ativação de 28 meV. O valor de 32 meV encontrado por Fang *et al.* [83] foi relatado a dipolos provenientes de *hopping* de cargas carregadas dentro do grão. Podem-se destacar valores de E_a com mesma grandeza em outros trabalhos [5, 17, 18, 21, 24, 91, 96-98]. Todos estes resultados apresentados na literatura corroboraram a favor da existência de polarons. Como este foi relacionado com a formação de vacâncias de oxigênio, poderia ser que este defeito seja mono $V_o^\bullet$ ou duplamente ionizado $V_o^{\bullet\bullet}$. Como o valor da energia de ativação encontrado está compreendido no intervalo do nível de energia gerado para o $V_o^\bullet$ que é de 10-70 meV [83], tem-se que a vacância é mono ionizada. Portanto, o cluster de $TiO_5V_o^\bullet$ previsto pelo NBLC pode realmente existir.

Pode-se cogitar a existência de defeitos, que não sejam polarônicos, que possam conduzir por fenômenos hopping, gerando níveis rasos de energia no *band gap* com o mesmo valor da energia de ativação aqui encontrado. No entanto, tal tipo de defeito não apresentaria a mesma polarização que o polaron, o qual contribui em grandes proporções para o aumento da constante dielétrica. Consequentemente, para se ter as características elétricas exibidas pelo

CCTO, i.e, alta constante dielétrica associada a elevada condutividade, a existência de polarons se torna imprescindível.

5.1.4 Absorção da radiação eletromagnética na região do visível

A análise da absorção da radiação eletromagnética na região do visível foi realizada nas amostras de CCTO para averiguar a existência dos defeitos polarônicos e a provável elevação do número destes defeitos com o aumento do tempo de sinterização. A identificação de polarons auxiliou na consolidação do modelo NBLC para explicar as respostas elétricas do material. Considerando que um polaron poderia agir como um centro de cor em que estes são elétrons aprisionados em uma dada localização do retículo cristalino. Por exemplo, um elétron aprisionado em uma vacância de cristal iônico fornece uma cor para o material que é característico do haleto da estrutura, sendo chamado de centro F. Dada à similaridade entre o defeito polarônico e o defeito gerador de centros de cor, tem-se que os defeitos polarônicos possam absorver a radiação visível ou UV próximo ao visível. A formação de vacâncias de oxigênio, o qual foi associado ao surgimento de polarons segundo o modelo NBLC, possui papel fundamental na explicação da propriedade fotoluminescente de materiais com estrutura perovskita como, por exemplo, o CaTiO_3 . As vacâncias de oxigênio produzem estruturas complexas, com organização estrutural de curta distância, responsáveis pela emissão fotoluminescente [99]. Notou-se, então, que é possível associar espectro de absorção da luz com as propriedades elétricas do CCTO.

A Figura 37 exibe o coeficiente de Kubelka-Munk β em função do comprimento de onda para as amostras de CCTO sinterizadas por tempos diferentes. Notou-se que o aumento do tempo de sinterização diminui o valor de β da pastilha de CCTO até a estabilização a partir de 24 h. Sabendo que β é igual à razão entre o coeficiente de absorção e espalhamento, então ficar mais fácil discutir os resultados se for considerado a absorção constante e o espalhamento variável ou vice-versa. A absorção foi relacionada com o número de defeitos enquanto que o espalhamento com a desordem da estrutura cristalina causada pela geração desse defeito. Pode-se dizer que a absorção seja praticamente a mesma para todo tempo de sinterização se a concentração de defeitos seja suficientemente pequena em relação ao número de sítios na estrutura cristalina e que o aumento da quantidade de defeitos não seja tão expressivo para o aumento da absorção, porém relevante para as propriedades elétricas. De maneira similar, o espalhamento será aproximadamente constante se a organização estrutural mudar pouco no momento em que há a formação dos defeitos polarônicos.

Se a primeira hipótese for correta, a maior absorção estaria relacionada com a amostra sinterizada por 3 h, conforme apresentou a Figura 37. Esta associação contradiz o modelo NBLC, pois a amostra com menor quantidade de defeitos estaria absorvendo mais do que aquela com maior quantidade. Assim, é mais sensato pensar que o espalhamento da radiação foi o que provocou a diminuição de β com o tempo de sinterização. O aumento de defeitos planares poderia ocasionar este efeito de espalhamento pela troca de posição entre os íons Ca^{2+} e Cu^{2+} [80] ou a ocupação do sítio Cu^{2+} por Ti^{4+} [78]. Estes resultados não permitiram uma conclusão acertada da relação entre defeitos polarônicos e permissividade, necessitando de outras análises para confirmar ou rejeitar a suposição feita. No entanto, observou-se que a relação entre β e capacitância, real ou imaginária, com o tempo de sinterização é oposta. O aumento do tempo provocou maiores valores de capacitância enquanto que β diminui.

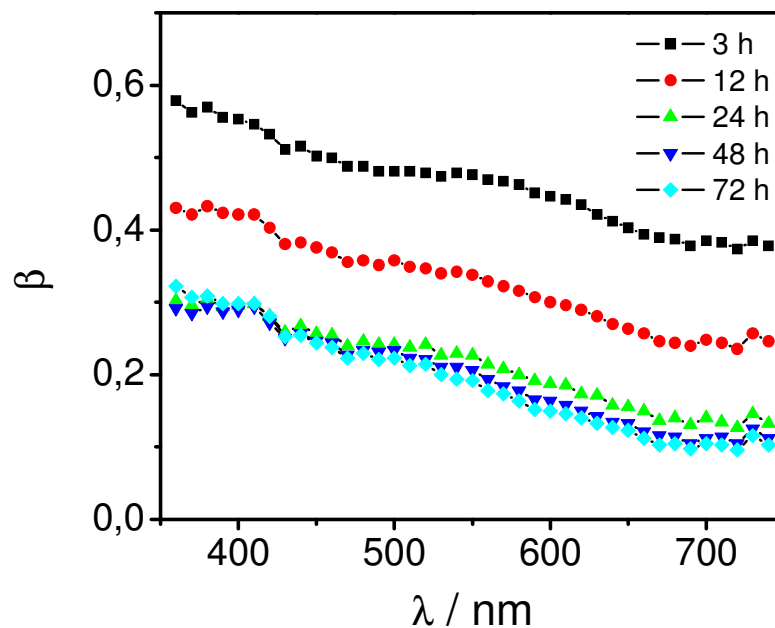


Figura 37. Perfil de absorção na região do *UV-vis* do CCTO sinterizado por diferentes tempos.

5.2 Comparação entre CCTO estequiométrico e dopado com SnO_2

Até o momento foram apresentadas algumas evidências sobre a existência de defeitos polarônicos advindos de falhas no empilhamento: 1) diminuição da resistência do material; 2) aumento da constante dielétrica; 3) espalhamento da radiação eletromagnética que compreende a região do visível. Para ter idéia da importância do modelo NBLC na descrição do comportamento elétrico do CCTO imagine este material livre de defeitos planares e defeitos polarônicos. Como consequência, este teria resistência superior e permissividade

inferior ao ser comparado com o material com defeitos. Sabe-se que é possível evitar o deslizamento dos planos ao introduzir “calços” (*pinning*) na estrutura cristalina quando é adicionado um íon com maior raio iônico. Portanto, foi mostrado que a adição de SnO₂ ao CCTO inibiu a formação dos defeitos apresentados pelo NBLC ao funcionar como inibidor do deslizamento de planos cristalográficos e corroborou a importância dos polarons na descrição de suas propriedades elétricas. Em adição, foi possível mostrar o antagonismo entre a propriedade dielétrica e não-ôhmica com a dopagem em que a primeira foi suprimida e a segunda favorecida como descrito com maiores detalhes a seguir.

O SnO₂ foi escolhido pelos requisitos de possuir raio iônico próximo, porém superior, em relação ao titânio (Ti⁴⁺ com 0,745Å e Sn⁴⁺ com 0,83Å). Além disso, é conhecido que o sistema SnO₂/TiO₂ forma solução sólida em um grande intervalo de fração molar. Isto foi avaliado pela similaridade da estrutura tetragonal, a proximidade dos raios iônicos, a mesma carga e eletronegatividade não muito distante ($\chi_{TITÂNIO} = 1,54$ e $\chi_{ESTANHO} = 1,96$, eletronegatividade segundo a escala de Pauling) [51]. Em adição, a constante dielétrica do SnO₂ é muito baixa ($\kappa < 14$) [51] o que significa que qualquer alteração da constante dielétrica se deve exclusivamente aos fenômenos e mecanismos de polarização dipolar existentes no CCTO.

Com a finalidade de facilitar a comparação entre o sistema estequiométrico e o dopado, mais especificamente aqueles sinterizados por 3 h, os resultados foram divididos em três subseções: *Análise Estrutural*; *Análise da Densificação, Microestrutura e Morfologia*; e *Caracterização Elétrica*. Desta maneira, esperou-se que as peculiaridades de um sistema e outro fossem realçados.

5.2.1 Análise Estrutural

Para averiguar a formação de qualquer fase secundária formada pela dopagem do CCTO com SnO₂ foi avaliado seu padrão de raios-X antes e após a sinterização. Na Figura 38 foi observado o padrão de raios-X para o pó calcinado, exibindo picos intensos referentes a estrutura perovskita do CCTO e um pico pequeno em intervalo de 2θ igual a 26,7 relacionado a fase cassiterita do SnO₂, pertencente ao grupo espacial P42/mnm. Isto evidenciou a presença de fase secundária com o tratamento térmico a 900 °C.

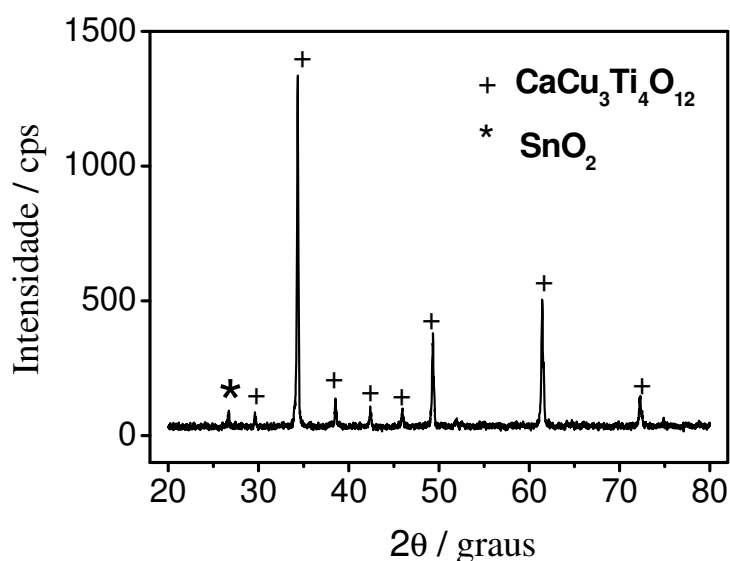


Figura 38. Padrão de raios-X do CCTO dopado com SnO_2 obtido após a calcinação. Existência de duas fases: uma perovskita do CCTO e a outra cassiterita do SnO_2 .

No entanto, ao realizar a sinterização do material, o padrão de difração do CCTO dopado, apresentado na Figura 39, exibiu picos de difração correspondentes apenas a fase perovskita do CCTO. Este fato significou a solubilização da fase cassiterita na matriz. Todavia se deve tomar cuidado com essa interpretação, pois a técnica de difração de raios-X possui um limite de detecção que não poderia identificar precipitados no material. As micrografias apresentadas mais adiante confirmaram a formação de fase sólida por não existirem precipitados nas regiões de contorno.

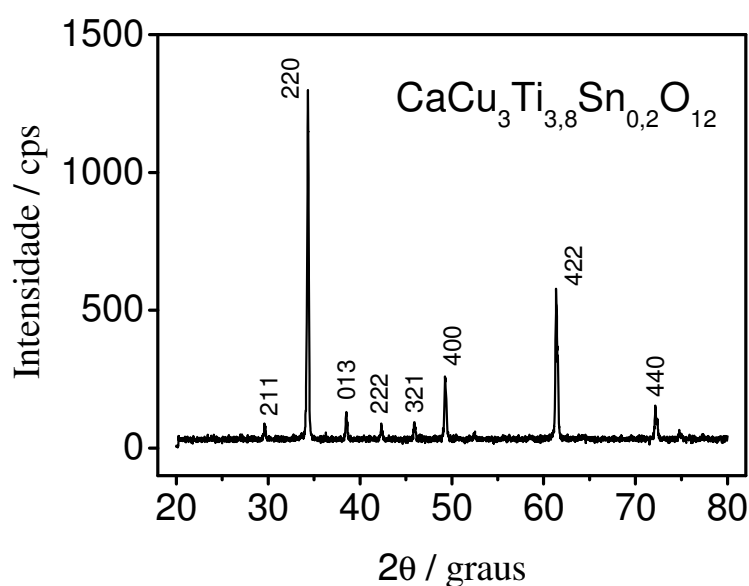


Figura 39. Padrão de raios-X do CCTO dopado com SnO_2 da amostra sinterizada por 3h. O SnO_2 forma solução sólida com o CCTO.

Neste trabalho não foi realizado o cálculo do parâmetro de rede para o material dopado, informação que seria de grande valia, pois qualquer variação deste sugere a solubilização do dopante, mais especificamente a substituição de átomos de Ti por Sn. Contudo, foi relatado na literatura que a adição de SnO_2 aumentava o parâmetro de rede do CCTO devido ao maior raio iônico do estanho [100]. Este fato indica que houve a solubilização do estanho no CCTO.

5.2.2 Análise da Densificação, Microestrutura e Morfologia

A micrografia do CCTO dopado é exibida na Figura 40. Observou-se nesta micrografia a existência de maior quantidade de poros intergranulares em relação ao sistema estequiométrico, o que significou a diminuição da densidade do material. As medidas de densidade utilizando o método de Arquimedes confirmaram a observação realizada apresentando valores menores que 90% em relação ao valor teórico. Considerando que o SnO_2 puro possui baixa densidade, poder-se-ia imaginar que os mecanismos não densificantes encontrados neste material poderiam estar presentes também no sistema CCTO/Sn.

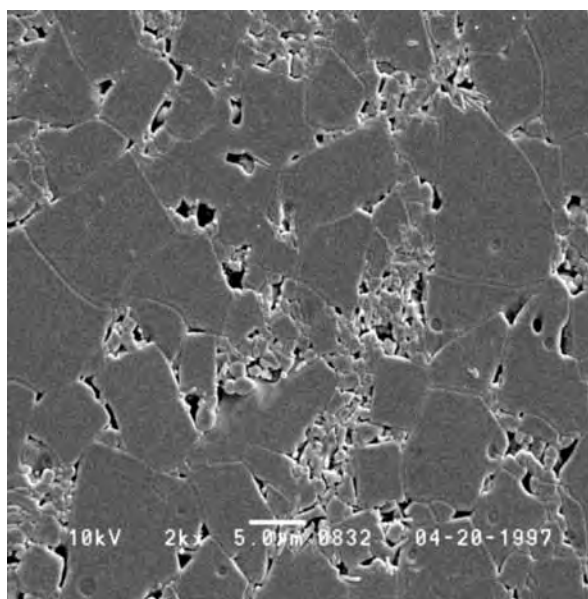


Figura 40. Microestrutura do CCTO dopado com 0,2 mol de Sn sinterizado por 3h.

Notou-se também a diminuição do tamanho médio de grão com a adição do SnO_2 no CCTO estequiométrico. Pelo método dos interceptos foi obtido o valor do tamanho médio de grão de 2 μm . A imagem foi adquirida detectando os elétrons retroespalhados e dessa forma não foram observadas diferenças no contraste. Isso significa que não existem precipitados no

material (no limite de resolução do equipamento), confirmando a afirmação realizada na seção anterior.

5.2.3 Caracterização Elétrica

A dopagem com SnO_2 teve por objetivo primário a verificação da existência de falhas de empilhamentos associada a defeitos planares de maneira que o modelo NBLC, descrito neste trabalho e já publicado na literatura, seja reforçado. As consequências desse modelo sobre as propriedades elétricas do CCTO foram apresentadas logo abaixo. A propriedade não-ôhmica foi detalhada antes de analisar a propriedade dielétrica e os processos de relaxação relacionados, como foi feito para o sistema estequiométrico. Depois disso, houveram alguns comentários sobre as propriedades elétricas em geral e a relação entre elas. Como explanado anteriormente, supõem-se que a adição de estanho inibiu a formação de falhas de empilhamento e defeitos polarônicos associados a este defeito planar. Também foi mostrado que este fato tem como consequência a melhora dos parâmetros varistores pela supressão da propriedade dielétrica no CCTO.

A avaliação da propriedade não-ôhmica do sistema dopado e sua comparação com o sistema estequiométrico foi realizada pela análise do comportamento das curvas $E - J$ apresentadas na Figura 41. A diferença mais nítida entre os sistemas está nos valores de E_r . Os valores de E_r foram apresentados na Tabela 6, bem como outros parâmetros varistores. Notou-se que a dopagem aumenta em mais de 4 vezes o campo elétrico de ruptura no CCTO. Dessa observação e daquelas exibidas quando foram discutidos os padrões de raio-X e a microestrutura, pode-se levantar as seguintes hipóteses quanto ao efeito da dopagem: 1) a inibição do crescimento do grão provocou o aumento do número de contornos de grão, resultando em um maior número de barreiras de potencial e consequente aumento do campo elétrico (ou tensão) de ruptura; 2) aumento da efetividade das barreiras de potencial por inibir a formação de caminhos de percolação que são as direções de condução no material por defeitos polarônicos; 3) variação das características físico-químicas da barreira de potencial de modo que a altura da barreira seja maior no sistema dopado em comparação ao sistema estequiométrico. Esta última hipótese não foi discutida neste trabalho, pois não foram realizados cálculos da altura barreira e este ainda não foi apresentado na literatura.

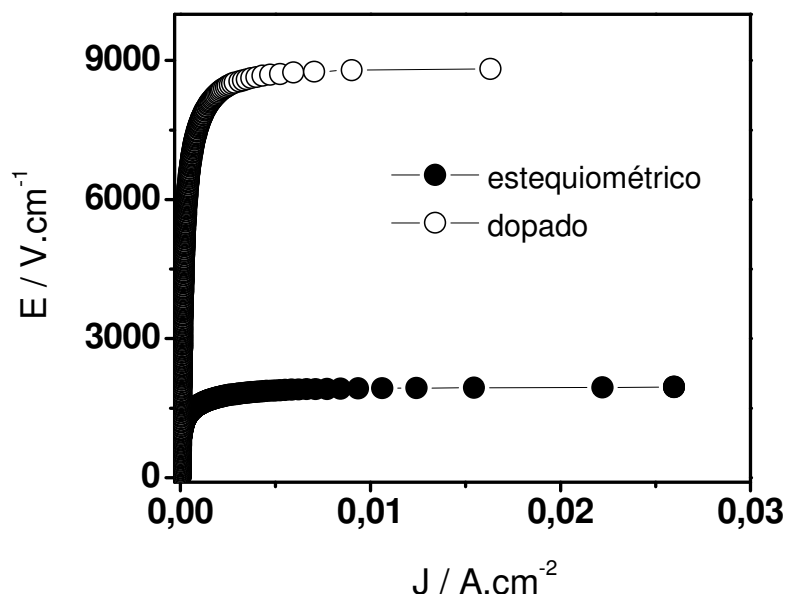


Figura 41. Comparação do comportamento E - J entre o sistema de CCTO estequiométrico e dopado sinterizados por 3 h a 1100 °C.

Tabela 6. Comparação entre as propriedades varistoras, dielétricas e microestruturais do CCTO estequiométrico e dopado.

CCTO	α	E_r / Vcm^{-1}	$I_f / \mu\text{A}$	ϵ	TMG / μm
estequiométrico	12	1576	103	8850	14
dopado	17	7650	140	90	2

A primeira hipótese foi analisada à luz do modelo de blocos, já aplicado para o CCTO estequiométrico. Este modelo prediz que a diminuição do TMG de 14 μm para 2 μm resultaria em um aumento em 7 vezes de E_r , sendo o mesmo que aproximadamente 11000 Vcm^{-1} . Este valor é muito superior àquele calculado (ver Tabela 6) e, portanto, o aumento do número de contornos (e, conseqüentemente, barreiras de potencial) não explicou por si só o valor encontrado.

Como foi observado para o sistema estequiométrico, a existência de defeitos polarônicos degradou a propriedade não-ôhmica e favoreceu a propriedade dielétrica, sendo verificada pela diminuição da resistência do grão e aumento da permissividade. Alguns trabalhos identificaram este fato [19, 92] e ainda o associaram com a maior quantidade de vacâncias de oxigênio formada. Esta associação foi fundamental, pois corroborou mais uma vez a provável existência de polarons. Esta descrição foi importante para discutir a segunda

hipótese levantada para explicar o aumento de E_r que considerou a supressão da condutividade dos defeitos polarônicos (caminhos de percolação) com a dopagem. Se estes defeitos fossem suprimidos, então a resistência do grão deveria aumentar. Assim, ao observar o espectro de impedância da figura inserida na Figura 42, tem-se que a resistência referente ao sistema dopado foi maior do que o sistema estequiométrico e, portanto, evidenciou a inibição da formação de polarons com a adição de Sn. Esta consequência da dopagem sobre a resistência do material já tinha sido previsto e foi um fato importante que poderia indicar a inibição de caminhos de percolação e, com isso, esperou-se que o número desses caminhos diminuísse. O aumento do valor de α , que significa maior efetividade das barreiras de potencial, confirmou esta hipótese. A Tabela 6 mostrou que há o aumento de α , indicando que o aumento de E_r poderia ser causada pelo aumento da efetividade das barreiras de potencial.

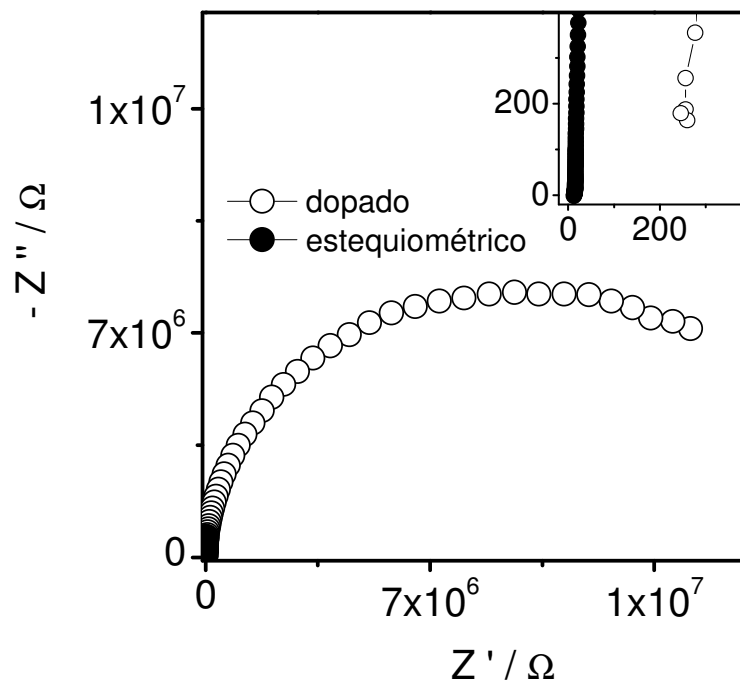


Figura 42. Espectros de impedância do CCTO estequiométrico e dopado mostrando o aumento da resistência do sistema dopado.

Como comentado, as curvas de impedância imaginária em função da frequência forneceram a reatância capacitiva do material. Para o sistema dopado e estequiométrico essas curvas foram apresentadas na Figura 43. A observação de que a dopagem fez aumentar o valor de $-Z''$ na região de baixa frequência permitiu inferir que houve maior quantidade de carga armazenada na região de contorno de grão com a inserção de Sn na estrutura do CCTO.

Isso já era esperado visto que o campo elétrico de ruptura para este sistema foi superior ao sistema estequiométrico.

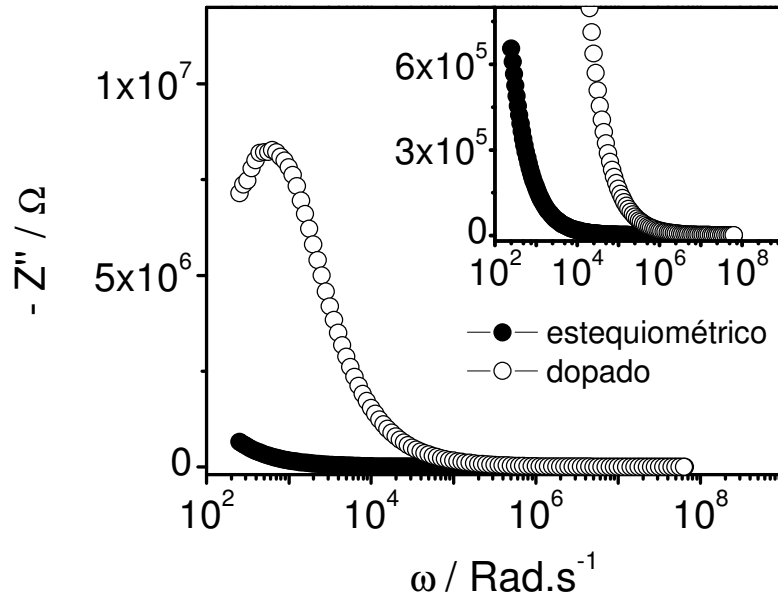


Figura 43. Espectro da parte imaginária de impedância no plano de Bode do sistema estequiométrico e dopado.

A Figura 44 exibe a condutividade *ac* dos sistemas estequiométrico e dopado. Conforme discutido anteriormente, existem três processos de relaxação de condução no sistema estequiométrico: em alta frequência a qual está relacionada a condução *hopping* de polarons; em frequência intermediária que foi associada as nanobarreiras capacitivas; e em baixa frequência a resposta do contorno de grão. Notou-se que a curva de condutividade para o sistema dopado apresentou apenas dois processos de relaxação, sendo que o processo em frequência intermediária não apareceu. Isto indicou que não há nanobarreiras quando o estanho foi adicionado e confirmou mais uma vez a hipótese do estanho evitar o surgimento das falhas de empilhamento. Desta maneira, pode-se relacionar os dois processos existentes no CCTO/Sn apenas com a condução do contorno de grão e do grão.

No trabalho de Li e Schwartz [77] foi discutido o comportamento condutivo de microestruturas compostas de grãos pequenos ou grandes. O resultados obtidos por eles mostraram que existe duas regiões condutores na microestrutura de grãos pequenos e três na de grãos grandes. Se for feita uma comparação da resposta elétrica obtida por Li e Schwartz e os sistemas aqui estudados, tem-se que o comportamento de grãos pequenos é parecido com o sistema dopado e o de grãos grandes com o sistema estequiométrico. Além disso, como a possibilidade de surgirem defeitos planares, e que estes levem a formação de polarons, é

maior em microestruturas com grãos grandes, portanto o sistema estequiométrico deve possuir maior números de defeitos do que o sistema dopado. Assim, pode-se inferir que o dopante inibiu a formação de defeitos, provavelmente pela inibição do deslizamento dos planos cristalográficos.

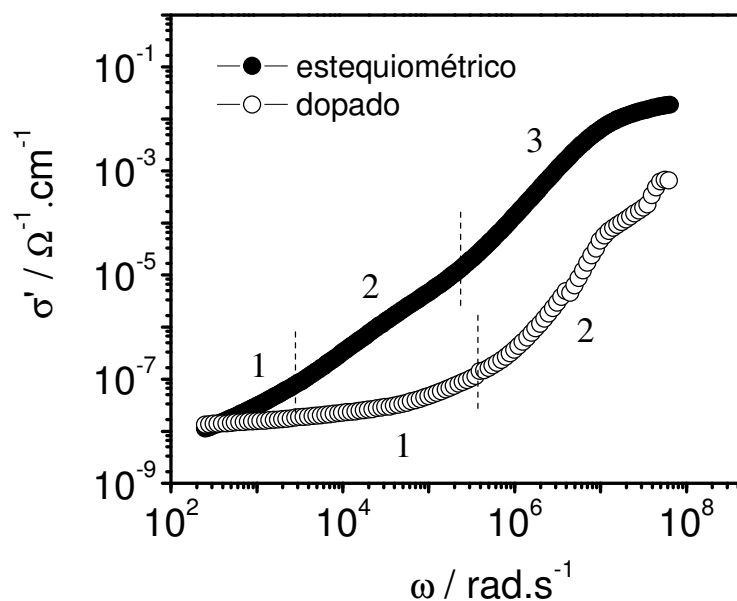


Figura 44. Espectro da parte imaginária de condutividade complexa no plano de Bode do sistema estequiométrico e dopado. Os números nas curvas identificam os processos de relaxação existentes.

Os processos de relaxação que envolvem fenômenos com baixa constante dielétrica foram avaliados segundo o espectro da parte imaginária do módulo elétrico, o qual está apresentado na Figura 45. A curva com maior valor de M'' foi relacionada com o sistema que possui menor capacitância que, neste caso, foi o sistema dopado. O pico de M'' em baixa frequência coincidiu com o pico de $-Z''$ da Figura 43 e, portanto, foi associado ao contorno de grão. O aumento de M'' em alta frequência ($\omega > 10^7 \text{ rad.s}^{-1}$) foi atribuída reatância indutiva.

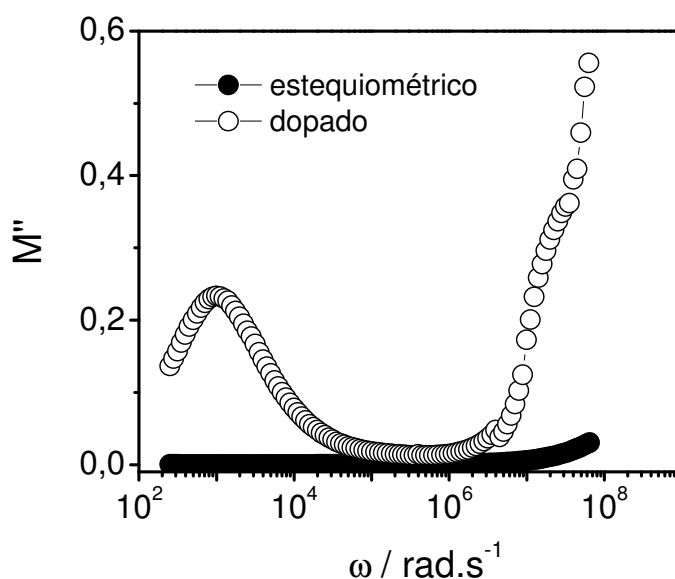


Figura 45. Espectro da parte imaginária do módulo elétrico no plano de Bode do sistema estequiométrico e dopado.

Ao analisar a relaxação dielétrica, pelo espectro de capacitância complexa da Figura 46, observou-se que o processo em alta frequência para o sistema estequiométrico foi o mais realçado enquanto que no sistema dopado o processo em baixa frequência dominou a capacitância do material. Isso indicou que o armazenamento de cargas nos sistemas estequiométrico e dopado estavam concentrados no grão e no contorno de grão, respectivamente. Em adição, foi claramente perceptível a diminuição no valor de capacitância com a inserção do estanho. Esta observação ficou mais clara quando se analisou a curva de capacitância real em função da frequência.

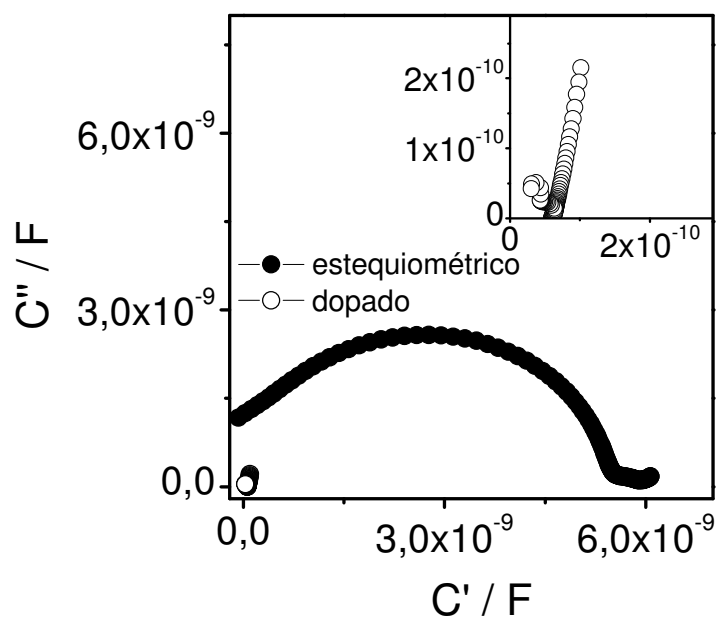


Figura 46. Espectro de capacitância complexa no plano de Nyquist do sistema estequiométrico e dopado.

A Figura 47 exibe a variação da capacitância real em função da frequência em que o valor de capacitância, o qual foi relacionado com a permissividade pela Equação 2, foi maior para o sistema estequiométrico. A principal diferença que se notou entre as curvas foi a mudança de capacitância em alta frequência. Esta observação já foi feita para a variação do tempo de sinterização e aqui o sistema estequiométrico teve um aumento de capacitância bastante acentuado nesta região de frequência, porém o sistema dopado não apresentou tal comportamento. Foi esta característica que destacou a elevada permissividade no CCTO estequiométrico e o processo de relaxação associado é aquele que confere tal comportamento. Portanto, o impedimento ou a dificuldade em formar falhas no empilhamento e defeitos polarônicos com a dopagem do CCTO diminui a capacitância do material. Na região de baixa frequência foi observado um pequeno aumento do valor de capacitância que está relacionado com o acúmulo de cargas no contorno de grão.

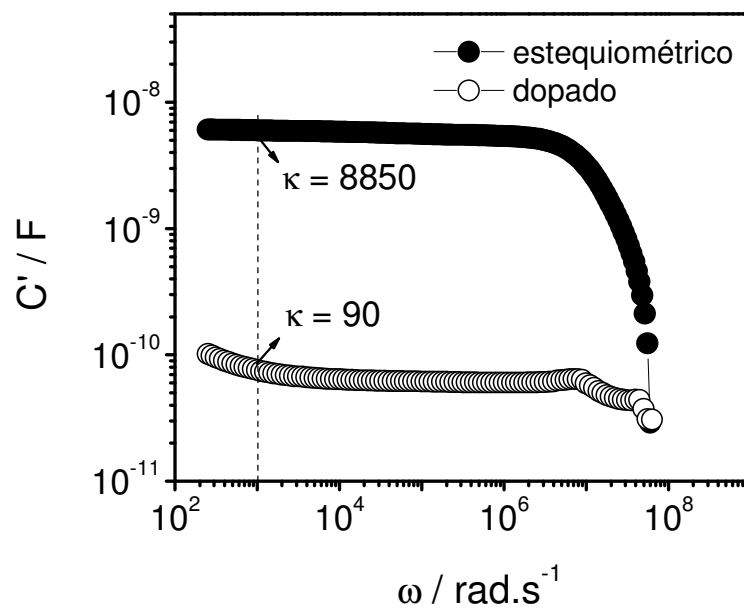


Figura 47. Comparação da capacitância real entre os sistemas dopado e estequiométrico do CCTO. Nota-se a diminuição da capacitância real C' com a dopagem.

Os gráficos apresentados na Figura 48 mostraram a diminuição da perda dielétrica com a adição do dopante. Isto foi observado nas regiões de frequência intermediária e alta. Além disso, o sistema dopado não possuiu o processo de relaxação em alta frequência, o qual foi relacionado com a polarização hopping de defeitos polarônicos. Também não foi notado um pequeno pico em $\omega \approx 10^4 \text{ rad.s}^{-1}$ associado as barreiras com dimensão nanométrica. Em baixa frequência, notou-se que há um aumento muito mais acentuado de C'' para o sistema dopado do que para o sistema estequiométrico. Esta observação confirmou o valor inferior de

I_f da amostra estequiométrica. As observações anteriormente realizadas foram apoiadas nos resultados da literatura em que mostraram a diminuição da perda dielétrica com a dopagem do CCTO com SnO_2 [41].

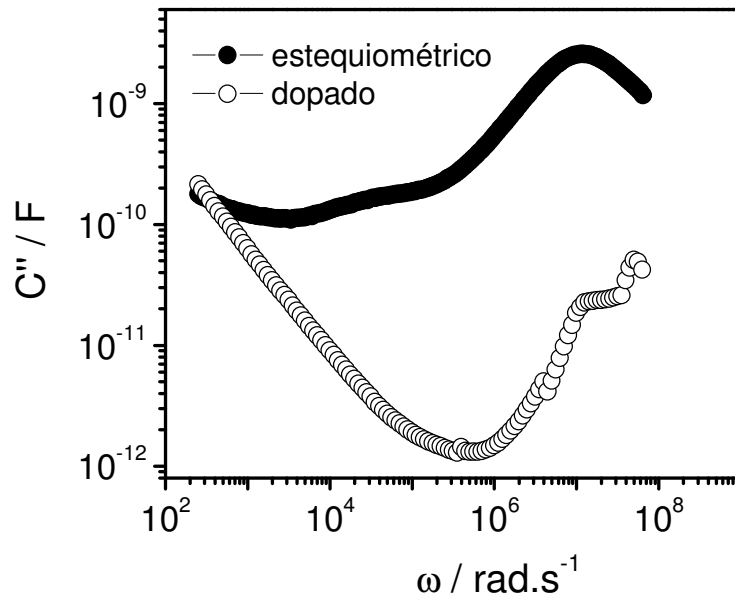


Figura 48. Curvas de capacitância imaginária para os sistemas estequiométrico e dopado do CCTO. Avaliação dos processos envolvendo perda dielétrica.

6 DISCUSSÃO GERAL DOS RESULTADOS

Como se pode observar, as propriedades dielétricas e não-ôhmicas do CCTO possuem características antagônicas com respeito ao tempo de sinterização. O aumento do tempo de sinterização elevou o valor de permissividade enquanto que os parâmetros não-ôhmicos mostraram a degradação da propriedade varistora. Sabendo que a propriedade varistora é controlada pela barreira de potencial do tipo Schottky presente no contorno de grão, a pressão parcial de oxigênio na sinterização é um parâmetro também muito importante. Da mesma maneira, a estabilização das falhas de empilhamento, origem primária da elevada constante dielétrica no CCTO e oriunda da formação de vacâncias de oxigênio, está sob função do caráter redutor da atmosfera de sinterização e, conforme o trabalho de Bueno *et al.* [67], a propriedade dielétrica é governada pelas características do grão.

Em altas temperaturas, na atmosfera de sinterização, ocorreu a diminuição da quantidade de oxigênio. Como consequência, o desequilíbrio químico favoreceu a dessorção de oxigênio do material, principalmente das regiões de contorno e de superfície, a qual aumentou com o tempo de sinterização. Desta maneira, a formação das barreiras de potencial no contorno de grão foram prejudicadas, haja vista que elas são do tipo Schottky. Como resultado, a propriedade não-ôhmica foi prejudicada. A falta de oxigênio no contorno de grão causou o desequilíbrio deste elemento no material e, assim, para compensá-lo, a difusão de oxigênio do grão em direção ao contorno poderia acontecer. Isto causa a geração de vacâncias de oxigênio no grão, fator importantíssimo para estabilizar as falhas de empilhamento e formar os defeitos polarônicos. Consequentemente, a propriedade dielétrica foi favorecida de acordo com o modelo NBLC. Este panorama explicou porque não foi possível obter boas propriedades dielétricas e não-ôhmicas concomitantemente e permitiu correlacionar essas propriedades com a microestrutura e o caráter oxidante/redutor de cada região microestrutural. A síntese desta discussão foram resumida pela ilustração apresentada na Figura 49.

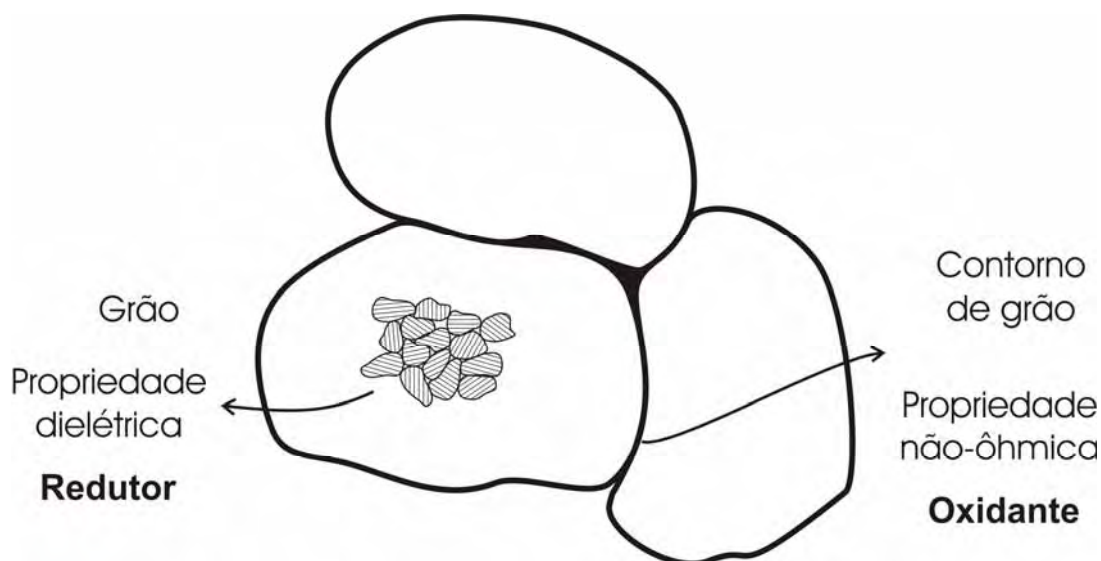


Figura 49. Caráter oxidante / redutor das propriedades dielétrica e não-ôhmica e a região microestrutural em que age cada propriedade.

Os fenômenos que provocaram o antagonismo entre as propriedades não-ôhmica e dielétrica foram explicados pelo modelo NBLC, em que as suposições de formação de falhas no empilhamento e polarons foram confirmadas pelos resultados apresentados como, por exemplo, o cálculo da energia de ativação do processo de relaxação em alta frequência. Como exibido na Figura 31, o aumento notável da capacitância para todos os tempos de sinterização foi observado em alta frequência, o que significa que polarons estavam envolvidos. Estes defeitos foram importantíssimos para descrever os mecanismos que envolviam processos altamente polarizáveis como a polarização e o hopping de polarons. No entanto, este mecanismo possuiu implicação um pouco mais além da propriedade dielétrica. Com as discussões realizadas nas Figuras 28 e 33, notou-se que o comportamento semicondutor do grão foi modificado para um comportamento mais tipicamente condutor, pois a condutividade e a perda dielétrica aumentaram. Com a modificação do caráter elétrico do grão pela existência de caminhos de condução (hopping de polarons) e do contorno de grão pela dessorção de oxigênio com o aumento do tempo de sinterização, a junção estabelecida na região de contorno foi, conseqüentemente, diferente. Como apresentado por Ramírez *et al.* [7] a natureza semicondutora da junção é crucial para estabelecer boas propriedades não-ôhmicas, na qual é interessante a elevada natureza semicondutora do tipo *p* para região do contorno de grão e do tipo *n* para o grão. O que aconteceu no CCTO quando surgem os defeitos foi simplesmente o oposto daquilo apresentado por Ramírez *et al.*, i.e., a falta de oxigênio do contorno de grão diminuiu a natureza semicondutora do tipo *p* do contorno de grão ainda que a condução por hopping poderia aumentar a natureza semicondutora do tipo *n* do grão que se

comporta mais tipicamente como semicondutor de baixa energia de ativação para o transporte eletrônico.

Outro ponto que mereceu destaque neste trabalho está relacionado ao uso do CCTO como dispositivo. Como comentado na seção INTRODUÇÃO, a busca de materiais com elevada constante dielétrica foi relacionada ao fato de que há a possibilidade de diminuir ainda mais a dimensão de componentes eletrônicos sem comprometer o desempenho. Por este motivo é que houve um grande aumento nas pesquisas voltadas para o estudo da dieletricidade do CCTO. Todavia, além de elevada constante dielétrica, é ainda requisitado baixos valores de perda dielétrica para aplicações práticas como foi relatado por Yan *et. al.* [47], o que não pode, em partes, ser oferecido pelo CCTO, conforme observado na Figura 33 e pelo que foi previsto pelo modelo NBLC. O uso deste material como dispositivo deve ser restringido a aplicações envolvendo altas frequências de oscilação para que se possa aproveitar da alta constante dielétrica com o mínimo de perda dielétrica. Quando for requisitada a sua aplicação como dispositivo varistor, a subseção *Comparação entre CCTO estequiométrico e dopado com SnO₂* demonstrou que a melhora dos parâmetros não-ôhmicos deu-se pela inibição dos defeitos planares e polarônicos que, porém, resultou na diminuição da constante dielétrica, sendo observada na Figura 47 e relatada na literatura [7, 39, 47]. Portanto, tem-se que o controle da formação de defeitos planares e polarônicos é quem direciona a aplicação do CCTO, explicando também o antagonismo entre as respostas dielétricas e não-ôhmicas com o tempo de sinterização e a correspondente microestrutura que correlaciona estas propriedades antagônicas.

7 CONCLUSÃO

Os resultados deste trabalho geraram as seguintes conclusões:

- ✓ A inadequação dos modelos da literatura para explicar o comportamento elétrico do CCTO motivou a proposição do modelo NBLC;
- ✓ Não houve formação de precipitados, como mostrou os resultados de DRX e MEV, que poderiam influenciar as características elétricas;
- ✓ O aumento do tempo de sinterização provocou a degradação da propriedade não-ôhmica, mas a dopagem teve efeito contrário;
- ✓ O aumento do tempo de sinterização gerou maiores valores de constante dielétrica;
- ✓ Foram identificados 3 processos de relaxação condutiva e dielétrica, os quais foram relacionados com os contornos de grão, as nanobarreiras capacitivas e ao hopping de polarons;
- ✓ O processo relaxação dielétrica em alta frequência foi caracterizado pela sua energia de ativação ($E_a = 33 \text{ meV}$) o que indicou a existência de polarons;
- ✓ A dopagem do CCTO validou o modelo NBLC ao impedir a formação de falhas de empilhamento e polarons, sendo verificado pelo aumento da resistência do grão e do contorno de grão além da diminuição da constante dielétrica;
- ✓ A diferença na natureza oxidante / redutor da microestrutura (grão redutor e contorno de grão oxidante) favoreceu a propriedade dielétrica em detrimento da propriedade não-ôhmica com o aumento do tempo de sinterização;
- ✓ O controle da quantidade de defeitos direciona a aplicação do dispositivo como um varistor ou um dielétrico em alta frequência de trabalho (boa constante dielétrica e baixa perda dielétrica).

REFERÊNCIAS

- 1 CHUNG, S. Y. et al. Strong nonlinear current-voltage behaviour in perovskite-derivative calcium copper titanate. **Nature Materials**, v. 3, n. 11, p. 774-778, 2004.
- 2 SUBRAMANIAN, M. A. et al. High dielectric constant in $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and $\text{ACu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$ phases. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 151, n. 2, p. 323-325, 2000.
- 3 ROTHSCILD, A.; TULLER, H. L. Gas sensors: new materials and processing approaches. **Journal of Electroceramics**, v. 17, p. 1005-1012, 2006.
- 4 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, n. 12, p. 4162-4164, 2008.
- 5 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, n. 12, p. 2153-2155, 2002.
- 6 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, n. 5, p. 05404/1-055404/9, 2009.
- 7 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. 1-3, 2006.
- 8 RAMIREZ, A. P. et al. Giant dielectric constant response in a copper-titanate. **Solid State Communications**, v. 115, n. 5, p. 217-220, 2000.
- 9 HE, L. et al. First-principles study of the structure and lattice dielectric response of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. **Physical Review B**, v. 65, n. 21 p. 4112/1-4112/11, 2002.
- 10 PRAKASH, B. S.; VARMA, K. B. R. Ferroelectriclike and pyroelectric behavior of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. **Applied Physics Letters**, v. 90, n. 8, p. 2903/1-2903/3, 2007.
- 11 YU, H. et al. Grain size dependence of relaxor behavior in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. **Applied Physics Letters**, v. 91, n. 22, p. 222911/1-222911/3, 2007.
- 12 LI, M. et al. Incipient ferroelectricity and microwave dielectric resonance properties of $\text{CaCu}_{2.85}\text{Mn}_{0.15}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. **Applied Physics Letters**, v. 91, n.13, p. 132911/1-132911/3, 2007.
- 13 LIU, Y. et al. Structurally frustrated relaxor ferroelectric behavior in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. **Physical Review B**, v. 72, n. 13, p. 134104/1-134104/4, 2005.
- 14 YANG, C-F. Improvement of the sintering and dielectric characteristics of surface barrier layer capacitors by CuO addition. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 35, n. 3, p. 1806-1813, 1996.
- 15 HOZER, L. **Semiconductor ceramics: grain boundary effects**. Warsaw: Ellis Horwood, 1994.
- 16 ADAMS, T. B. et al. Giant barrier layer capacitance effects in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. **Advanced Materials**, v. 14, n. 18, p. 1321-1323, 2002.

- 17 ADAMS, T. B. et al. Characterization of grain boundary impedances in fine- and coarse-grained $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. **Physical Review B**, v. 73, n. 9, p. 094124/1-094124/9, 2006.
- 18 LI, J. R. et al. Correlation between dielectric properties and sintering temperatures of polycrystalline $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. **Ieee Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**, v. 11, n. 3, p. 534-541, 2004.
- 19 SHAO, S. F. et al. Microstructure and electrical properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. **Journal of Applied Physics**, v. 99, n. 8, p. 084106/1-084106/11, 2006.
- 20 AYGÜN, S. et al. Effects of processing conditions on the dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. **Journal of Electroceramics**, v. 15, p. 203-208, 2005.
- 21 FANG, T-T.; SHIAU, H-K. Mechanism for developing the boundary barrier layers of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. **Journal of American Ceramic Society**, v. 87, n. 11, p. 2172-2179, 2004.
- 22 HOMES, C. C. et al. Optical response of high-dielectric-constant perovskite-related oxide. **Science**, v. 293, n. 5530, p. 673-676, 2001.
- 23 FANG, T-T.; LIU, C. P. Evidence of the internal domains for inducing the anomalously high dielectric constant of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. **Chemistry of Materials**, v. 17, p. 5167-5171, 2005.
- 24 CAO, G. et al. Grain-boundary and subgrain-boundary effects on the dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 40, p. 2899-2905, 2007.
- 25 ZANG, G. et al. Grain boundary effect on the dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 38, p. 1824-1827, 2005.
- 26 BENDER, B. A.; PAN, M. J. The effect of processing on the giant dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. **Materials Science & Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, v. 117, p. 339-347, 2005.
- 27 WANG, C. C.; ZHANG, L. W. Surface-layer effect in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. **Applied Physics Letters**, v. 88, n. 4, p. 1-3, 2006.
- 28 CHOUDHARY, R. N. P.; BHUNIA, U. Structural, dielectric and electrical properties of $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (A = Ca, Sr and Ba). **Journal of Materials Science**, v. 37, p. 5177-5182, 2002.
- 29 JHA, P. et al. Polymeric citrate precursor route to the synthesis of the high dielectric constant oxide, $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. **Materials Letters**, v. 57, p. 2443-2446, 2003.
- 30 YANG, J. et al. The electrode/sample contact effects on the dielectric properties of the $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramic. **Materials Letters**, v. 59, p. 3990-3993, 2005.
- 31 SHEN, M. et al. Oxygen-related dielectric relaxation and leakage characteristics of Pt/(Ba,Sr)/ TiO_3 /Pt thin-film capacitors. **Applied Physics Letters**, v. 80, n. 14, p. 2538-2540, 2002.
- 32 KOBAYASHI, W.; TERASAKI, I. $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ / CaTiO_3 composite dielectrics: Ba/Pb-free dielectric ceramics with high dielectric constants. **Applied Physics Letters**, v. 87, n. 3, p. 032902/1-032902/3, 2005.

- 33 SHAO, S. F. et al. Effect of Cu-stoichiometry on the dielectric and electric properties in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. **Solid State Communications**, v. 142, p. 281-286, 2007.
- 34 FANG, T-T. et al. Effects of Cu stoichiometry on the microstructures, barrier-layer structures, electrical conduction, dielectric responses, and stability of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. **Acta Materialia**, v. 54, p. 2867-2875, 2006.
- 35 CHEN, K. et al. Ti deficiency effect on the dielectric response of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. **Solid State Communications**, v. 141, p. 440-444, 2007.
- 36 LIN, Y. H. et al. High dielectric and nonlinear electrical behaviors in TiO_2 -rich $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. **Applied Physics Letters**, v. 88, n. 17, p. 172902/1-172902/3, 2006.
- 37 PRAKASH, B. S.; VARMA, K. B. R. The influence of the segregation of Cu-rich phase on the microstructural and impedance characteristics of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. **Journal of Materials Science**, v. 42, p. 7467-7477, 2007.
- 38 KWON, S. et al. Effects of cation stoichiometry on the dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 437, p. 433-436, 2008.
- 39 PATTERSON, E. A. et al. Effects of ZrO_2 additions on the dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. **Applied Physics Letters**, v. 87, n. 18, p. 182911/1-182911/3, 2005.
- 40 KWON, S. et al. The effect of Cr_2O_3 , Nb_2O_5 and ZrO_2 doping on the dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. **Materials Letters**, v. 62, n. 4-5, p. 633-636, 2008.
- 41 HUTAGALUNG, S. D. et al. The role of tin oxide addition on the properties of microwave treated $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. **Materials Chemistry and Physics**, v. 112, p. 83-87, 2008.
- 42 LI, W. et al. Dielectric response of Sr doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. **Applied Physics Letters**, v. 90, n. 11, p. 112901/1-112901/3, 2007.
- 43 PARKASH, O. et al. Barrier layers formation in tin substituted calcium copper titanate $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Sn}_x\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 1,0$). **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 75, n. 9, p. 094717/1-094717/7, 2006.
- 44 CHUNG, S. Y. et al. Site-selectivity of 3d metal cation dopants and dielectric response in calcium copper titanate. **Applied Physics Letters**, v. 88, n. 9, p. 091917/1-091917/3, 2006.
- 45 CHIODELLIA, G. et al. Electric and dielectric properties of pure and doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ perovskite materials. **Solid State Communications**, v. 132, p. 241-246, 2004.
- 46 CAI, J. et al. Dielectric and nonlinear electrical behaviors observed in Mn-doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramic. **Applied Physics Letters**, v. 91, n. 25, p. 252905/1-252905/3, 2007.
- 47 YAN, Y. et al. Decrease of dielectric loss in giant dielectric constant $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics by adding CaTiO_3 . **Materials Science and Engineering B**, v. 130, p. 146-150, 2006.
- 48 CAPSONI, D. et al. Role of doping and CuO segregation in improving the giant permittivity of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 177, n. 12, p. 4494-4500, 2004.

- 49 ZHANG, L.; TANG, Z. L. Polaron relaxation and variable-range-hopping conductivity in the giant-dielectric-constant material $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. **Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics**, v. 70, n. 17, p. 174306/1-174306/6, 2004.
- 50 YU, H. et al. Dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics modified by SrTiO_3 . **Materials Letters**, v. 62, p. 1353-1355, 2008.
- 51 LIDE, D. R. **CRC handbook of chemistry and physics**. 89th ed. Boca Raton: Cambridge University Press India 2008.
- 52 MOULSON, A. J.; HERBERT, J. M. **Electroceramics**. London: Chapman & Hall, 1990.
- 53 NING, T. et al. Large optical nonlinearity in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ thin films. **Applied Physics A: Materials Science & Processing**, v. 94, p. 567-570, 2009.
- 54 DESCHANVRES, A. R. B.; TOLLEMER, F. Substitution of cooper for a divalent metal in perovskite-type titanates. **Bulletin de la Societe Chimique de France**, v. 11, p. 4077-4078, 1967.
- 55 BOCHU, B. et al. Synthesis and characterization of series of isotype perovskite titanates of $(\text{CaCu}_3)(\text{Mn}_4)\text{O}_{12}$. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 29, n. 2, p. 291-298, 1979.
- 56 CLARKE, D. R. Varistor Ceramics. **Journal of American Ceramic Society**, v. 82, n. 3, p. 485-502, 1999.
- 57 YAN, M. F.; RHODES, W. W. Preparation and properties of TiO_2 varistors. **Applied Physics Letters**, v. 40, n. 6, p. 536-537, 1982.
- 58 PIANARO, S. A. et al. Effect of Bi_2O_3 addition on the microstructure and electrical properties of the $\text{SnO}_2\cdot\text{CoO}\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5$ varistor system. **Journal of Materials Science Letters**, v. 16, n. 8, p. 634-638, 1997.
- 59 BUENO, P. R. et al. Admittance and dielectric spectroscopy of polycrystalline semiconductors. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, p. 4313-4320, 2007.
- 60 GUPTA, T. K.; CARLSON, W. G. A grain boudary defect model for instability/stability of a ZnO varistor. **Journal of Materials Science**, v. 20, n. 10, p. 3487-3500, 1985.
- 61 LEITE, E. R. et al. A new interpretation for the degradation phenomenon of ZnO varistor. **Journal of Materials Science**, v. 27, n. 19, p. 5325-5329, 1992.
- 62 BUENO, P. R. et al. Investigation of the electrical properties of SnO_2 varistor system using impedance spectroscopy. **Journal of Applied Physics**, v. 84, n. 7, p. 3700-3705, 1998.
- 63 BUENO, P. R. et al. SnO_2 , ZnO and related polycrystalline compound semiconductors: an overview and review on the voltage-dependent resistance (non-ohmic) feature. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, p. 505-529, 2008.
- 64 CHUNG, S-Y. et al. Tunable current-voltage characteristics in polycrystalline calcium copper titanate. **Applied Physics Letters**, v. 91, n. 9, p. 091912/1-091912/3, 2007.

- 65 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.
- 66 BUENO, P. R. et al. Nature of the Schottky-type barrier of highly dense SnO_2 systems displaying nonohmic behavior. **Journal of Applied Physics**, v. 88, n. 11, p. 6545-6548, 2000.
- 67 BUENO, P. R. et al. Dielectric spectroscopy analysis of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ polycrystalline systems. **Applied Physics Letters**, v. 89, n. 19, p. 191117/1-191117/3, 2006.
- 68 MARQUES, V. P. B. et al. Evolution of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ varistor properties during heat treatment in vacuum. **Ceramics International**, v. 33, p. 1187-1190, 2007.
- 69 ORLANDI, M. O. **Caracterização de sistemas varistores a base de SnO_2** . 2002. 107 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2002.
- 70 KINGERY, W. D. **Introduction to ceramics**. New York: John Wiley & Sons, 1976.
- 71 JONSCHER, A. K. **Universal relaxation law**. London: Chelsea Dielectric Press, 1996.
- 72 BUENO, P. R. et al. Analysis of the admittance-frequency and capacitance-voltage of dense SnO_2CoO -based varistor ceramics. **Journal of Applied Physics**, v. 91, n. 9, p. 6007-6014, 2002.
- 73 ALIM, M. A. et al. Complex plane analysis of trapping phenomena in zinc oxide based varistor grain boundaries. **Journal of Applied Physics**, v. 63, n. 7, p. 2337-2345, 1988.
- 74 ALIM, M. A. Admittance-frequency response in Zinc-oxide varistor ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 72, n. 1, p. 28-32, 1989.
- 75 MUKAE, K. et al. Capacitance-vs-voltage characteristics of ZnO varistors. **Journal of Applied Physics**, v. 50, n. 6, p. 4475-4476, 1979.
- 76 BUENO, P. R. et al. Separation of dielectric and space charge polarizations in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}/\text{CaTiO}_3$ composite polycrystalline systems. **Applied Physics Letters**, v. 90, n.14, p. 142912/1-142912/3, 2007.
- 77 LI, W.; SCHWARTZ, R. W. ac conductivity relaxation processes in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics: Grain boundary and domain boundary effects. **Applied Physics Letters**, v. 89, n. 24, p. 242906/1-242906/3, 2006.
- 78 LI, J. et al. Evidence for internal resistive barriers in a crystal of the giant dielectric constant material $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. **Solid State Communications**, v. 135, p. 260-262, 2005.
- 79 FANG, T-T.; MEI, L-T. Evidence of Cu deficiency: a key point for the understanding of the mystery of the giant dielectric constant in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. **Journal of American Ceramic Society**, v. 90, n. 2, p. 638-640, 2007.
- 80 WU, L. et al. Defect structure of the high-dielectric-constant perovskite $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. **Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics**, v. 71, n. 1, p. 014118/1-014118/7, 2005.

- 81 MATOS, M.; WALMSLEY, L. Cation-oxygen interaction and oxygen stability in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and $\text{CdCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ lattices. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 18, p. 1793-1803, 2006.
- 82 GRUBBS, R. K. et al. Dielectric and magnetic properties of Fe- and Nb-doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. **Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics**, v. 72, n. 10, p. 104111/1-104111/11, 2005.
- 83 FANG, L. et al. Dielectric responses and multirelaxation behaviors of pure and doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. **Journal of Applied Physics**, v. 104, n. 6, p. 064110/1-064110/8, 2008.
- 84 WANG, C. C.; ZHANG, L. W. Oxygen-vacancy-related dielectric anomaly in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: post-sintering annealing studies. **Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics**, v. 74, n. 2, p. 024106/1-024106/4, 2006.
- 85 NI, L.; CHEN, X. M. Dielectric relaxations and formation mechanism of giant dielectric constant step in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. **Applied Physics Letters**, v. 91, n. 12, p. 122905/1-122905/3, 2007.
- 86 FERNANDEZ, J. F. et al. Proofs of the coexistence of two magnetic contributions in pure and doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ giant dielectric constant ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 92, n. 10, p. 2311-2318, 2009.
- 87 WHANGBO, M. H.; SUBRAMANIAN, M. A. Structural model of planar defects in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ exhibiting a giant dielectric constant. **Chemistry of Materials**, v. 18, n. 14, p. 3257-3260, 2006.
- 88 RAMÍREZ, M. A. et al. Evaluation of the effect of the stoichiometric ratio of Ca/Cu on the electrical and microstructural properties of the $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ polycrystalline system. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 42, n. 18, p. 185503/1-185503/8, 2009.
- 89 ALIM, M. A. High-frequency terminal resonance in ZnO- Bi_2O_3 -based varistors. **Journal Applied Physics**, v. 74, n. 9, p. 5850-5853, 1993.
- 90 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.
- 91 ZHANG, J. L. et al. Dielectric dispersion of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics at high temperatures. **Applied Physics Letters**, v. 87, n. 14, p. 142901/1-142901/3, 2005.
- 92 TSELEV, A. et al. Evidence for power-law frequency dependence of intrinsic dielectric response in the $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. **Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics**, v. 70, n. 14, p. 144101/1-144101/8, 2004.
- 93 BIDAULT, O. et al. Polaronic relaxation in perovskites. **Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics**, v. 52, n. 6, p. 4191-4197, 1995.
- 94 YEOH, C. K. et al. Effects of Cu and Ti excess on the dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ prepared using a wet chemical method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 443, p. 155-160, 2007.

- 95 LI, J. et al. Clues to the giant dielectric constant of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ in the defect structure of " $\text{SrCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ". **Chemistry of Materials**, v. 16, n.25, p. 5223-5225, 2004.
- 96 LIU, J. J. et al. Dielectric properties and Maxwell-Wagner relaxation of compounds $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($A = \text{Ca}, \text{Bi}_{2/3}, \text{Y}_{2/3}, \text{La}_{2/3}$). **Journal of Applied Physics**, v. 98, n. 9, p. 093703/1-093703/5, 2005.
- 97 KIM, I. D. et al. Direct current bias effects on grain boundary Schottky barriers in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. **Applied Physics Letters**, v. 88, n. 7, p. 072902/1-072902/3, 2006.
- 98 ADAMS, T. B. et al. Influence of processing conditions on the electrical properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. **Journal of American Ceramic Society**, v. 89, n. 10, p. 3129-3135, 2006.
- 99 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, n. 04, p. 043526/1-043526/7, 2009.
- 100 PARKASH, O. et al. Barrier layers formation in tin substituted calcium copper titanate $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Sn}_x\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 1,0$). **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 75, n. 9, p. 094717/1-094717/7, 2006.

ADENDO

- Cálculo da constante dielétrica para o composto CCTO/CTO

Utilizando-se da Equação 3 e com os parâmetros abaixo, calcula-se a constante dielétrica de uma amostra policristalina:

$$\kappa_{CCTO/CTO} = 103 \text{ (constante dielétrica do material)}$$

$$\bar{d} = 10 \text{ } \mu\text{m} \text{ (tamanho médio de grão)}$$

$$s_{cg} = 0,2 \text{ } \mu\text{m} \text{ (espessura do precipitado de CTO no contorno de grão)}$$

$$\kappa = \kappa_{CCTO/CTO} \frac{\bar{d}}{s_{cg}} = 103 \cdot \frac{10}{0,2} = 5150$$

- Cálculo para obtenção de 30 g de pó do sistema de titanato de cobre e cálcio estequiométrico (CCTO) e dopado (CCTO/Sn)

Logo abaixo é exemplificado cálculo da massa de CaCO_3 requerida para se obter 30 g de CCTO e, a seguir, a tabela que resume as massas pesadas dos precursores.

$$\begin{aligned} &1 \text{ mol de } \text{CaCO}_3 \text{ ----- } 1 \text{ mol de CCTO} \\ &100,088 \text{ g/mol ----- } 614,172 \text{ g/mol} \\ &M_{\text{CaCO}_3} \text{ ----- } 30 \text{ g de CCTO} \\ &M_{\text{CaCO}_3} = 4,889 \text{ g} \end{aligned}$$

Tabela 7. Quantidade de massa pesada de cada precursor para a obtenção de 30 g do CCTO estequiométrico ou dopado.

	Estequiométrico	Dopado
Precursor	Massa / g	
CaCO_3	4,889	4,778
TiO_2	15,604	14,490
CuO	11,656	11,393
SnO_2	-	1,344