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

ANDERSON ANDRÉ FELIX

PROPRIEDADES MULTIFUNCIONAIS DO $CaCu_3Ti_4O_{12}$: ESTUDO DOS MECANISMOS E SUAS APLICAÇÕES

ARARAQUARA
2013

ANDERSON ANDRÉ FELIX

PROPRIEDADES MULTIFUNCIONAIS DO $CaCu_3Ti_4O_{12}$: ESTUDO DOS MECANISMOS E SUAS APLICAÇÕES

Tese apresentada ao programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais (POSMAT) da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", como requisito à obtenção do título de Doutor em Ciência e Tecnologia de Materiais.

Orientador: Prof. José Arana Varela.

Araraquara

2013

FICHA CATALOGRÁFICA

Felix, Anderson André
A316p Propriedades multifuncionais do $CaCu_3Ti_4O_{12}$: estudo dos mecanismos e suas aplicações / Anderson André Felix. – Araraquara : [s.n], 2013
104 f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química
Orientador: José Arana Varela

1. Físico-química. 2. Cerâmicas. 3. Filmes finos. 4. Barreira de potencial. I. Título.

Elaboração: Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação do Instituto de Química de Araraquara

Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação

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

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE ANDERSON ANDRÉ FELIX, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIENCIAS DE BAURU.

Aos 26 dias do mês de abril do ano de 2013, às 14:00 horas, no(a) Anfiteatro da Biblioteca do Instituto de Química de Araraquara, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. JOSÉ ARANA VARELA do(a) Departamento de Físico-Química / Instituto de Química de Araraquara, Prof. Dr. MIGUEL ANGEL RAMIREZ GIL do(a) Departamento de Materiais e Tecnologia / Faculdade de Engenharia de Guaratingueta, Prof. Dr. PAULO NORONHA LISBOA FILHO do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciencias de Bauru, Prof. Dr. PAULO ROBERTO BUENO do(a) Departamento de Físico-Química / Instituto de Química de Araraquara, Prof. Dr. SIDNEI ANTONIO PIANARO do(a) Departamento de Engenharia de Materiais / Universidade Estaudal de Ponta Grossa, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da TESE DE DOUTORADO de ANDERSON ANDRÉ FELIX, intitulado "PROPRIEDADES MULTI-FUNCIONAIS DO CaCu3Ti4O12: ESTUDO DOS MECANISMOS E SUAS APLICAÇÕES". Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: aprovado. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.

Prof. Dr. JOSÉ ARANA VARELA

Prof. Dr. MIGUEL ANGEL RAMIREZ GIL

Prof. Dr. PAULO NORONHA LISBOA FILHO

Prof. Dr. PAULO ROBERTO BUENO

Prof. Dr. SIDNEI ANTONIO PIANARO

Dedico este trabalho à minha família pelo seu amor, que foi sem dúvida o suporte para realização deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a DEUS pela saúde, pelo pão e paz concedida.

Ao Prof. José Arana Varela por sua dedicação como orientador, o qual não mediu esforços para me proporcionar oportunidades de adquirir novos conhecimentos e evoluir como pessoa, e pela sua amizade.

Ao Prof. Dr. Marcelo Ornaghi Orlandi pela cooperação direta no desenvolvimento desse trabalho, o qual sempre que procurado não mediu esforços para me ajudar, e principalmente pela sua amizade.

Ao Prof. Harry L. Tuller do Massachussets Institute of Technology (MIT) pela disponibilidade em me aceitar como aluno visitante, durante realização de doutorado sanduíche, e principalmente pela contribuição pessoal e profissional gerada por esta convivência.

Aos Professores Elson Longo e Mario Cilense pelas discuções e suporte no desenvolvimento deste trabalho, e ao Prof. Máximo Siu Liu pela realização das medidas de fotoluminescência.

À secretária do LIEC Rose Portásio pela atenção, amizade e suporte administrativo.

Aos colegas e amigos do LIEC pela convivência e pelo companheirismo no decorrer do curso.

Aos companheiros de república William Campos Ribeiro, Vinícius Bezzon, Ranilson Angelo da Silva e Pedro Henrique Suman pela amizade oferecida durante os anos de convivência.

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

Aos meus avós maternos Alexandre Benedito Taliate, Maria Mazarro Garcia Taliate (*In memoriam*) e paternos Augusto Felix e Maria Aparecida Felix, juntamente com meus tios, tias, primos e primas, que sempre acreditaram em mim, e estiveram sempre a orar pelo meu sucesso.

A todos meu muito obrigado pelo apoio e incentivo.

"A ciência nunca resolve um problema sem criar pelo menos outros dez."

George Bernard Shaw

RESUMO

Neste trabalho pastilhas cerâmicas de $CaCu_3Ti_4O_{12}$ (CCTO) foram produzidas pelo método de reação por estado sólido onde estudos por difração de raios-X mostraram que as amostras policristalinas são monofásicas dependendo da pressão parcial de oxigênio. Estudos por microscopia eletrônica de varredura e fotoluminescência indicam que o processo de crescimento de grão e densificação das amostras e a formação de vacâncias de oxigênio estão diretamente relacionados a concentração de oxigênio durante o processo de sinterização. As amostras foram caracterizadas por medidas elétricas *dc* em função da temperatura, que associada a teoria de semicondutores, provaram que as barreiras de potencial no CCTO são mais influenciadas pela temperatura do que pelo campo elétrico, ou seja, são barreiras do tipo Schottky. Um modelo de barreira e os mecanismos de formação foram propostos para descrever a formação da barreira de potencial no CCTO. Medidas de corrente-tensão cíclicas mostraram que o efeito de comutação resistiva no CCTO está diretamente relacionado a efeitos de contorno de grão e efeito Joule. As propriedades de transporte elétrico em filmes finos de CCTO foram investigadas para os efeitos de comutação resistiva, retificação elétrica e aplicação em sensores de gás. Filmes monofásicos foram produzidos pelo Método dos Precursores Poliméricos (MPP) em diferentes tipos de substratos. Filmes produzidos em substratos de LNO/Si apresentam curvas de corrente-tensão simétricas, indicando contatos ôhmicos, enquanto os filmes depositados sobre substratos de Pt/Si têm um comportamento altamente assimétrico nestas curvas, o qual está relacionada com a formação de um junção metal-semicondutor na interface CCTO/Pt. Os resultados indicam que a formação deste tipo de contato reforça o efeito de comutação resistiva neste material. Testes da resposta como sensor de gás revelaram que os filmes de CCTO são sensíveis ao gás oxigênio e apresentam condutividade do tipo-n. Os resultados apresentados neste trabalho demonstram a versatilidade de filmes finos de CCTO preparado pelo método MPP e podem ser aplicados como ReRAM, sensor de gás e diodo Schottky dependendo da configuração utilizada.

Palavras-chave: $CaCu_3Ti_4O_{12}$. Cerâmicas. Filmes finos. Barreira de potencial. Modelo Schottky.

ABSTRACT

$CaCu_3Ti_4O_{12}$ (CCTO) pellets were produced by solid state reaction method and X-ray diffractograms showed that single phase polycrystalline samples were obtained. Studies by scanning electron microscopy and photoluminescence indicate that the process of growth and densification of the samples and formation of oxygen vacancies, respectively, are directly related to oxygen concentration during sinterization process. The samples were electrically characterized by dc measurements as function of temperature, which associated to semiconductor theory, showed that CCTO barriers are more influenced by temperature than by electric field, i.e., Schottky barriers. A model and the mechanism for barrier formation have been proposed to describe the CCTO potential barrier. Electric transport properties of $CaCu_3Ti_4O_{12}$ (CCTO) thin films were investigated for resistive switching, rectifying and gas sensor applications. Single phase CCTO thin films were produced by Polymeric Precursor Method (PPM) on different substrates. Cyclic current-voltage measurements showed that resistive switching effects in CCTO is directly related to the grain boundary and Joule effects. Films produced on LNO/Si substrates have symmetrical non-ohmic current-voltage characteristics, forming ohmic contact, while films deposited on Pt/Si substrates have a highly asymmetrical non-ohmic behavior which is related to a metal-semiconductor (MS) junction formed at the CCTO/Pt interface. Results confirm that CCTO has a resistive switching response which is enhanced by Schottky contacts. Sensor response tests revealed that CCTO films are sensitive to oxygen gas and exhibit n-type conductivity. These results demonstrate the versatility of CCTO thin film prepared by the PPM method for gas atmosphere or bias dependent resistance applications depending on film configuration.

Keywords: $CaCu_3Ti_4O_{12}$. Ceramic. Thin film. Grain boundary. Potential barrier. Schottky model.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Célula unitária do CCTO. 17

Figura 2 - Constante dielétrica, medida em 10 kHz, e tamanho de grão em função do tempo de sinterização. 19

Figura 3 - Micrografias de cerâmicas de CCTO obtidas por Fang et al.[36] em diferentes tempos de sinterização: (A) 3 h e (B) 20 h, e após tratamento térmico para evidenciar os domínios de grãos (b). 20

Figura 4 - Representação esquemática do modelo NBLC. 22

Figura 5 - Representação dos modelos baseados em mecanismos extrínsecos. 22

Figura 6 - (a) Microeletrodos de ouro sobre a superfície das pastilhas de CCTO e (b) as curvas de corrente-tensão entre cada um dos eletrodos. 24

Figura 7 - Curvas de densidade de corrente vs. campo elétrico para amostra sinterizada em ar e após tratamento em atmosfera de oxigênio puro. 25

Figura 8 - Histerese na curva de densidade de corrente em função do campo aplicado. 26

Figura 9 - Micrografia do filme de CCTO preparado usando-se templates de PMMA. 29

Figura 10 - Ilustração do forno tubular utilizado na sinterização das pastilhas de CCTO em diferentes pressões parciais de oxigênio. 31

Figura 11 - Diagrama de blocos ilustrando a sequência de passos utilizados pelo Método dos Precursores Poliméricos (MPP) para produção de filmes finos. 33

Figura 12 - Sistema utilizado na realização das caracterizações sensora e elétrica em função da temperatura. 41

Figura 13 - Difratograma de raios-X do pó calcinado de CCTO. 42

Figura 14 - Difratogramas das amostras sinterizadas em (a) 5 a 100 $\%pO_2$ e (b) N_2 puro e 1 $\%pO_2$. 43

Figura 15 - (a) Quantidade das fases formadas na decomposição do CCTO e (b) parâmetro de rede e densidade para as amostras monofásicas sinterizadas em diferentes pressões parciais de oxigênio. 44

Figura 16 - Fotomicrografias das amostras sinterizadas em (a) N_2 puro, (b) 5 $\%pO_2$, (c) 10 $\%pO_2$, (d) 25 $\%pO_2$, (e) 50 $\%pO_2$ e (f) 100 $\%pO_2$. 45

Figura 17 - Fotomicrografia da amostra sinterizada em N_2 puro e respectivo mapeamento de EDS para os átomos de Ca, Cu, Ti e O. 48

Figura 18 - Espectros de fotoluminescência das amostras de CCTO sinterizadas em diferentes pressões parciais de oxigênio. 50

Figura 19 - Curva de densidade de corrente (J) por campo elétrico (E) para o comportamento de um material não ôhmico ideal. 52

Figura 20 - Campo elétrico vs. densidade de corrente para as amostras sinterizadas em diferentes pressões parciais de oxigênio. 54

Figura 21 - Campo elétrico de ruptura (E_r) e corrente de fuga (I_f) em função (a) da pressão parcial de oxigênio ($\%pO_2$) e (b) do inverso do tamanho médio de grão (TMG^{-1}). 56

Figura 22 - Curvas de (a) Ln (J/T^2) vs. $E^{1/2}$ e (b) Ln (J/E) vs. $E^{1/2}$ para a amostra sinterizada em 25 $\%pO_2$ para diferentes temperaturas. 59

Figura 23 - Extrapolação para determinação da densidade de corrente de saturação (J_0) para o modelo de (a) Schottky e (b) Poole-Frenkel. 59

Figura 24 - Curvas de (a) Ln (J_0/T^2) vs. 1/T e (b) Ln (J_0/E) vs. 1/T para determinação da altura da barreira de potencial. 59

Figura 25 - (a) Simulação das curvas de J vs. E para os modelos de Schottky e Poole-Frenkel para os dados experimentais a diferentes temperaturas e (b) curvas do comportamento da largura da barreira em uma função da temperatura. 61

Figura 26 - Modelos de barreira de potencial propostos para sistemas varistores de ZnO. 62

Figura 27 - Modelo de barreira de potencial proposto para cerâmicas de CCTO. 64

Figura 28 - Curvas de corrente-tensão cíclica para a amostra de CCTO sinterizada em 25 %pO_2. 67

Figura 29 - Curvas de corrente-tensão cíclica em função do *delay*. 68

Figura 30 - Curvas de corrente-tensão cíclica em função do passo da tensão aplicada. 68

Figura 31 - Curvas de corrente-tensão cíclica para ciclos consecutivos. 69

Figura 32 - Curvas de corrente-tensão cíclica para as amostras sinterizadas em diferentes pressões parciais de oxigênio. 70

Figura 33 - Difratograma de raio-X e fotomicrografia da seção transversal (inserções) dos filmes de CCTO depositados sobre substratos de (a) LNO/Si, (b) Pt/Si e (c) Al_2O_3. 73

Figura 34 - Fotomicrografias da superfície dos filmes de CCTO preparados sobre substratos de Al_2O_3. 74

Figura 35 - Sensibilidade vs. Tempo para diferentes temperaturas. 76

Figura 36 - Sensibilidade vs. Tempo para diferentes concentrações de O_2. 77

Figura 37 - Ilustração esquemática das medidas termoelétricas. 78

Figura 38 - Curva de corrente-tensão para os filmes de LNO utilizados como eletrodo inferior. 80

Figura 39 - Curvas de corrente-tensão das configurações Au/CCTO/Pt e Au/CCTO/LNO à temperatura ambiente. 81

Figura 40 - Diagrama de bandas para um metal e um semicondutor do tipo-n (a) sem contato, (b) em contato e (c) em contato após formação da junção metal-semicondutor. 84

Figura 41 - Curva de $Ln(I_0/T^2)$ vs 1/T da interface CCTO/Pt para determinação da altura da barreira de potencial. 86

Figura 42 - Curvas de tensão-corrente simuladas em função da altura da barreira de potencial para polarização (a) reversa e (b) direta. 87

Figura 43 - Curvas de corrente-tensão cíclica para os filmes de CCTO depositados sobre *buffers* de LNO. 89

Figura 44 - Curvas de corrente-tensão cíclica dos filmes de CCTO depositados sobre os substratos de Pt/Si. 90

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades físicas e químicas da resinas precursora de CCTO. 34

Tabela 2 - Propriedades físicas e químicas da resina precursora de LNO. 35

Tabela 3 - Resumo das condições empregadas na produção dos filmes de CCTO e LNO. 37

Tabela 4 - Tamanho médio de grão (d) em função da pressão parcial de oxigênio. 46

Tabela 5 - Parâmetros das características não ôhmicas das amostras sinterizadas em diferentes pressões parciais de oxigênio. 54

Tabela 6 - Valores da altura da barreira (Φ_b) e das constantes A* e c para os modelos Schottky e Poole-Frenkel. 60

Tabela 7 - Configurações para formação de contato ôhmico ou junção retificadora. 82

SUMÁRIO

1	**INTRODUÇÃO**	**12**
2	**REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**	**15**
2.1	**Propriedade dielétrica: do surgimento aos mecanismos**	**15**
2.2	**Propriedade não ôhmica**	**23**
2.3	**Filmes finos**	**27**
3	**PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL**	**30**
3.1	**Síntese e processamento das amostras**	**30**
3.1.1	Pastilhas cerâmicas	30
3.1.2	Filmes finos cerâmicos	32
3.1.2.1	Resinas precursoras de CCTO	33
3.1.2.2	Resina precursora de LNO	34
3.1.2.3	Produção dos filmes	35
3.2	**Caracterização das amostras**	**38**
3.2.1	Caracterização estrutural e morfológica	38
3.2.2	Caracterização por espectroscopia de fotoluminescência	39
3.2.3	Caracterização elétrica	39
4	**RESULTADOS E DISCUSSÕES**	**42**
4.1	**Pastilhas cerâmicas**	**42**
4.1.1	Caracterização estrutural e morfológica	42
4.1.2	Caracterização por espectroscopia de fotoluminescência	49
4.1.3	Caracterização elétrica	51
4.1.3.1	Comportamento não ôhmico	51
4.1.3.2	Efeito de comutação resistiva	65
4.2	**Filmes finos cerâmicos**	**72**
4.2.1	Comportamento de sensor de gás	75
4.2.2	Efeito retificador	79
4.2.3.	Efeito de comutação resistiva	88
5	**CONCLUSÕES**	**92**
	REFERÊNCIAS	**95**

1 INTRODUÇÃO

Desde o início do século 20 intensas pesquisas têm sido devotadas à busca de materiais para utilização em aplicações tecnológicas. Dentre muitos materiais com potencial para aplicações em dispositivos eletrônicos, pode-se destacar os materiais dielétricos e não ôhmicos, em especial materiais varistores, aplicáveis como capacitores, sensores, dentre outras aplicações.

Materiais dielétricos são caracterizados pela polarização dos dipolos elétricos internos, em outras palavras, pela alta capacidade de armazenamento de cargas elétricas quando sujeito à ação de um campo elétrico externo.[1] A principal grandeza que caracteriza essa propriedade nos dielétricos é a permissividade relativa (ε_r), mais conhecida como constante dielétrica (κ). Esta grandeza indica que quanto maior for à constante dielétrica (κ) do material mais polarizável ele o será. Assim, altos valores de constante dielétrica são muito importantes na miniaturização de dispositivos eletrônicos, pois é o seu valor que limita a dimensão dos dispositivos eletrônicos, tais como capacitores, ou seja, é possível fabricar dispositivos cada vez menores quanto maior for a constante dielétrica do material. Este é um dos motivos pela intensa busca por materiais altamente polarizáveis que apresentam constante dielétrica (κ) maiores que 1000.

O estudo de materiais não ôhmicos, aqueles materiais que não seguem a Lei de Ohm, têm dado grande ênfase ao estudo de materiais varistores.[2] Estes estudos têm mostrado que tal propriedade nestes materiais está intimamente relacionada às características físico-químicas da região de contorno de grão, devido à formação de barreiras de potencial nessa região. Estas barreiras são formadas pela geração de defeitos devido a diferentes fatores, tais como a adição de dopantes, a variação da atmosfera de tratamento térmico, mudanças nas etapas do processamento do material, dentre outros parâmetros. A principal grandeza associada a qualidade do material não ôhmico é o coeficiente de não linearidade (α). Este parâmetro indica que quanto maior for o valor de α mais acentuado será o comportamento não ôhmico do material. Logo, tais características são interessantes para aplicação em dispositivos para a proteção de equipamentos submetidos tanto as baixas e médias tensões, aplicadas diretamente como componentes de circuitos eletroeletrônicos, quanto as altas tensões, utilizadas como parte integrante de dispositivos para-raios.

Este é um dos motivos pela intensa busca por materiais com coeficientes de não linearidade cada vez maiores.

Nos últimos anos tem sido vislumbrado a aplicação destes materiais na forma de filmes finos devido a crescente demanda por dispositivos miniaturizados para aplicação em equipamentos eletro-eletrônicos. Esta busca tem motivado a realização de pesquisas devotadas ao estudo das propriedades e de processos de obtenção de filmes finos destes materiais. Filmes finos são atrativos por possibilitar uma gama muito ampla de aplicações, tais como em capacitores, atuadores, circuitos de memória, dentre outras, uma vez que na maioria dos materiais as propriedades apresentadas na forma de *bulk* são mantidas na forma de filmes finos.[3]

Neste contexto, atualmente está sob intensa consideração para aplicações em novos dispositivos eletro-eletrônicos o Titânato de Cálcio e Cobre, de fórmula química $CaCu_3Ti_4O_{12}$ e comumente chamado na literatura de CCTO.[4] Descoberto na década de 1960,[5] este material exibe tanto características dielétricas quanto não ôhmicas bem acentuadas,[4;6] além de outras propriedades como sensor de gás,[7] fotoluminescência, [8] dentre outras. [9] Preparado sob um rigoroso controle estequiométrico e sem a presença de fases secundárias, este material apresenta altos valores de constante dielétrica, de até 10^6, e de coeficiente de não linearidade, de até 900, possibilitando aplicações em dispositivos eletro-eletrônicos de dimensões reduzidas ou mesmo a possibilidade da criação de um novo tipo de dispositivo eletrônico que possa utilizar concomitantemente ambas as propriedades deste material. No entanto, a grande dificuldade na produção do sistema CCTO está associada ao controle da supressão de fases secundárias que se formam durante o processo de síntese deste material, as quais degradam suas excelentes propriedades.[10] Sendo que o desafio torna-se ainda maior quando a síntese deste material na forma de filmes finos é almejada, pois fatores críticos, tais como o método de síntese, o tamanho de grão, dentre outros, podem influenciar nas propriedades do CCTO.

O presente trabalho teve como objetivo *o estudo das propriedades elétricas de pastilhas cerâmicas e filmes finos de CCTO livres de fases secundárias. O estudo realizado em pastilhas cerâmicas visou investigar a influência da variação da pressão parcial de oxigênio durante o processo de sinterização nas propriedades estruturais, morfológicas e elétricas destas amostras. Por outro lado, realizou-se um*

estudo sistemático das propriedades de sensor de gás, retificação e comutação resistiva em filmes finos de CCTO preparados pelo Método dos Precursores Poliméricos (MPP), no qual se buscou identificar os mecanismos físicos responsáveis por estas propriedades e suas possíveis aplicações tecnológicas.

A presente tese está dividida em quatro capítulos: *Revisão bibliográfica* – é apresentada uma revisão da literatura sobre estudos relacionados à síntese do CCTO na forma de *bulk* e filmes finos, as propriedades elétricas e dielétricas e os mecanismos responsáveis por tais propriedades; *Procedimento experimental* – é descrito com detalhes o procedimento experimental utilizado na síntese dos pós, pastilhas cerâmicas e filmes finos de CCTO, bem como uma descrição das técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho; *Resultados e Discussões* – este capítulo foi dividido em duas partes, sendo que na primeira são apresentados os principais resultados obtidos para as amostras de CCTO na forma de pastilhas cerâmicas, enquanto, na segunda parte é dada uma maior ênfase a caracterização de filmes finos; *Conclusões* – capítulo onde é feito as considerações finais sobre o trabalho e destacado as principais conclusões.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Propriedade dielétrica: do surgimento aos mecanismos

Cristais e cerâmicas têm sido estudadas desde a primeira metade do século 20, onde se buscava principalmente materiais que apresentassem propriedades com grande potencial para aplicações tecnológicas. Dentre os muitos materiais, os materiais dielétricos encontrava-se em destaque, devido à ampla possibilidade de aplicações, tais como capacitores, sensores, atuadores, dentre outras.[11]

Em 1945 ocorreram importantes avanços no estudo dos materiais dielétricos com a descoberta da ferroeletricidade no Titânato de Bário ($BaTiO_3$), sendo este material um dos ferroelétricos mais estudados desde então, destacando-se por apresentar valores de constante dielétrica (κ) de até três ordens de grandeza.[12] Em meados da década de 50 é descoberta a piezoeletricidade em niobatos, como o Niobato de Magnésio e Chumbo $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PMN), que exibiam uma dispersão da constante dielétrica em função da frequência do campo elétrico aplicado, o chamado efeito relaxor.[13] Anos depois foi conhecido que a adição de Titânato de Chumbo $PbTiO_3$ (PT) na composição de PMN resultava no ferroelétrico Titânato Niobato de Magnésio e Chumbo $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $PbTiO_3$ (PMN-PT) que apresentava os maiores valores de constante dielétrica e coeficiente piezelétrico até então reportados na literatura.[14]

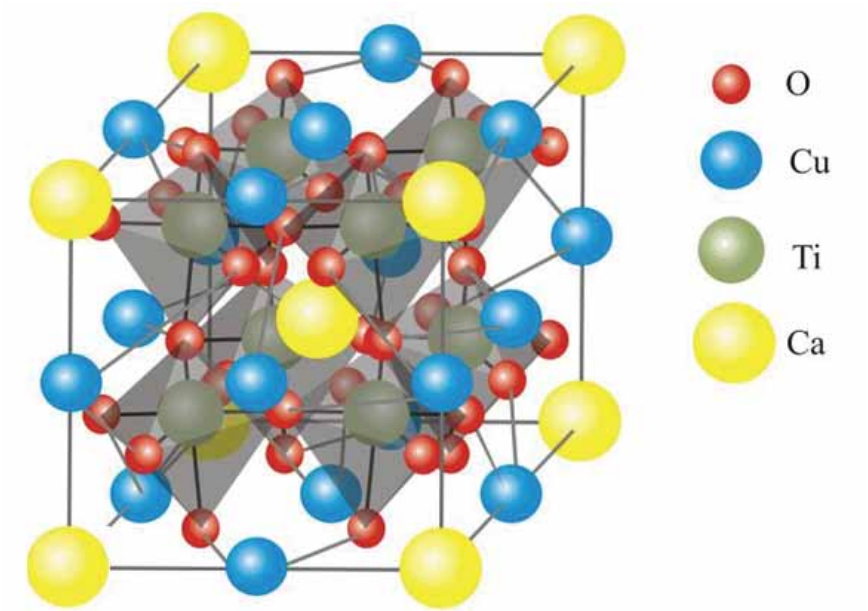
Desde então os materiais ferroelétricos eram os compostos que exibiam os maiores valores de constante dielétrica. No entanto, no ano de 2000 Subramanian et al.[4] demonstraram que o composto não ferroelétrico $CaCu_3Ti_4O_{12}$ (CCTO), descoberto inicialmente em 1967, [15] exibia valores de constante dielétrica extraordinariamente elevados à temperatura ambiente, com valores de κ da ordem de 10^4-10^6, dando assim origem a uma nova classe de materiais cerâmicos denominados *dielétricos de constante dielétrica gigante*. Desde então vários estudos têm relatado este fenômeno em compostos tais como o $Li_xNi_{1-x}O$, [16] CuO, [17] $La_{1.5}Sr_{0.5}NiO_4$, [18] dentre outros. O $CaCu_3Ti_4O_{12}$ (CCTO) exibe constante dielétrica extraordinariamente elevada à temperatura ambiente (ε_r da ordem de 10^4-10^6) constante no intervalo de temperatura entre 100K e 500K, para um intervalo de frequência de 1Hz a 1 MHz. Além disso, estudos estruturais mostram que o CCTO mantém a estrutura cúbica em todo o intervalo de temperatura sem apresentar

transições de fase, apesar do comportamento tipo relaxor mostrado por este material.[19;20] Todas estas características são muito importantes para a utilização em componentes eletrônicos e fazem do $CaCu_3Ti_4O_{12}$ um candidato promissor para aplicações na indústria da microeletrônica, tais como em memórias de acesso, dispositivos micro-ondas, antenas, dentre outros, devido à grande flexibilidade na escolha da temperatura para aplicação deste material.[21]

A obtenção da fase $CaCu_3Ti_4O_{12}$ tem sido relatada pelo uso de diferentes métodos de síntese, sendo o Método de Reação por Estado Sólido, ou seja, pela reação direta dos óxidos precursores à altas temperaturas, o mais empregado.[22] Entretanto, apesar do fácil processamento, alterações das variáveis de processamento, tais como o método de síntese, [23 ; 24] pequenas variações estequiométricas, [25 ; 26 ; 27] ou a realização de dopagens, [28 ; 29] geram alterações significativas nos valores de constante dielétrica e perda dielétrica do material, sendo necessário um rígido controle destas variáveis durante o processo de síntese. Além desses parâmetros, são relatados também os efeitos da atmosfera, do tempo e temperatura de sinterização e o tipo de eletrodo utilizado como contato elétrico nas propriedades dielétricas do CCTO.[30;31]

O $CaCu_3Ti_4O_{12}$ (CCTO) exibe uma estrutura cristalina classificada como tipo pseudo-perovskita de corpo centrado com grupo espacial Im3, com célula unitária como a ilustrada na Figura 1. Os átomos de cálcio ocupam os vértices e o centro da estrutura, os átomos de cobre ocupam as faces e o centro das arestas da estrutura e octaedros de oxigênio inclinados, com um átomo de titânio em cada centro, ocupam sítios intersticiais octaédricos. Logo, baseados na organização espacial da célula unitária do CCTO, acreditava-se que a polarização dos octaedros TiO_6 poderia explicar a elevada constante dielétrica neste composto e que a diminuição acentuada da permissividade em baixas temperaturas ocorria devido ao congelamento dos dipolos no octaedro. No entanto, esta proposta somente seria adequada se compostos isoestruturais, tais como o $CdCu_3Ti_4O_{12}$ ($\kappa \cong 409$) ou o $SrCu_3Ti_4O_{12}$ ($\kappa \cong 200$), possuíssem um valor de constante dielétrica similar ao do CCTO ($\kappa \cong 10^4$-10^5), fato não verificado experimentalmente.[4] Em adição, cálculos teóricos mostraram que a estrutura perovskita contribui pouco, com um valor de aproximadamente 40, para o valor total da constante dielétrica no CCTO.[32]

Figura 1 - Célula unitária do CCTO.



Esta figura é apenas ilustrativa e não foi mantida a proporção dos raios atômicos dos cátions que compõem a fase $CaCu_3Ti_4O_{12}$. Fonte: Figura elaborada pelo autor deste trabalho.

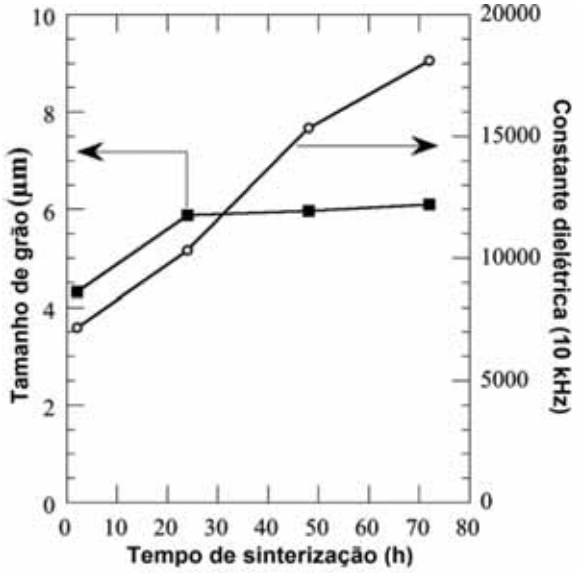
Outra opção sugerida para explicar a elevada constante dielétrica apresentada pelo CCTO seria a fenomenologia ferroelétrica. A propriedade ferroelétrica de um material surge devido a uma pequena distorção da estrutura cristalográfica de sua fase paraelétrica, de maneira que a simetria da célula unitária na fase ferroelétrica é menor que na fase paraelétrica e o comportamento ferroelétrico é observado em intervalos de temperatura delimitados pela Temperatura de Curie (T_c). Ou seja, acima desta temperatura a ordem ferroelétrica é destruída e o material assume uma fase não polarizada, havendo assim uma variação abrupta da constante dielétrica do material. Alguns trabalhos supuseram que a queda abrupta no valor da constante dielétrica em 100 K poderia estar relacionada à mudança estrutural no CCTO e, consequentemente, a uma transição paraelétrica/ferroelétrica.[20] Entretanto, estudos de difração de raios-X e espectroscopia Raman mostraram que o CCTO mantém a estrutura cúbica sem transições de fase estrutural no intervalo de 4K a 500K, dados estes corroborados por estudos ferroelétricos que mostraram que o CCTO exibe uma baixíssima polarização espontânea (remanescente) na ausência de um campo elétrico externo, frustrando tal explicação.[19;33]

Baseado no fato de que mecanismos intrínsecos não apresentavam explicações convincentes para o comportamento dielétrico do CCTO, pesquisadores buscaram a formulação de mecanismos extrínsecos para explicar tal comportamento.

Em 2002, Sinclair et al.[34] tentaram explicar as propriedades dielétricas do CCTO baseado na fenomenologia denominada GBBL (*Grain Boundary Barrier Layer*), utilizada para explicar o comportamento de materiais termistores. Sinclair propôs o modelo denominado IBLC (*Internal Barrier Layer Capacitor*), baseado em medidas de espectroscopia de impedância, na tentativa de elucidar o comportamento dielétrico do CCTO. O modelo sugere que o CCTO tem grãos semicondutores e que a alta constante dielétrica é proveniente da formação de uma camada isolante na região de contorno de grão, gerando assim uma barreira capacitiva responsável pelo armazenamento de carga nesta região. Em um primeiro momento este modelo explicava a elevada constante dielétrica no CCTO, entretanto o comportamento não ôhmico observado no CCTO (discutido na seção 2.2) e alguns estudos da propriedade dielétrica relatados por outros pesquisadores colocaram à prova tal modelo. Por exemplo, foi suposto que a constante dielétrica neste material seria inversamente proporcional ao tamanho de grão, isto é, materiais com grão pequenos deveriam possuir uma maior constante dielétrica em comparação àqueles com grãos grandes, pois, neste caso, os contornos de grão seriam os responsáveis pelo acúmulo de carga. Todavia, os resultados divergiram do esperado e uma proporção direta entre estes dois parâmetros descreve melhor o comportamento dielétrico do CCTO. Adams et al.[35] mostraram que a permissividade está relacionada com o aumento do tamanho de grão ao analisar amostras sinterizadas por 3 h e 24 h. Os resultados mostraram que o tamanho de grão aumentava de 5 μm para dimensões superiores a 100 μm e a constante dielétrica e tangente de perda ($\tan\delta$) aumentavam uma ordem de grandeza. Posteriormente, Aygün et al.[30] mostraram que a constante dielétrica pode aumentar com o tempo de sinterização mesmo sem o crescimento do grão (ver 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 podem controlar a propriedade dielétrica pela modificação do equilíbrio de defeitos existentes no contorno de grão. Desta forma, os resultados relatados nestes trabalhos indicaram

que o modelo IBLC poderia não ser o principal mecanismo contribuindo para os elevados valores de constante dielétrica em cerâmicas de CCTO.

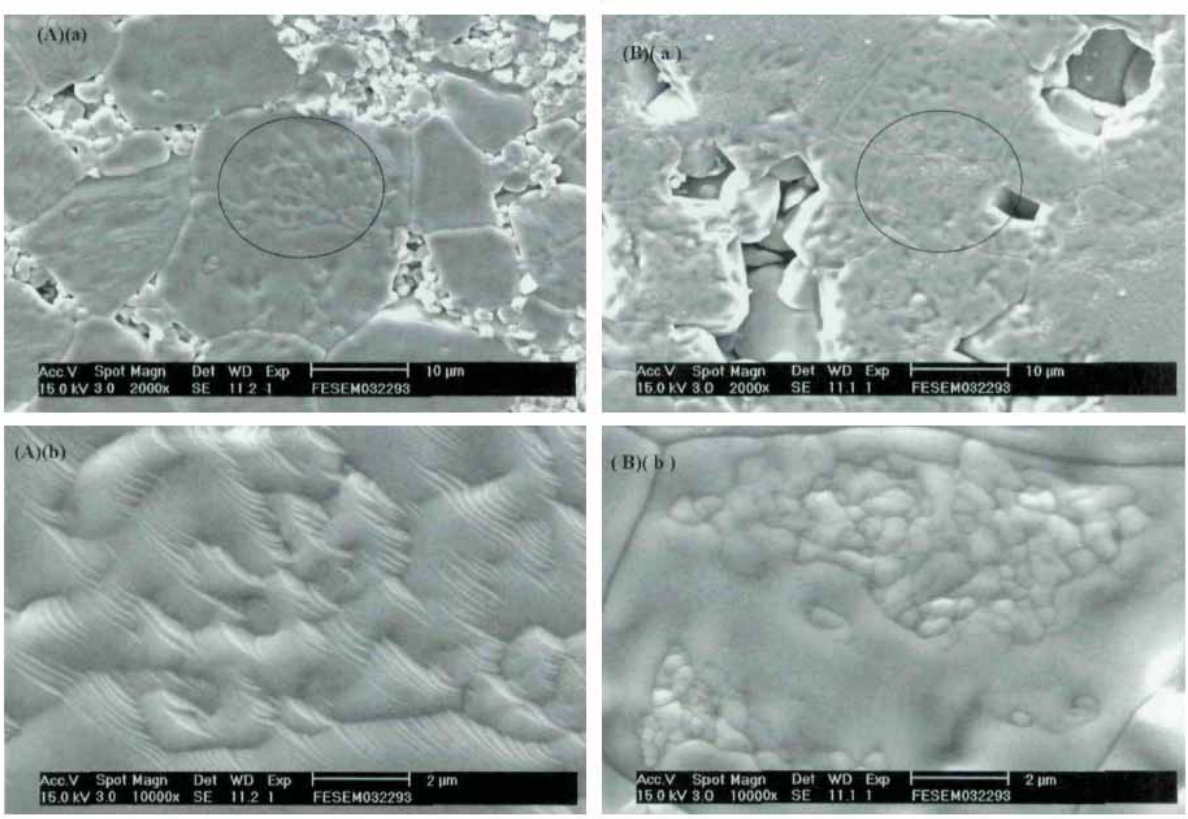
Figura 2 - Constante dielétrica, medida em 10 kHz, e tamanho de grão em função do tempo de sinterização.



Fonte: Figura adaptada pelo autor deste trabalho baseado no trabalho de Aygün et al. (2005).[30]

Fang et al.[36] realizaram estudos, por microscopia eletrônica de varredura, da microestrutura do CCTO modificada por longos tempos de tratamento térmico após o processo de sinterização das cerâmicas. Eles sugeriram que a formação de estruturas no interior do grão poderia ser responsável pela elevada constante dielétrica, as quais foram chamadas de domínios de grão, como ilustrado na Figura 3. Os domínios de grão são regiões cristalinas orientadas aleatoriamente no interior do grão que geram defeitos planares, como as maclas relatadas por Subramanian et al.[4], no interior do grão. Considerando que os domínios são os responsáveis pela elevada constante dielétrica, esses autores concluíram que a maior concentração de domínios no grão favoreceria o aumento da constante dielétrica e o maior número destes domínios poderia ser maior em grãos maiores, isto é, o maior número de domínios em um único grão seria o mecanismo responsável pelo elevado valor da constante dielétrica do CCTO. O modelo de domínios internos proposto por Fang poderia explicar as observações de Aygün et al.[30], de maneira que o aumento da constante dielétrica com o aumento do tamanho de grão estaria relacionado ao aumento da quantidade de domínios no grão.

Figura 3 - Micrografias de cerâmicas de CCTO obtidas por Fang et al.[36] em diferentes tempos de sinterização: (A) 3 h e (B) 20 h, e após tratamento térmico para evidenciar os domínios de grãos (b).



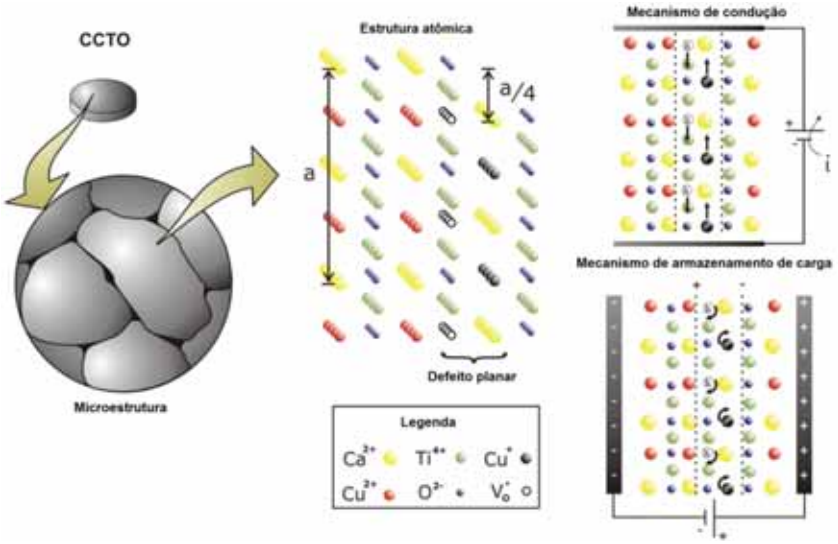
Fonte: Figura adaptada pelo autor deste trabalho baseado no trabalho de Fang et al. (2004).[36]

Em outro trabalho Fang et al.[25] descreveram diferentes aspectos sobre os sistemas com deficiência ($CaCu_{2,9}Ti_4O_{12}$) e excesso ($CaCu_{3,1}Ti_4O_{12}$) de cobre. Eles buscavam uma maneira de explicar, dentre outros aspectos, a formação da barreira capacitiva e de domínios de grãos, sendo ambos os mecanismos responsáveis pela elevada constante dielétrica. Duas regiões foram observadas: contorno de grão e contorno de domínio. Os autores sugeriram que a formação dos contornos de domínios ocorria pela geração de vacâncias de cobre no CCTO, devido a deficiência de cobre. Por outro lado, a barreira capacitiva na região de contorno de grão estaria relacionada à segregação de cobre no contorno de grão, devido ao excesso de cobre. Isso explicaria porque as amostras sintetizadas por 3 h apresentavam precipitados de CuO que desapareciam com o aumento do tempo de sinterização, isto é, o cobre poderia estar difundido para o interior dos grãos criando um gradiente de concentração de cobre nas proximidades do contorno de grão. A variação da concentração de Cu^{2+} nessa região seria a responsável pela geração de defeitos e a formação da barreira capacitiva descrita no modelo IBLC.

Mais recentemente, alguns trabalhos têm atribuído a condução do material à fenômenos via *hopping.* O aparecimento de espécies Cu^{3+} foi discutida por Capsoni et al.[37] para explicar o surgimento da natureza semicondutora dos grãos e explicar a condução *hopping* no CCTO. Zhang e Tang[38], diferenciando-se do trabalho de Capsoni, atribuíram os fenômenos via *hopping* ao par Ti^{3+}/Ti^{4+}, caracterizado pela condução de polarons, devido a distorção do retículo com a formação da espécie Ti^{3+}. No entanto, em 2009, Bueno et al.[39] propuseram um novo modelo, denominado *Nanosized Barrier Layer Capacitor* (NBLC), baseado em defeitos polarônicos associados a defeitos de empilhamento (*stacking fault*), como sendo o mecanismo responsável pelas excelentes propriedades dielétricas (ver Figura 4) e a condução *hopping* do CCTO. O modelo propõe que o aparecimento de um centro de carga positiva, representada por vacâncias de oxigênio, concomitante a outro centro de carga negativa, que surge da redução do cobre, formando o par $TiO_5.V_o^{\bullet} - Cu'_{Cu}$, o qual é o polaron do modelo NBLC, poderia explicar a observação de ambos comportamento dielétrico concomitantemente com o aumento da condutividade no CCTO. Neste modelo, a origem das barreiras eletrostáticas é consequência da formação de uma barreira capacitiva com dimensões nanométricas, dando origem a elevada constante dielétrica, e a geração de defeitos polarônicos, responsáveis pelo aumento da condutividade elétrica, os quais apresentariam uma direção preferencial de condução que seria paralela às falhas de empilhamento (ou seja, perpendicular à barreira capacitiva). Embora a natureza dos modelos NBLC e IBLC tenham origens distintas, eles podem funcionar simultaneamente complementando um ao outro.

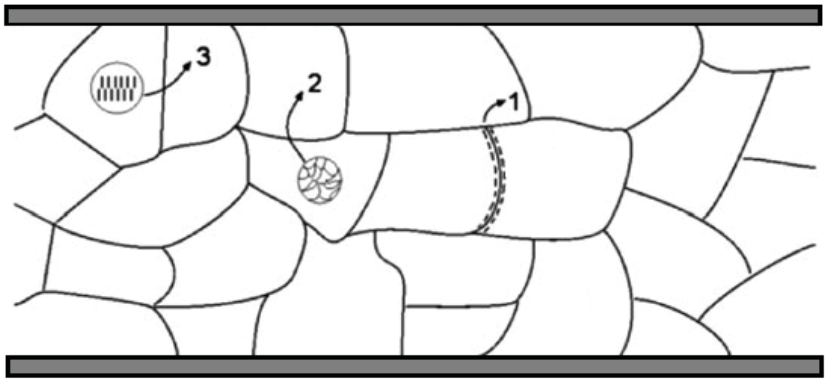
Em suma, na Figura 5 estão ilustradas as propostas mais aceitas na literatura para explicar a permissividade anômala do CCTO em cerâmicas policristalinas. Entretanto, ainda não está claro como um sólido com elevada constante dielétrica pode possuir elevada perda dielétrica comomitantemente. Estes fatos exigem uma formulação teórica além daquelas existentes atualmente para descrever melhor a fenomenologia física responsável pelas propriedades elétricas e dielétricas no CCTO.

Figura 4 - Representação esquemática do modelo NBLC.



Fonte: Figura adaptada pelo autor deste trabalho baseado no trabalho de Ribeiro et al. (2011).[40]

Figura 5 - Representação dos modelos baseados em mecanismos extrínsecos.



1) Camada capacitiva ao contorno de grão (IBLC); 2) Domínios de grão; 3) Nano-barreiras capacitivas (NBLC). Fonte: Figura adaptada pelo autor deste trabalho baseado no trabalho de Orlandi et al. (2012).[41]

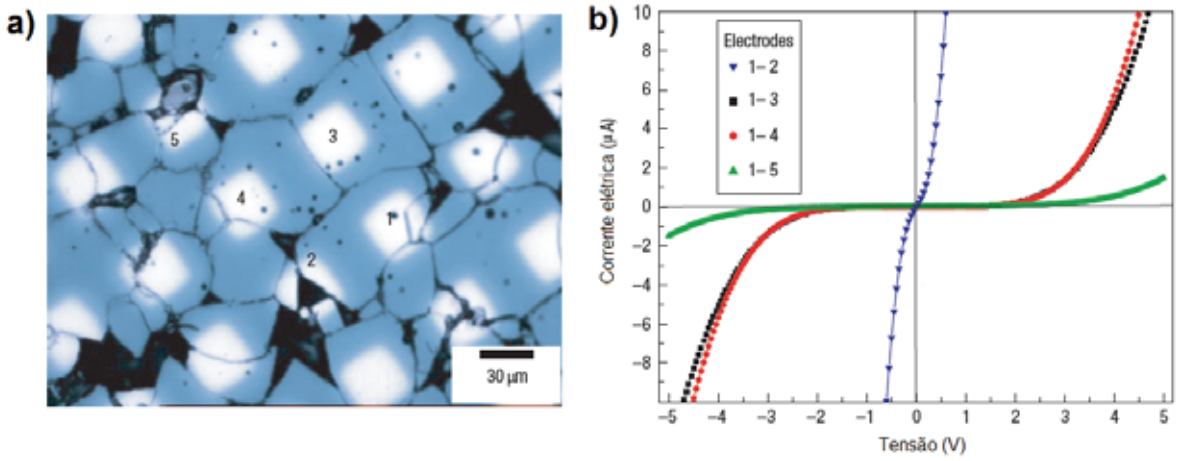
2.2 Propriedade não ôhmica

Uma das classes de materiais não ôhmicos mais estudadas é a de materiais varistores. A principal característica dos materiais varistores é sua microestrutura simples e monofásica, fato que facilita o estudo dos mecanismos de formação de barreiras de potencial do tipo Schottky e o estudo da função dos óxidos dopantes, possibilitando a compreensão dos mecanismos de degradação e a influência dos dopantes na melhoria do desempenho dos varistores.[2]

Descoberto no início do século 20, os primeiros varistores foram desenvolvidos a partir de carbeto de silício,[42] entretanto o grande avanço se deu na década de 70 com o preparo de varistores a base de ZnO por Matsuoka et al.[43], que mostraram a influência do processo de densificação para melhoria no coeficiente de não linearidade (α). Na década de 80 é relatada a preparação de varistores à base de TiO_2, o qual apresentava valores de α em torno de 12 e campos elétricos de ruptura baixos, despertando o interesse na aplicação em varistores de baixa tensão.[44] Mais recentemente, em 1997, Pianaro et al.[45] publicaram estudos realizados em sistemas de SnO_2 dopado com CoO, Nb_2O_5 e Bi_2O_3 que apresentavam comportamento varistor. Estes estudos mostraram que adição de dopantes são de suma importância nos varistores de SnO_2, influenciando diretamente na densificação e, consequentemente, no coeficiente de não linearidade e no campo elétrico de ruptura destes sistemas.

A propriedade não ôhmica no CCTO foi reportada na literatura em 2004, no qual se observou um comportamento não linear bastante acentuado da corrente em resposta a aplicação da tensão elétrica entre dois microeletrodos dispostos em diferentes grãos, como ilustrado na Figura 6. Estas observações foram realizadas por Chung et al.[6], os quais 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, notou-se no CCTO um promissor candidato para aplicações em dispositivos varistores. Entretanto, estes valores de α não se confirmaram quando medidos no intervalo de corrente definado como padrão para materiais varistores, como será discutido mais adiante.

Figura 6 - (a) Microeletrodos de ouro sobre a superfície das pastilhas de CCTO e (b) as curvas de corrente-tensão entre cada um dos eletrodos.



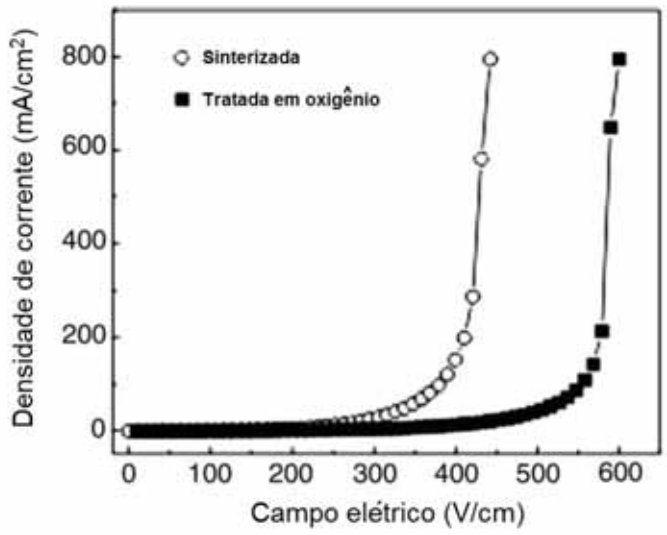
Fonte: Figura adaptada pelo autor deste trabalho baseado no trabalho de Chung et al. (2004).[6]

Similarmente ao que ocorre em materiais varistores, às propriedades não ôhmicas no CCTO podem ser modificadas pela variação da estequiometria, uso de dopantes e o controle da atmosfera de síntese. Chung et al.[46] mostraram como varia o campo elétrico de ruptura em função da dopagem com íons pentavalentes (Nb^{5+} e Ta^{5+}). Os autores supuseram que a presença do dopante ocorre na região de contorno de grão alterando a concentração de defeitos nesta região e, consequentemente, aumentando a altura da barreira de potencial. Ramirez et al.[47] mostraram que o composto contendo 33,3% mol de $CaCu_3Ti_4O_{12}$ e 66,7% mol de $CaTiO_3$ apresentava excelentes propriedades varistoras com valores de coeficiente de não linearidade de até 1500, quando calculado em um intervalo de corrente de 3-30 mA. Estes resultados foram atribuídos ao excesso de cálcio no contorno de grão, que favoreceria a formação de barreiras semicondutora do tipo-p contribuindo significativamente para a melhoria das propriedades não ôhmicas.

Marques et al.[48] estudaram a natureza da barreira de potencial do CCTO observando a dependência da resposta não ôhmica em atmosfera rica em oxigênio (ver Figura 7). Eles mostraram que os espectros de capacitância complexa da amostra obtida após tratamento em atmosfera oxidante exibem uma mudança significativa apenas na região relacionada à resposta do contorno de grão (região de baixa frequência). Isso significa 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. Em outro trabalho

sobre o efeito da atmosfera de tratamento térmico, Marques et al.[49] mostraram a evolução dos tratamentos térmicos em vácuo. Os primeiros tratamentos, feitos à 900 ^{o}C por 1 h, indicaram uma diminuição de α, possivelmente proveniente da dessorção de oxigênio da região de contorno de grão. Após a realização de tratamentos consecutivos nestas mesmas condições, houve uma melhora do comportamento não ôhmico, o qual foi atribuído à restauração do oxigênio na região do contorno de grão devido a difusão de oxigênio do grão para o contorno de grão.

Figura 7 - Curvas de densidade de corrente vs. campo elétrico para amostra sinterizada em ar e após tratamento em atmosfera de oxigênio puro.

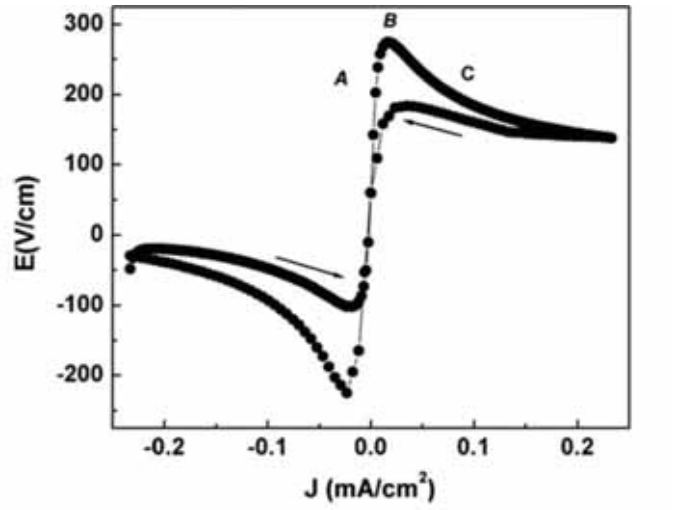


Fonte: Figura adaptada pelo autor deste trabalho baseado no trabalho de Marques et al. (2007).[48]

Adams et al.[50] investigaram o tipo de barreira de potencial formada na região de contorno de grão de cerâmicas de CCTO usando espectroscopia de impedância com campo superposto *dc*. Eles demostraram que a altura da barreira de potencial no CCTO é reduzida pelo campo *dc* na direção de polarização direta e, portanto, a energia de ativação associada a condutividade do contorno de grão reduz com a tensão *dc* aplicada, fato que indica que o contorno de grão é consistente com uma barreira do tipo Schottky, corroborando os resultados de Marques et al.[48] Um modelo de dupla barreira Schottky (barreiras *back to back*) para o CCTO foi proposto por Zang et al.[51] com base em uma camada de depleção simétrica e uma camada de cargas negativas localizadas no contorno do grão, similar àquela proposta para varistores tradicionais de ZnO,[52,53] entretanto o papel de cada cátion ou quais tipos de defeitos estariam contribuindo para o caso do CCTO não foram especificados.

Mais recentemente, Cordeiro et al.[54] observaram um comportamento anômalo em medidas cíclicas de tensão-corrente em cerâmicas de CCTO. As curvas de tensão-corrente apresentavam um efeito de histerese tanto em polarização direta quanto reversa. Tal resultado também foi reportado por outros autores, o qual foi atribuído a um efeito de comutação resistiva, onde o material pode apresentar dois estados de resistência dependendo da intensidade de campo aplicado.[55;56;57] Este efeito no CCTO tem sido atribuído a efeitos de contorno de grão,[58] aquecimento,[54] dentre outros.[57] A descoberta deste novo efeito em sistemas monofásicos de CCTO indica que este material não poderá ser aplicado, salvo em determinadas condições provenientes do uso de dopantes, em dispositivos varistores, devido à mudança de resistência caso houvesse um descarga elétrica. Entretanto, indica que este material pode ser um canditato promissor para ser aplicado em memórias resistivas, às chamadas ReRAMs (*Resistive Random Access Memories*).

Figura 8 - Histerese na curva de densidade de corrente em função do campo aplicado.



Fonte: Figura adaptada pelo autor deste trabalho baseado no trabalho de Cordeiro et al. (2008).[54]

2.3 Filmes finos

No alvorecer da nanotecnologia, o desenvolvimento de processos voltados para a produção de materiais de grande interesse para aplicações tecnológicas na forma de filmes finos destaca-se no cenário mundial. Sabe-se que, além das dificuldades enfrentadas nos processos de síntese de filmes finos, alguns materiais sofrem alterações dramáticas quando escalas da ordem de nanômetros são vislumbradas e que diferentes materiais podem apresentar diferentes propriedades quando estão na forma de pastilhas cerâmicas ou filmes finos, ou seja, o estudo de amostras com uma das dimensões reduzidas, isto é, de sistemas considerados bidimensionais, podem proporciona uma melhor compreensão de fenômenos físicos ocorrendo em escala nanoscópica, sendo necessários estudos sistemáticos neste campo.[1]

Assim, espera-se que a grande aplicação do $CaCu_3Ti_4O_{12}$ surja na forma de filmes finos, devido sua integração em dispositivos miniaturizados. Para tanto, diferentes processos de síntese de filmes finos que otimizem as propriedades deste material são alvo de grande investigação, pois os processos de produção de dispositivos para aplicações tecnológicas apresentam características próprias dependendo do tipo de aplicação almejada. Para isto, filmes deste material têm sido preparados por vários métodos, entretanto, alterações significativas em suas características são observadas pela variação do tipo de método utilizado, [59;60] o tipo de eletrodo/substrato,[61;62] dentre outros parâmetros.[63;64]

Lin et al.[65] relatam a preparação de filmes monofásicos de CCTO utilizando a técnica de *Pulsed Laser Deposition* (PLD). Este trabalho relata a formação da fase CCTO sobre substratos de $LaAlO_3$ com constante dielétrica de até 10^4, entretanto não foi apresentado as curvas deste parâmetro em função da frequência. As propriedades dielétricas e elétricas deste material foram apresentadas pela primeira fez por Si et al.[66] em filmes preparados sobre diferentes *buffers* de óxidos condutivos pelo método PLD. Estes filmes apresentam um comportamento similar ao encontrado em cerâmicas, isto é, os filmes apresentam uma constante dielétrica da ordem de 1500 constante com a frequência e uma queda abrupta deste parâmetro em torno de 100K.

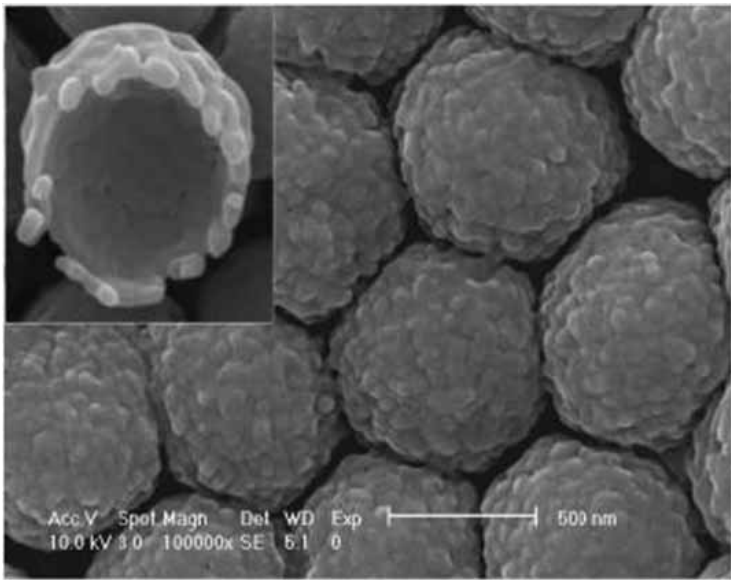
A síntese de filmes de CCTO por método químico foi reportada pela primeira vez em 2006 por Feng et al.[60], os quais, utilizando-se das técnicas de difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia de força atômica (MFA), mostraram a evolução do crescimento destes filmes em substratos de $SrTiO_3$. Em 2007, Jimenez et al.[21] e Chang et al.[67] relataram a obtenção de filmes utilizando-se do método químico *Sol-gel*, os quais apresentaram constante dielétrica entre 100 e 2000 dependendo dos parâmetros de síntese utilizados. Outros métodos também foram utilizados no crescimento de filmes de CCTO, tais como o *rf-Sputtering* e o *Metalorganic Chemical Vapour Deposition* (MOCVD).[58;68]

Além dos estudos sobre as propriedades dielétricas do CCTO, vários outros estudos tem relatado que este material exibe propriedades multifuncionais dependendo dos parâmetros e métodos de preparação utilizados. Deng et al.[69] relataram o comportamento retificador em filmes finos de CCTO preparados por PLD. Eles mostraram que poderá ocorrer a formação de uma junção metal-isolante-semicondutor (MIS), devido a uma camada de rica em cobre na superfície do filme, ou uma junção metal-semicondutor (MS), devido aos parâmetros de síntese, na interface eletrodo/CCTO.[59] Filmes finos de CCTO crescidos por *rf-Sputtering* resultam na formação de *nanorods* policristalinos bem alinhados dependendo da temperatura do substrato durante o processo de deposição.[70] Estes *nanorods* exibem o efeito de comutação resistiva o qual foi atribuído à polarização de defeitos na região de contorno de grão.[58] O efeito de histerese resistiva também foi observado em filmes finos preparados por métodos químicos. Lin et al.[71] demonstraram que este efeito em filmes de CCTO preparado pelo método *Sol-Gel* é fortemente influenciada pela interface eletrodo/filme, devido à diferença de função trabalho dos metais utilizados como eletrodo. Há ainda trabalhos que relatam efeitos de fotoluminescência e resposta óptica não-linear em filmes finos deste material.[8,72]

Uma das propriedades mais interessantes no CCTO é, sem dúvida, seu comportamento como sensor de gás. Os primeiros estudos da propriedade sensora neste material foram realizados por Kim et al.[7] Utilizando micro-esferas de polimetil-metacrilato (PMMA) como *template*, para aumentar a área superficial, os pesquisadores produziram filmes macroporosos de CCTO pelo método PLD, como ilustrado na Figura 9. Os estudos de Kim mostraram que estes filmes apresentavam uma condutividade do tipo-n e uma maior sensibilidade ao H_2, quando comparada a

sensibilidade do mesmo filme exposto a CO e CH_4. Utilizando a mesma técnica de deposição, Deng et al.[69] observaram uma condutividade do tipo-p em filmes de CCTO, mesmo comportamento reportado por Joanni et al.[73] para filmes preparados por *rf-Sputtering*. A diferença entre os resultados obtidos por Kim e Deng está relacionada aos parâmetros de deposição utilizado no crescimento dos filmes. Por outro lado, Parra et al.[74] relataram a preparação de filmes mesoporosos de CCTO utilizando o método químico S*ol-gel*, os quais apresentavam uma condutividade do tipo-n.

Figura 9 - Micrografia do filme de CCTO preparado usando-se templates de PMMA.



Inserção: parte interna das esferas ocas de CCTO formadas após tratamento térmico. Fonte: Figura adaptada pelo autor deste trabalho baseado no trabalho de Kim et al. (2006).[7]

Desta forma, os resultados relatados na literatura mostram que o comportamento sensor e a condutividade no CCTO dependem de um controle sistemático na preparação do filme, pois tanto o método quanto os parâmetros de síntese têm influência direta nas propriedades elétricas deste material. Assim até o momento não há na literatura um consenso quanto à origem deste comportamento dual da condutividade em filmes de CCTO, sendo ainda um tópico aberto a novos estudos.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Síntese e processamento das amostras

3.1.1 Pastilhas cerâmicas

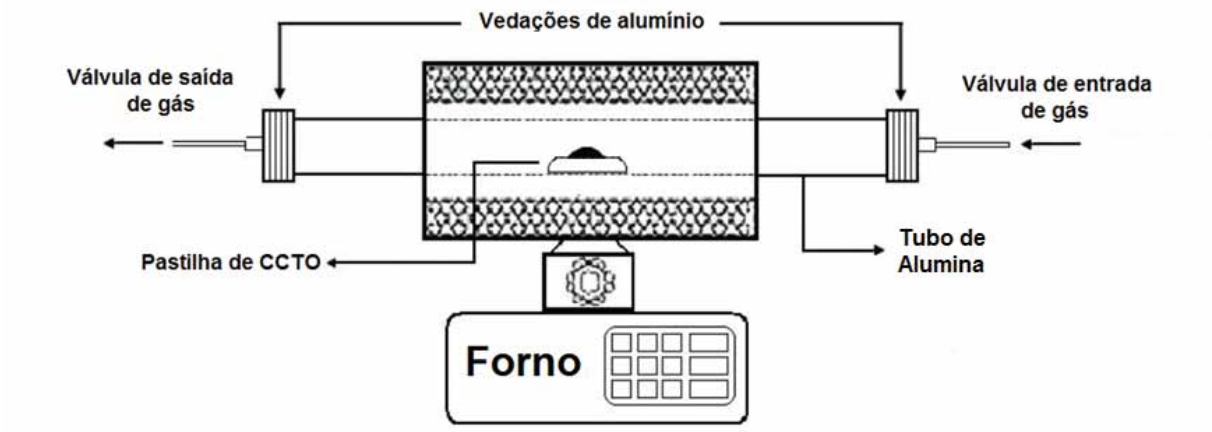
Os pós para preparação das pastilhas cerâmicas de CCTO foram preparados pelo método de Reação por Estado Sólido (RES). Este método consiste na reação dos pós precursores da fase desejada, podendo ser óxidos ou carbonatos, à altas temperaturas. As condições de processamento dos pós utilizadas neste trabalho foram otimizadas por estudos realizados por Ribeiro.[89] Neste trabalho foram utilizados os seguintes pós precursores: $CaCO_3$ (J.M.E. ®), CuO (Sigma-Aldrich®) e TiO_2 (Alfa Aesar®), todos com pureza de 99,99%. A quantidade de cada precursor foi pesada em balanca analítica conforme os cálculos estequiométricos do composto $CaCu_3Ti_4O_{12}$ para a preparação de 30 g.

Os precursores devidamente pesados foram adicionados a um pote de poliacrilato com álcool isopropílico e bolas de zirconia estabilizadas com ítria. Este sistema foi colocado em um moinho de bolas convencional por 24 horas. Após este período, o álcool da suspensão foi evaporado à temperatura ambiente em capela e seco sobre uma placa aquecedora por 1 hora à 70 ^oC. A seguir, o pó foi desaglomerado em almofariz e granulado em peneira de 200 mesh (malha de 75 μm). Posteriormente, o pó homogeneizado foi acomodado em uma navícula de alumina e foi efetuada o tratamento térmico para formação da fase CCTO à 900 ^oC por 12 horas em atmosfera de ar ambiente, com taxa de aquecimento de 10 ^oC por minuto, utilizando-se um forno tubular (EDG Equipamentos®, modelo FT-HI/40). Após resfriar, o pó calcinado foi colocado no moinho de bolas convencional novamente por 6 horas, seco e desaglomerado novamente (como procedimento descrito acima).

Em seguida o pó de CCTO foi conformado na forma de pastilhas por prensagem uniaxial em moldes de aço de 8 mm de diâmetro aplicando-se 70 MPa por 30 segundos. As pastilhas conformadas foram colocadas em dedeiras de látex e o ar evacuado para realização de prensagem isostática. As pastilhas lacradas foram imersas em uma câmara cilíndrica contendo álcool etílico destilado e prensadas isostaticamente aplicando-se 210 MPa durante 1 minuto.

Após a prensagem, as pastilhas não sinterizadas foram acomodadas em navícula de alumina sobre o mesmo pó de CCTO (pó de sacrifício) a fim de evitar contaminação e difusão de cobre da amostra para a navícula. Para a sinterização das amostras foi empregado um forno tubular (EDG Equipamentos®, modelo FT-HI/40) com patamar de 1100 ^{o}C durante 3 horas e taxa de aquecimento e resfriamento de 10 ^{o}C por minuto em diferentes pressões parciais de oxigênio (%pO_2). No controle da composição da atmosfera de sinterização utilizou-se um sistema de vedação nas extremidades do tubo composto por tampas de alumínio e *o-rings* de *viton*®. Cada tampa contém uma válvula que permite a entrada e saída dos gases e o controle da pressão parcial de oxigênio foi feito pela mistura de oxigênio e nitrogênio com o auxílio de fluxômetros (Fluxômetro Cole-Parmer® de 65 mm e Fluxômetro de massa digital MKS®, modelo 247), para as seguintes concentrações: 1, 5, 10, 25, 50 e 100 %pO_2 e N_2 puro (~10^{-3} %pO_2). A Figura 10 ilustra a configuração do forno tubular utilizado para a sinterização das pastilhas de CCTO.

Figura 10 - Ilustração do forno tubular utilizado na sinterização das pastilhas de CCTO em diferentes pressões parciais de oxigênio.



Fonte: Figura elaborada pelo autor deste trabalho.

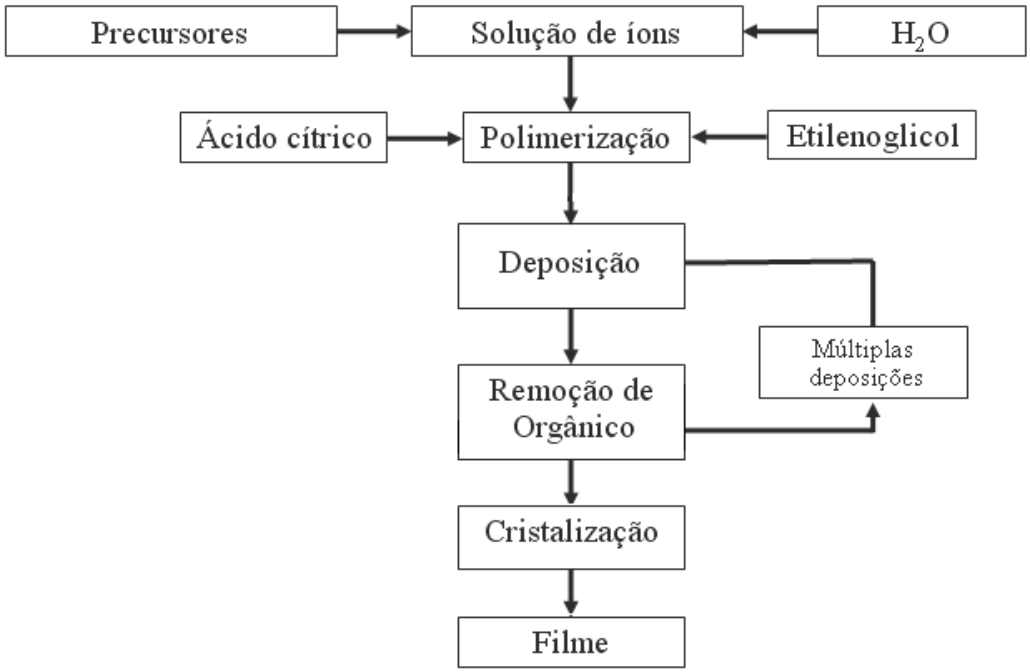
3.1.2 Filmes finos cerâmicos

Na produção de filmes finos de diferentes materiais têm se utilizado diferentes métodos físicos e químicos, os quais apresentam vantagens e desvantagens dependendo do tipo de material e aplicação almejada.[75] Desenvolvido recentemente para a síntese de filmes finos ferroelétricos, o método químico denominado Método dos Precursores Poliméricos (MPP) têm se destacado por permitir a produção de diferentes materiais com grande controle estequiométrico.[76;77] Este é um método químico de baixo custo que envolve em uma das etapas a modificação do método Pechini para a produção de resinas poliméricas.[78] Esta técnica apresenta vantagens similares à de outros métodos químicos consolidados, tais como a deposição de filmes uniformes sobre grandes áreas, controle da espessura dos filmes pelo número de deposições realizadas, filmes homogêneos e com densa microestrutura, dentre outras.[76;77]

O MPP consiste em se obter uma resina única que tenha agregado à sua estrutura todos os íons metálicos precursores necessários a formação da fase desejada. Inicialmente dá-se a preparação de uma solução aquosa de íons a partir de precursores específicos, que podem ser carbonatos, nitratos ou óxidos complexados. A etapa seguinte compreende a preparação da resina polimérica, que será usada na deposição dos filmes ou obtenção dos pós-precursores, onde o processo está baseado na formação de citratos metálicos, entre os íons dissolvidos e o ácido cítrico, seguido de uma reação de polimerização com o etilenoglicol, formando assim um poliéster.[79] Logo, a obtenção de uma resina estável, isto é, com todos os íons agregados à estrutura polimérica é fundamental para a preparação dos filmes, uma vez que se os íons não estiverem agregados à rede a formação da fase desejada sofrerá alterações devido desvios na estequiometria. Em seguida, na etapa de deposição dos filmes, a resina polimérica atua como um veículo portador dos íons e tem por finalidade a distribuição uniforme destes sobre um determinado substrato, no qual se utiliza diferentes técnicas de deposição tais como o *dip*- ou *spin-coating*.[75] Por fim, a obtenção do filme óxido ocorre após a realização de tratamento térmicos para remoção do material orgânico proveniente da resina e cristalização da fase desejada. A Figura 11 apresenta um diagrama de blocos

detalhando o método MPP empregado na produção dos filmes de CCTO estudados neste projeto.

Figura 11 - Diagrama de blocos ilustrando a sequência de passos utilizados pelo Método dos Precursores Poliméricos (MPP) para produção de filmes finos.



Fonte: Figura elaborada pelo autor deste trabalho.

3.1.2.1 Resinas precursoras de CCTO

A resina polimérica para obtenção dos filmes de CCTO foi preparada na razão molar de 1:3:3 (metal:ácido cítrico:etilenoglicol) e os precursores e as respectivas quantidades utilizadas foram:

- Etilenoglicol ($C_2H_6O_2$, Synth®, pureza de 99,5%); 2 ml.
- Ácido cítrico ($C_6H_8O_7$. H_2O, Synth®, pureza de 99,5%); 6.8024 g.
- Isopropóxido de Titânio - IV ($C_{12}H_{28}O_4Ti$, Sigma-Aldrich®, pureza de 99,999%); 1.91ml.
- Carbonato de cálcio ($CaCO_3$, Sigma-Aldrich®, pureza de 99,999%); 0.1629 g.
- Carbonato básico de cobre ($CuCO_3.Cu(OH)_2$, Sigma-Aldrich®, pureza de 99,99%); 0.5396 g.

Inicialmente, o isopropóxido de titânio IV foi dissolvido em uma solução contendo álcool isopropílico (C_3H_8O, Vetec) e ácido cítrico a aproximadamente 50 ^oC sobre constante agitação. Após a dissolução e homogeinização do isopropóxido de titânio IV, a temperatura da solução foi elevada à 70 ^oC para troca do álcool por água deionizada. Em seguida, as quantidades estequiométricas de carbonato de cálcio e carbonato de cobre foram dissolvidas na solução aquosa. A solução foi mantida a aproximadamente 70 ^oC sob constante agitação por 30 minutos, e após homogeneização a temperatura foi elevada à 95 ^oC para formação dos citratos metálicos. Em seguida adicionou-se etilenoglicol para a reação de polimerização da resina. O aquecimento foi mantido por 10 minutos e neste período controlou-se a viscosidade da resina com adição de água deionizada. Estas resinas mantiveram-se estáveis e algumas de suas propriedades físicas e químicas estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Propriedades físicas e químicas da resinas precursora de CCTO.

Propriedades das resinas			
pH	**Viscosidade à temp. ambiente (cP)**	**Concentração (g/ml)**	**Cor/Aspecto**
3.2	30	0.1	Azul Transparente

Fonte: Tabela elaborada pelo autor deste trabalho.

3.1.2.2 Resina precursora de LNO

A resina polimérica para obtenção dos filmes de $LaNiO_3$ (LNO) foi preparada na razão molar de 1:3:3 (metal:ácido cítrico:etilenoglicol) e os precursores e as respectivas quantidades utilizadas foram:

- Etilenoglicol ($C_2H_6O_2$, Synth®, pureza de 99,5%); 2 ml.
- Ácido cítrico ($C_6H_8O_7$. H_2O, Synth®, pureza de 99,5%); 6.8024 g.
- Nitrato de Níquel Hexahidratado ($N_2NiO_6.6H_2O$, Sigma-Aldrich®, pureza de 99,99%); 0.6563 g.
- Carbonato de Lantânio hidratado $(La_2CO_3)_3.xH_2O$, Sigma-Aldrich®, pureza de 99,99%); 0.5265 g.

Inicialmente, as quantidades estequiométricas de carbonato de lantânio e nitrato de níquel foram previamente dissolvidas em solução aquosa de ácido nítrico a 1M (HNO_3, Dinâmica®, pureza de 65%), a aproximadamente 50 ^oC sobre constante agitação. Após a homogeneização, adicionou-se ácido cítrico à solução aquosa, para formação dos citratos metálicos. Em seguida, a temperatura foi elevada à 95 ^oC e adicionou-se etilenoglicol para a reação de polimerização da resina. O aquecimento foi mantido por 10 minutos e neste período controlou-se a viscosidade da resina com adição de água deionizada. As resinas mantiveram-se estáveis e algumas de suas propriedades físicas e químicas estão apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Propriedades físicas e químicas da resina precursora de LNO.

Propriedades das resinas			
pH	**Viscosidade à temp. ambiente (cP)**	**Concentração (g/ml)**	**Cor/Aspecto**
2.8	22	0.1	Verde Transparente

Fonte: Tabela elaborada pelo autor deste trabalho.

3.1.2.3 Produção dos filmes

O processo de obtenção dos filmes consiste nas etapas de limpeza dos substratos, deposição das resinas sobre os substratos, remoção do material orgânico e finalmente tratamento térmico para a cristalização da fase desejada.

Limpeza dos substratos

Um dos processos mais importantes na obtenção de filmes finos de boa qualidade é a limpeza dos substratos. Se o substrato não estiver devidamente livre de sujeiras e impurezas o filme não terá uma boa aderência. Por isso a manipulação dos substratos foi sempre realizada vestindo-se luvas e pinças adequadas e foram realizadas as seguites etapas de limpeza:

Limpeza de resíduos orgânicos: Este processo tem por objetivo remover os resíduos orgânicos indesejáveis devido ao seu manuseio. Inicialmente, os substratos foram colocados em um becker contendo água deionizada e detergente neutro

(Dextran®), na proporção volumétrica de 50/50, e aquecidos por 30 minutos a uma temperatura de aproximadamente 80 °C. Em seguida, o becker com os substratos foi colocado em um aparelho de ultrasom (Ultrasonic Cleaner®, modelo 1440D) por 20 minutos, para uma melhor otimização na limpeza da superfície dos substratos. Após serem retirados do ultrasom os substratos foram enxaguados com água deionizada, álcool isopropílico e acetona (sempre nesta ordem).

Hidrofilização da superfície do substrato: Imediatamente após a limpeza orgânica, os substratos foram submetidos a um tratamento em solução básica com o objetivo de tornar hidrofílica a superfície dos substratos. Os substratos foram colocados em um becker com solução de água deionizada, peróxido de hidrogênio e hidróxido de amônia, na razão molar de 3:1:1, por 10 minutos à 80 °C. Após este período, os substratos foram retirados desta solução e enxaguados com grande quatidade de água deionizada e levados para realização da deposição dos filmes de resina.

Processo de deposição dos filmes

Neste trabalho os filmes finos foram depositados pela técnica de deposição por *spin-coating*. Tal técnica consiste na deposição de filmes através de uma rotação controlada, garantindo assim um espalhamento uniforme da solução precursora sobre toda a superfície do substrato. O método MPP aliado a esta técnica viabiliza multideposições, possibilitando um maior controle da espessura dos filmes.

Após a limpeza e hidrofilização da superfície, os substratos foram colocados sobre o *spinner* (Laurell Technologies Corporation®, modelo WS-400B). Espalhou-se uma fina camada da resina sobre o substrato e acionou-se o *spinner* a uma rotação de 4000 rpm por 30 segundos, no qual empregou-se uma aceleração e desaceleração uniforme de 100 rpm. Em seguida, retirou-se o substrato do *spinner* e o colocou sobre uma placa aquecedora à 100 °C por 30 minutos, para remoção prévia de água.

Cristalização dos filmes

Após a remoção prévia de água, os filmes foram levados a um forno tubular (Maitec®, modelo FE50RP), para realização de tratamento térmico à 370 °C por 4

horas, para remoção de material orgânico proveniente da resina polimérica, com taxa de aquecimento de 3 ^{o}C por minuto. Para se obter filmes com a espessura desejada foram repetidos os passos de deposição e remoção de orgânico descritos anterioremente e ao final foi realizado um tratamento térmico à 775 ^{o}C por 30 minutos (taxa de aquecimento de 3 ^{o}C por minuto), visando a cristalização da fase desejada. A Tabela 3 apresenta um resumo das condições de preparação dos filmes que foram estudados neste trabalho.

Tabela 3 - Resumo das condições empregadas na produção dos filmes de CCTO e LNO.

Tipo de Substrato	Número de deposições	Remoção de orgânico	Condições de cristalização
$Pt/TiO_2/SiO_2/Si$	CCTO: 3	370 ^{o}C/4 h	775 ^{o}C/30min.
LNO/Si	LNO: 3 CCTO: 3	370 ^{o}C/4 h 370 ^{o}C/4 h	800 ^{o}C/60min. 775 ^{o}C/30min.
Al_2O_3	CCTO: 3	370 ^{o}C/4 h	775 ^{o}C/30min.

As condições de processamento dos filmes finos de CCTO foram estudadas pelo autor desta tese em trabalhos anteriores, sendo aqui apresentadas apenas as condições otimizadas. Fonte: Tabela elaborada pelo autor deste trabalho.

3.2 Caracterização das amostras

3.2.1 Caracterização estrutural e morfológica

As amostras foram caracterizadas estruturalmente pela técnica de difração de raios-X (DRX), utilizando-se um difratômetro de anodo rotatório (RIGAKU®, modelo RINT2000) operado em 50kV/120mA e utilizando a radiação $K\alpha$ do cobre, com objetivo de identificar as fases cristalinas presentes nas amostras cristalizadas na forma de filmes finos e pastilhas cerâmicas.[80] Para o caso de filmes finos, as análises foram feitas em ângulo rasante no intervalo de ângulos de Bragg de 20-80 graus com passo de 0.02 graus e tempo de coleta de 20 segundos por ponto. Para o caso das pastilhas cerâmicas, as análises foram feitas em ângulo normal no intervalo de ângulos de Bragg de 20-90 graus com passo de 0.02 graus e rotação constante de 20 rpm com tempo de coleta de 3 segundos por ponto. Os difratogramas obtidos foram comparados com as cartas padrões JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) utilizando-se o *software Search Match*®. O estudo quantitativo de fases e a determinação dos parâmetros de rede da cela unitária foram obtidos utilizando-se o método de refinamento Rietveld, através do pacote de programas *TOPAS-Academic*®.

As análises morfológicas foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura com canhão de emissão por campo (FEG-MEV) (JEOL®, modelo 7500F) utilizando detectores de elétrons secundários e retroespalhados.[81] Também foram feitas análises de espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (EDS) (Thermo Scientific®, modelo Noram System Six) para determinação dos elementos químicos presentes nas amostras bem como sua distribuição pela amostra.

As amostras de filmes finos foram analisadas como preparadas, sem o uso de nenhum tratamento térmico ou recobrimento. Por outro lado, as pastilhas foram embutidas em resina e passaram por um processo de polimento utilizando-se lixas d'água de carbeto de silício (3M®) (para o chamado polimento grosso), granulação entre 320 a 1200, e posteriormente com pastas de diamante (TED PELLA *INC.*®) (para o chamado polimento fino), com tamanho de partículas de 1 e 1/4μm. Após o polimento, revelou-se o contorno de grão das amostras através de tratamento térmico em um forno tubular (EDG Equipamentos®, modelo FT-HI/40) à 1050ºC por 10 minutos em atmosfera de ar. Nenhum recobrimento adicional foi necessário para

realização das análises de microscopia eletrônica e EDS. Baseado nas fotomicrografias relativas a cada amostra, o tamanho médio de grão ($\bar{d}$) das pastilhas foi determinado pelo método dos interceptos. [82] Utilizou-se cinco fotomicrografias para cada amostra e 8 linhas para cada fotomicrografia.

3.2.2 Caracterização por espectroscopia de fotoluminescência

O objetivo do uso da técnica de fotoluminescência foi avaliar o grau de ordem/desordem e o tipo de defeito gerado nas pastilhas cerâmicas sinterizadas em diferentes pressões parciais de oxigênio.[83] O sistema de medida é composto de um monocromador (Thermal Jarrel–Ash®, modelo Monospec 27) e uma fotomultiplicadora (Hamatsu®, modelo R446) acoplada a um sistema de aquisição composto de um *lock–in* SR–530 e controlado por um microcomputador. O comprimento de onda de excitação é provido por meio de um laser com íons de kriptônio *(*Coherent Innova®*)*. A potência de saída foi ajustada em 300 mW e a largura da fenda utilizada no monocromador foi de 200 nm. Todas as medidas foram efetuadas a temperatura ambiente e o espectro foi coletado no intervalo de 350 nm a 850 nm. As medidas foram realizadas no Instituto de Física da Universidade de São Paulo – campus de São Carlos.

3.2.3 Caracterização elétrica

Para realização da caracterização em corrente contínua utilizou-se uma fonte de tensão pulsada e estabilizada (Keithley®, modelo 237) com tensão variável de 0 a 1100 V e para realização de medidas cíclicas um femto-amperímetro (Keithley®, modelo 6430) com tensão variável de 0 a 210 V. Estas medidas permitiram determinar os principais parâmetros para análise do comportamento não ôhmico, por exemplo, o coeficiente de não linearidade (α) e corrente de fuga (I_f), e comutação resistiva, relação entre as resistências do estado de alta e baixa resistência.2

<u>Pastilhas cerâmicas:</u>

As pastilhas cerâmicas foram lixadas para obtenção de superfícies planas e paralelas. Em seguida foram depositados pelo método serigráfico eletrodos de prata (*Silver Paste* PSI®), que foram secados inicialmente a temperatura ambiente e posteriormente tratados termicamente à 300 ^{o}C por 30 minutos. As medidas elétricas

foram conduzidas pela aplicação de uma tensão *dc* variável e coleta da respectiva corrente elétrica.

As medidas de tensão-corrente em função da temperatura foram realizadas com auxilio de um criostato (Janis Research Co®) com sistema fechado de refrigeração a base de hélio e um porta amostra de placas paralelas de Pt (desenvolvido pelo autor deste trabalho). As medidas foram feitas no intervalo de temperatura de 130 K a 500 K sobre vácuo de 10^{-3} mtorr. As curvas foram coletadas com intervalo de 20 K com patamar de 30 minutos para estabilização da temperatura.

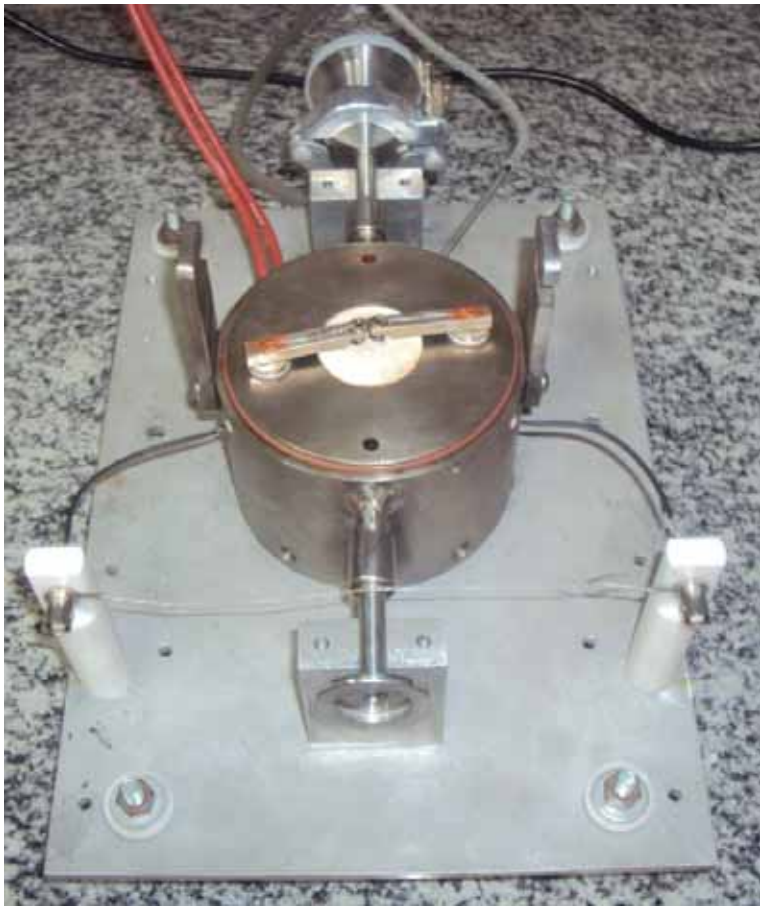
Filmes Finos cerâmicos

Caracterização elétrica: Eletrodos superiores circulares de ouro, com 300 μm de diâmetro, foram depositados sobre a superfície dos filmes de CCTO depositados sobre substratos de Pt e *buffers* de $LaNiO_3$. Estes eletrodos foram depositados à temperatura ambiente pela técnica de *dc-Sputtering* utilizando-se máscaras de sombra, formando-se assim uma configuração tipo capacitor Au/CCTO/eletrodo inferior. As medidas de corrente-tensão foram realizadas no intervalo de temperatura de 25 ^{o}C a 200 ^{o}C, em intervalos de 25 ^{o}C com patamar de 30 minutos para estabilização da temperatura (ver porta amostra na Figura 12). Para as medidas a temperatura ambiente foram utilizados uma mesa para caracterização elétrica de filmes finos (Wentworth Laboratories®, modelo MP1008), composta de microscópio óptico e microposicionadores com fios de Pt como eletrodo de teste.

Caracterização sensora: Eletrodos interdigitados de ouro, com trilhas de 100 μm de largura espaçados por 200 μm, foram depositados sobre a superfície dos filmes de CCTO depositados sobre substratos de alumina. Estes eletrodos foram depositados à temperatura ambiente pela técnica de *dc-Sputtering* utilizando-se máscaras de sombra. As medidas sensoras desses filmes foram realizadas usando uma câmara hermeticamente fechada com uma entrada e uma saída para gases e conectores para realização da medida elétrica. As medidas foram realizadas aplicando-se uma tensão *dc* constante de 20 V e a resposta sensora foi avaliada em função da variação da resistência do material. A resposta sensora foi realizada variando-se a concentração do gás oxidante, neste caso O_2, e a temperatura entre 200 ^{o}C e 300 ^{o}C, a cada 50 ^{o}C, com tempo de patamar de 24h. A variação da

concentração se deu pela mistura dos gases O_2 e N_2, onde o controle da pressão parcial de oxigênio (pO_2) foi feito pela mistura de oxigênio e nitrogênio com o auxílio de fluxômetros (Fluxômetro Cole-Parmer® de 65 mm e Fluxômetro de massa digital MKS® modelo 247). Durante a medida manteve-se constante um fluxo total (O_2 + N_2) em 150 sccm e variou-se a pressão parcial de oxigênio da atmosfera da câmara no intervalo de 0.05 a 12 %pO_2. A Figura 12 ilustra a câmara utilizada para realização das caracterizações sensora e elétrica em função da temperatura.

Figura 12 - Sistema utilizado na realização das caracterizações sensora e elétrica em função da temperatura.



Sistema adaptado por Felix, A. A. e Volanti, D. P. Fonte: Figura elaborada pelo autor deste trabalho.

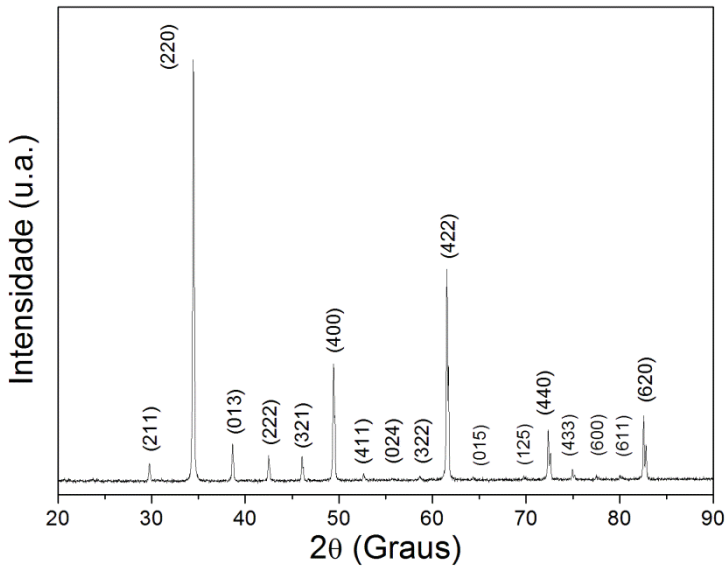
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Pastilhas cerâmicas

4.1.1 Caracterização estrutural e morfológica

Com o objetivo de determinar o tipo de estrutura cristalina e a formação de fases secundárias, o pó calcinado e as amostras sinterizadas em diferentes pressões parciais de oxigênio foram analisados por difração de raios-X (DRX). O difratograma do pó de CCTO está apresentado na Figura 13. Os planos do padrão de difração foram identificados como sendo da fase cúbica de corpo centrado tipo perovskita $CaCu_3Ti_4O_{12}$ com grupo espacial Im3, de acordo com a carta JCPDS 75-2188. O difratograma indica que o pó calcinado está livre de fases secundárias, dentro do limite de detecção da técnica, e a intensidade relativa dos picos indica a presença de uma amostra policristalina sem orientação preferencial.

Figura 13 - Difratograma de raios-X do pó calcinado de CCTO.

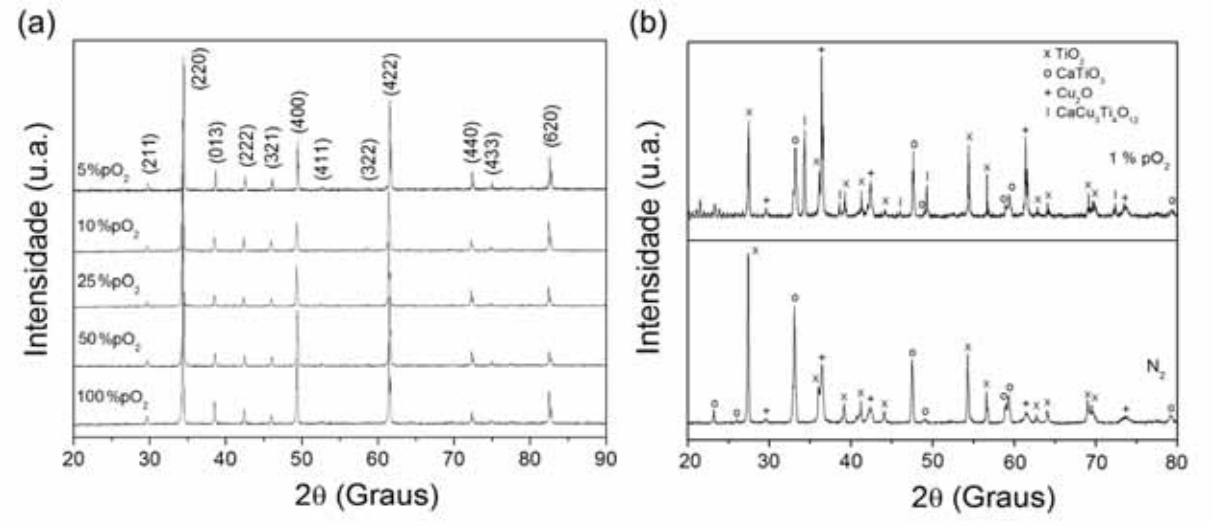


Fonte: Figura elaborada pelo autor deste trabalho.

A Figura 14 apresenta os difratogramas das amostras sinterizadas em diferentes pressões parciais de oxigênio. As amostras sinterizadas de 100 a 5 $\%pO_2$ apresentam a formação monofásica de CCTO, sendo identificada a mesma fase observada para o pó calcinado, sem indicacão de orientação preferencial. Entretanto, na amostra sinterizada em 1 $\%pO_2$ nota-se a formação da fase

$CaCu_3Ti_4O_{12}$ coexistindo com fases $CaTiO_3$ (JCPDS 89-6949), TiO_2 (JCPDS 21-1276) e Cu_2O (JCPDS 78-2076) e na amostra sinterizada em N_2 puro não nota-se mais os picos relativos a fase $CaCu_3Ti_4O_{12}$. Tendo em vista que o material de partida das pastilhas foi pó calcinado monofásico de CCTO, estes resultados indicam uma decomposição na fase $CaCu_3Ti_4O_{12}$ em regimes de baixa pressão parcial de oxigênio e que amostras monofásicas de CCTO somente podem ser obtidas acima de 5 $\%pO_2$, fato sugerido por Jacob et al.[84] baseado em diagramas de fases ternários de CaO-CuO-TiO_2. Eles sugeriram que a fase $CaCu_3Ti_4O_{12}$ pode coexistir com outras fases a base de CaO, TiO_2 e CuO em pressões parcias de até 0.3 $\%pO_2$ e que esta fase não será estável abaixo desta pressão parcial de oxigênio.

Figura 14 - Difratogramas das amostras sinterizadas em (a) 5 a 100 $\%pO_2$ e (b) N_2 puro e 1 $\%pO_2$.

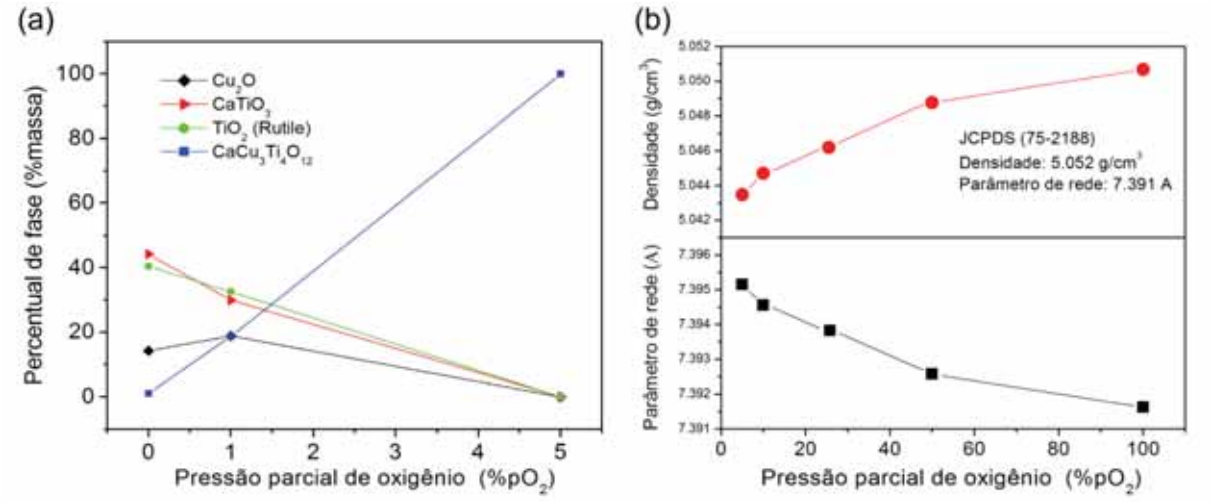


Fonte: Figura elaborada pelo autor deste trabalho.

O aparecimento da fase Cu_2O, na amostra sinterizada em 1 $\%pO_2$, indica que a decomposição do CCTO está ocorrendo predominantemente em consequência da redução do cobre, uma vez que não há a formação direta de fases de titânio reduzido, como por exemplo, TiO ou Ti_2O_3, mas sim das fases $CaTiO_3$ e TiO_2, que poderiam apresentar a presença do cátion Ti^{+3} presente na fase $CaCu_3Ti_4O_{12}$.[35;37] Em outras palavras, baixas pressões parciais de oxigênio induzem a decomposição da fase $CaCu_3Ti_4O_{12}$, aparentemente, em consequência predominantemente da redução do cobre de Cu^{+2} para Cu^{+1}. Em contra partida, pode-se supor que sua formação e, consequentemente, uma estabilização monofásica será dependente da existência de uma concentração limiar de cobre Cu^{+2} coexitindo com Cu^{+1}.

O estudo quantitativo de fases e a determinação dos parâmetros de rede da célula unitária foram obtidos utilizando-se o método de refinamento Rietveld, como ilustrado na Figura 15. Os valores de parâmetro de rede da célula unitária e densidade teórica do material (ver Figura 15b) se aproximam muito dos valores teóricos para a amostra sinterizada em 100 %pO_2, os quais aumentam e diminuem, respectivamente, com a diminuição da pressão parcial de oxigênio, possivelmente, devido a redução do cobre e formação de vacâncias de oxigênio. A quantificação de fases indica a presença apenas da fase CCTO até 5 %pO_2 e sua total decomposição, nas fases Cu_2O, $CaTiO_3$ e TiO_2, na amostra sinterizada em N_2 puro, como ilustrado na Figura 15a. Ou seja, a formação de defeitos catiônicos e vacâncias de oxigênio (discutidos na seção 4.1.2 e 4.1.3) está contribuindo para uma expanção da célula unitária, levando-a a uma desestabilização devido a elevada formação destes defeitos e, consequentemente, à decomposição do material.

Figura 15 - (a) Quantidade das fases formadas na decomposição do CCTO e (b) parâmetro de rede e densidade para as amostras monofásicas sinterizadas em diferentes pressões parciais de oxigênio.

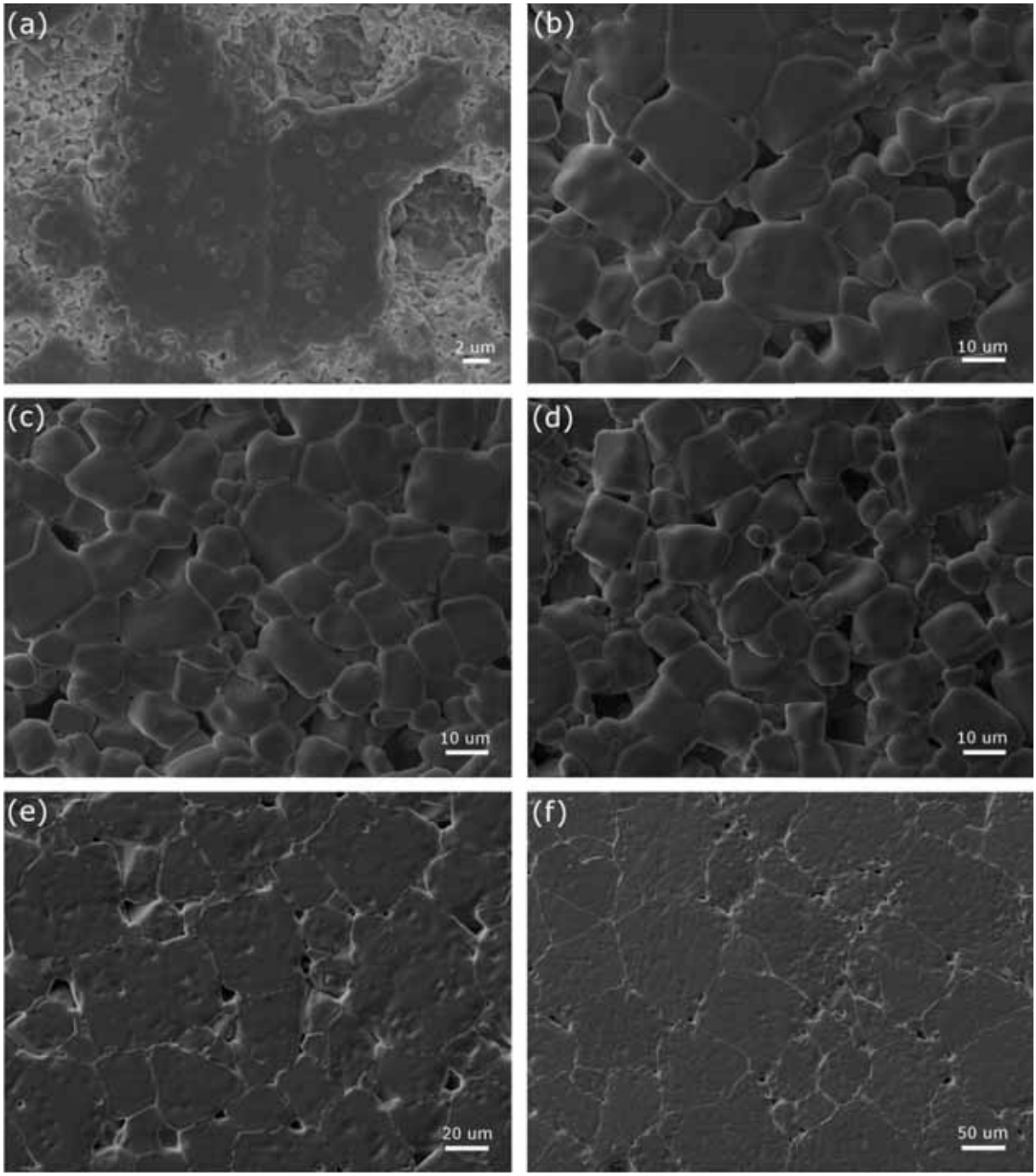


Fonte: Figura elaborada pelo autor deste trabalho.

A análise morfológica destas amostras foi realizada por meio da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A Figura 16 apresentada as fotomicrografias das amostras sinterizadas em diferentes pressões parciais de oxigênio obtidas utilizando-se um detector de elétrons secundários. Tendo em vista que estas amostras foram sinterizadas pelo mesmo tempo e o tamanho dos grãos

do pó calcinado era igual para todas as amostras, esperava-se um tamanho médio de grão similar em todas as amostras.

Figura 16 - Fotomicrografias das amostras sinterizadas em (a) N_2 puro, (b) 5 $\%pO_2$, (c) 10 $\%pO_2$, (d) 25 $\%pO_2$, (e) 50 $\%pO_2$ e (f) 100 $\%pO_2$.



Fonte: Figura elaborada pelo autor deste trabalho.

Entretanto, nota-se que as amostras sinterizadas entre 5 e 25 $\%pO_2$ apresentam uma distribuição e um tamanho médio de grão muito similares,

enquanto as amostras sinterizadas em 50 e 100 $\%pO_2$ apresentam um tamanho de grão muito maior que os exibidos pelas demais amostras. Nota-se ainda uma diminuição do grau de porosidade das amostras com o aumento da concentração de oxigênio, isto é, a alta concentração de oxigênio pode estar contribuindo diretamente para a densificação do material. Logo, estes resultados indicam que regimes de alta concentração de oxigênio associada à elevadas temperaturas de sinterização favorecem o processo de crescimento dos grãos e, consequentemente, a densificação do material. Isto ocorre, possivelmente, em consequência de diversos fatores, tais como o elevado transporte de massa entre os grãos e a alta difusividade do oxigênio na rede em altas temperaturas, dentre outros.[95;96] O tamanho médio de grão ($\bar{d}$) determinado pelo método dos interceptos, com os respectivos desvios padrão, está apresentado na Tabela 4.

Tabela 4 - Tamanho médio de grão **($\bar{d}$)** em função da pressão parcial de oxigênio.

$\%pO_2$	**TMG (μm)**
5	10 (2)
10	11 (2)
25	13 (2)
50	22 (4)
100	54 (8)

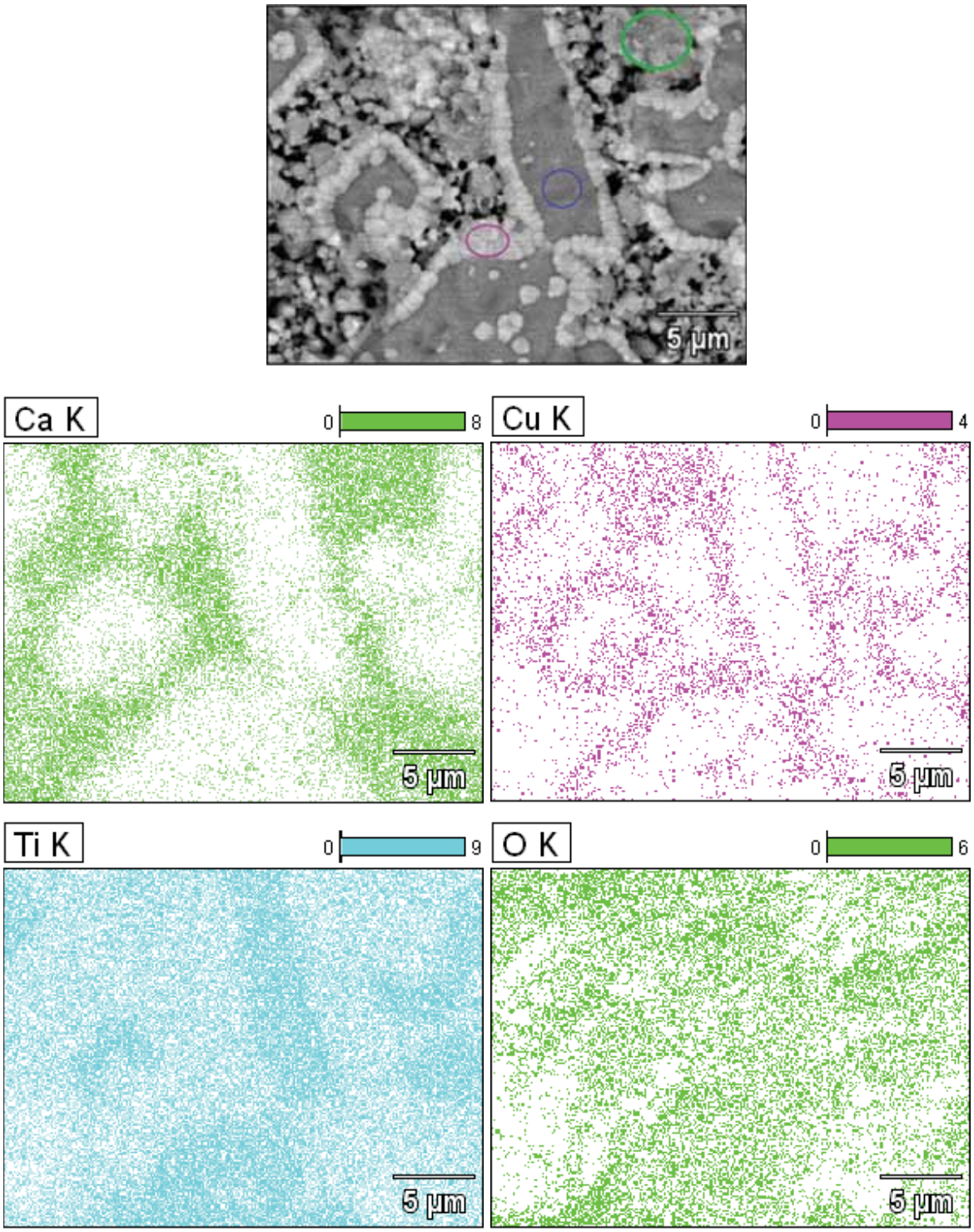
Fonte: Tabela elaborada pelo autor deste trabalho.

Por outro lado, a amostra sinterizada em N_2 puro apresenta regiões densas circundada de regiões porosas composta de grãos pequenos. Como sabe-se essa amostra é composta de mais de uma fase, logo, esta diferença na morfologia deve estar associada à formação das diferentes fases. Entretanto, imagens obtidas utilizando-se um detector de elétrons secundários permite tirar informações apenas da morfologia e não da mudança na composição da amostra, pois a diferença de contraste é proveniente da diferença de altura na amostra.[81] Logo, fez-se necessário uma análise utilizando-se um detector de elétrons retroespalhados nesta amostra, onde neste caso a diferença de contraste é proveniente da diferença do número atômico das fases que compõem a amostra.[81] Logo, foi realizado uma análise de MEV utilizando-se um detector de elétrons retroespalhados associado ao mapeamento de EDS para a amostra sinterizada em N_2 puro (foi analisada uma região da amostra diferente da analisada na Figura 16a), como ilustrado na Figura

17. Nota-se a formação de três regiões distintas: grãos grandes e densos (cor cinza claro), associado a uma maior concentração de Ti (região azul); grãos médios (cor cinza escuro), associado a uma maior concentração de Ca (região verde); grãos pequenos (cor branca), associado a uma maior concentração de Cu (região lilás). Estes grãos estão certamente relacionados às fases TiO_2, $CaTiO_3$ e Cu_2O, respectivamente, corroborando assim os resultados de difração de raios-X, que indicaram a total decomposição do CCTO para a amostra sinterizada em N_2 puro.

Em suma, a formação e estabilização da fase $CaCu_3Ti_4O_{12}$ é dependente da pressão parcial de oxigênio durante o processo de sinterização das amostras. A obtenção desta fase estável e monofásica se dá em pressões parciais de oxigênio superiores a 5 $\%pO_2$ quando sinterizadas à 1100 ^oC, no qual se obtem amostras com grãos maiores e mais densas quanto maior for a concentração de oxigênio durante o processo de sinterização. Tendo em vista os trabalhos de Ramirez et al.[27], que relatam a existência de uma fase rica em cobre na região de contorno de grão e a formação de defeitos planares nos grãos, futuros estudos buscarão investigar as regiões de grão e contorno de grão pela técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) nestas amostras.

Figura 17 - Fotomicrografia da amostra sinterizada em N_2 puro e respectivo mapeamento de EDS para os átomos de Ca, Cu, Ti e O.



Fonte: Figura elaborada pelo autor deste trabalho.

4.1.2 Caracterização por espectroscopia de fotoluminescência

Diversos estudos têm relatado a existência de fotoluminescência (FL) relacionada ao ordenamento/desordenamento estrutural em compostos à base de titânio, sendo o $CaTiO_3$ o mais estudado.[85;86] Tal efeito normalmente é associado a formação de *clusters* formadores da rede associado a vacâncias de oxigênio e ao aumento na desordem do sistema. Entretanto, estudos recentes utilizando-se da técnica *X-ray Absorption Near Edge Structure* (XANES) indicaram que a fotoluminescênica em titanatos é afetada não apenas pela desordem estrutural dos *clusters* formadores da rede, mas também pela desordem estrutural nos *clusters* modificadores da rede.[87]

O efeito de fotoluminencência tem sido observado em compostos de CCTO, entretanto, a intensidade de emissão neste composto é muito menor que a observada em outros titanatos.[8;88] Recentemente, Oliveira et al.[88] propuseram um modelo para a emissão de fotoluminescência no CCTO. Este modelo, muito similar ao modelo descrito por De Lazaro et al.[87] para o caso do $CaTiO_3$, baseia-se na formação de *clusters* formadores e modificadores da rede associados ao titânio e cálcio ou cobre, respectivamente, onde vacâncias de oxigênio funcionam com estabilizadores da rede devido a compensação de carga.

Assim, utilizando-se da notação de Kröger-Vink, os formadores de rede no CCTO são dados por

$$[\mathrm{TiO_6}]^{\mathrm{x}} + [\mathrm{TiO_5V_O^x}] \rightarrow [\mathrm{TiO_6}]' + [\mathrm{TiO_5V_O^{\bullet}}] \quad (1)$$

$$[\mathrm{TiO_6}]^{\mathrm{x}} + [\mathrm{TiO_5V_O^{\bullet}}] \rightarrow [\mathrm{TiO_6}]' + [\mathrm{TiO_5V_O^{\bullet\bullet}}] \quad (2)$$

e os modificadores de rede

$$[\mathrm{CuO_4}]^{x} + [\mathrm{TiO_6}]' \rightarrow [\mathrm{CuO_4}]' + [\mathrm{TiO_6}]^{x} \quad (3)$$

$$[\mathrm{CuO_4}]^{x} + [\mathrm{CaO_{12}}]' \rightarrow [\mathrm{CuO_4}]' + [\mathrm{CaO_{12}}]^{x} \quad (4)$$

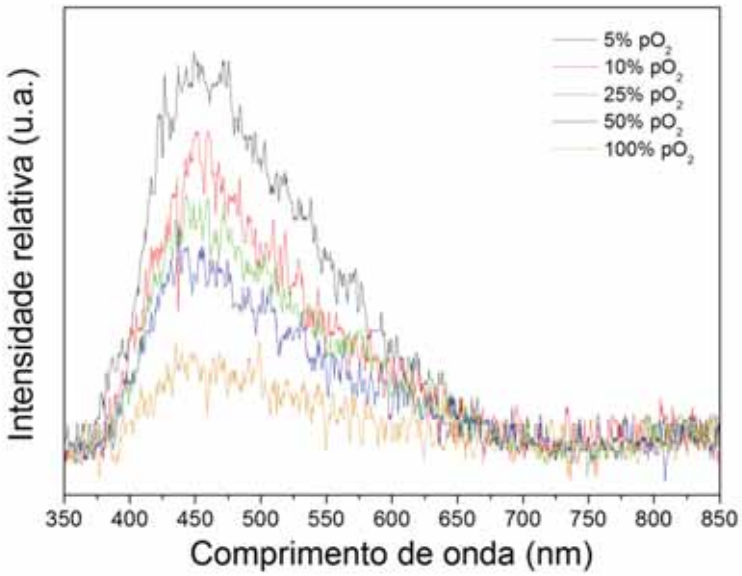
$$[\mathrm{CaO_{12}}]^{x} + [\mathrm{CaO_{11}}V_O^{x}] \rightarrow [\mathrm{CaO_{12}}]' + [\mathrm{CaO_{11}}V_O^{\bullet}] \quad (5)$$

$$[\mathrm{CaO_{12}}]^{x} + [\mathrm{CaO_{11}}V_O^{\bullet}] \rightarrow [\mathrm{CaO_{12}}]' + [\mathrm{CaO_{11}}V_O^{\bullet\bullet}] \quad (6)$$

$$[\mathrm{CuO_4}]' \xrightarrow{\mathrm{e^-}} [\mathrm{CuO_4}]^{x} \text{ para } \mathrm{Cu^{+2}} \text{reduzindo para } \mathrm{Cu^{+1}} \quad (7)$$

Os autores sugerem que o principal mecanismo responsável pela fotoluminescência no CCTO está diretamente relacionado à formação/anulação de vacâncias de oxigênio. Dessa forma, tendo em vista que a formação de vacâncias de oxigênio deve ser o principal mecanismo em funcionamento devido as condições de processamento das pastilhas cerâmicas deste trabalho, medidas de FL foram realizadas, como mostrado na Figura 18.

Figura 18 - Espectros de fotoluminescência das amostras de CCTO sinterizadas em diferentes pressões parciais de oxigênio.



Fonte: Figura elaborada pelo autor deste trabalho.

Nota-se que todos espectros apresentam uma banda larga de emissão no intervalo de 400-550 nm com a intensidade de emissão diminuindo para as amostras sinterizadas em altas concentrações de oxigênio. A emissão neste intervalo de comprimento de onda é associada usualmente a formação de vacâncias de oxigênio e a variação de intensidade de emissão é associada ao ordenamento estrutural em titanatos, conforme proposto por Longo et al.[85] Dessa forma, pode-se sugerir que o aumento da concentração de oxigênio durante o processo de sinterização conduz a uma menor formação de vacâncias de oxigênio e, consequentemente, a uma diminuição da fotoluminescência, corroborando o modelo proposto por Oliveira et al.[88] Em adição, a diminuição da intensidade de emissão indica um maior ordenamento estrutural, corroborando os dados de difração de raios-X obtidos neste trabalho, os quais indicam uma diminuição do parâmetro de rede da célula unitária

com aumento da concentração de oxigênio. Em outras palavras, a formação de uma menor concentração de vacâncias de oxigênio em regimes de alta concentração de oxigênio durante o processo de sinterização induz o sistema a um maior grau de simetria degradando a propriedade de fotoluminescência no CCTO.

Em suma, o aumento da concentração de oxigênio induzirá uma diminuição de vacâncias de oxigênio conduzindo a diminuição da emissão de fotoluminescência no CCTO ou vice-versa. Entretanto, antes de se afirmar que este é o principal mecanismo responsável pela fotoluminescencia no CCTO, estudos adicionais utilizando-se as técnicas de *X-ray Absorption Near Edge Structure* (XANES) e *Extended X-ray Absorption Fine Structure* (EXAFS) devem ser feitos na tentativa de elucidar a origem da fotoluminescência e propor um melhor modelamento teórico para este sistema.

4.1.3 Caracterização elétrica

4.1.3.1 Comportamento não ôhmico

A principal característica de materiais não ôhmicos é o seu comportamento não linear quantificado pelo coeficiente de não linearidade (α), que expressa o quanto o material se afasta da resposta ôhmica, o qual pode ser obtido pelas relações empíricas de corrente (I) vs. tensão (V) (Eq. 8) ou densidade de corrente (J) vs. campo elétrico (E) (Eq. 9):[2]

$$I = CV^{\alpha} \quad (8)$$

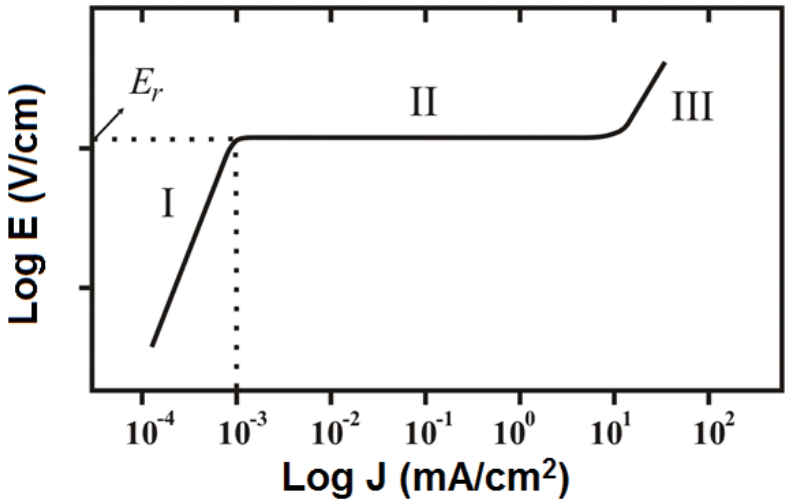
$$J = DE^{\alpha} \quad (9)$$

onde *C* e *D* são constantes relacionadas com a microestrutura.

A curva E vs J ilustrada na Figura 19 descreve o comportamento de um sistema não ôhmico ideal. De acordo com a literatura,[2] é possível distinguir três regiões distintas:

I) Região linear (região de baixa densidade de corrente): regida pela Lei de Ohm, no qual a resistência do varistor é controlada pelas características físico-químicas do contorno de grão.

Figura 19 - Curva de densidade de corrente (J) por campo elétrico (E) para o comportamento de um material não ôhmico ideal.



Fonte: Figura elaborada pelo autor deste trabalho.

II) Região de ruptura ou de não linearidade: a transição da região I para a II delimita a transição do comportamento isolante para condutor, sendo mais rápida quanto maior for o valor do coeficiente de não linearidade (α), o qual é calculado pela seguinte expressão.

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

III) Região de pós-ruptura (região de alta densidade de corrente): volta a ser regida pela lei de Ohm. Entretanto, nesta região a resistência está relacionada à resistência intrínseca dos grãos, sendo muito importante em estudos de degradação em materiais varistores.

Outros dois parâmetros são muito importantes: a corrente de fuga (I_f) e o campo elétrico de ruptura (E_r).[94] A transição da região I para a II é delimitada por um aumento repentino da densidade de corrente que ocorre em um campo elétrico específico denominado de campo elétrico de ruptura, que, por definição, é o campo elétrico quando a densidade de corrente atinge o valor de 1 mA/cm^2. Este parâmetro delimita a faixa de tensão em que se pode utilizar determinado material como em um varistor de alta tensão, por exemplo. Assim, próximo a tensão de ruptura ocorre um aumento repentino da corrente que passa pelo material com um pequeno aumento na tensão aplicada, isto é, fisicamente há um aumento no número de elétrons que

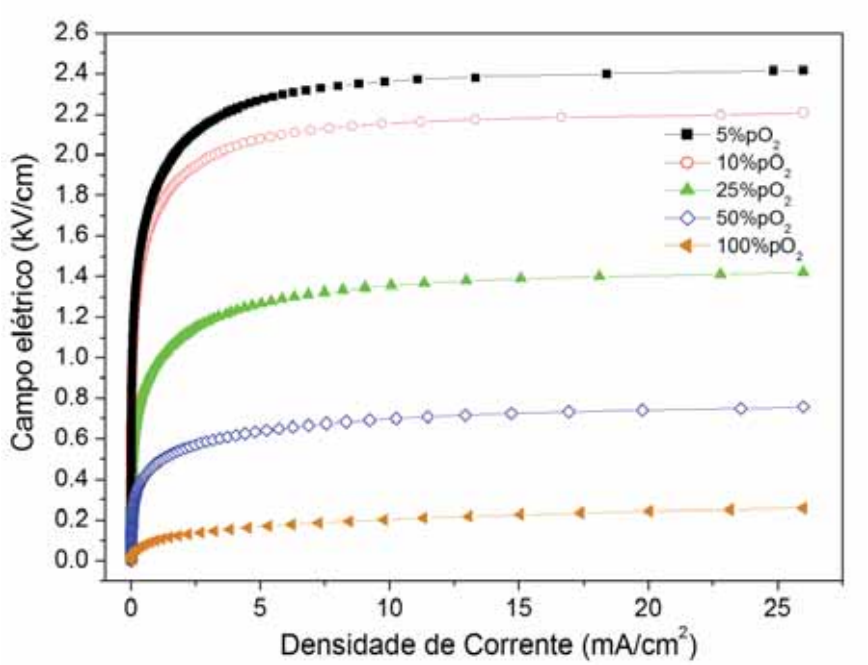
consegue passar através das barreiras de potencial, gerando o que é chamado de corrente de fuga (I_f), o qual está relacionada à eficiência das barreiras de potencial. Assim, por definição, a corrente de fuga é a corrente que passa pelo material quando o mesmo está sujeito à 80% do campo elétrico de ruptura (E_r).

Sabe-se que as propriedades elétricas de cerâmicas de CCTO são fortemente influenciadas pelo tipo de atmosfera durante tratamentos térmicos pós sinterização em diferentes condições de atmosfera.[22] Entretanto, não há relatos na literatura de um estudo sistemático da influência da pressão parcial de oxigênio durante o processo de sinterização nas propriedades elétricas do CCTO. A Figura 20 ilustra as curvas do campo elétrico aplicado em função da densidade de corrente para as amostras sinterizadas em diferentes pressões parciais de oxigênio e a Tabela 5 apresenta os valores do coeficiente de não linearidade, campo de ruptura, corrente de fuga, e coeficiente $1/\beta^2$ (termo relacionado à largura da barreira de potencial como mostrado na Equação 13) para estas amostras.

As amostras apresentam um comportamento não ôhmico bem acentuado para as amostras sinterizadas em baixas concentrações de oxigênio, com valores de α da ordem de 10, e que descressem para aproximadamente 3 para a amostra de 100 $\%pO_2$. Observa-se ainda pela Figura 21a que os valores de campo elétrico de ruptura (E_r) diminuem e da corrente de fuga (I_f) aumentam exponencialmente com o aumento da pressão parcial de oxigênio. Em um primeiro momento estes resultados parecem destoar do que vem sendo relatado para cerâmicas de CCTO, isto é, o aumento da concentração de oxigênio deveria levar a um aumento de E_r e a uma dimin

uição de I_f.[48] Entretanto, os valores do coeficiente $1/\beta^2$ indicam que pode estar ocorrendo modificações da largura da barreira de potencial, isto é, o aumento da pressão parcial de oxigênio parece induzir modificações na barreira de potencial, possivelmente, devido modificações na concentração de defeitos na barreira.

Figura 20 - Campo elétrico vs. densidade de corrente para as amostras sinterizadas em diferentes pressões parciais de oxigênio.



Medidas realizadas com intervalos de 1 V e *delay* de 1s por ponto. Fonte: Figura elaborada pelo autor deste trabalho.

Tabela 5 - Parâmetros das características não ôhmicas das amostras sinterizadas em diferentes pressões parciais de oxigênio.

$\%pO_2$	TMG (μm)	α	E_r (V/cm)	I_f (μA)	$1/\beta^2$
5	10 (2)	10.4	1847	100	23.0
10	11 (2)	9.8	1727	102	20.7
25	13 (2)	6.8	973	110	17.1
50	22 (4)	6.2	480	132	11.1
100	54 (8)	3.2	105	220	4.5

Fonte: Tabela elaborada pelo autor deste trabalho.

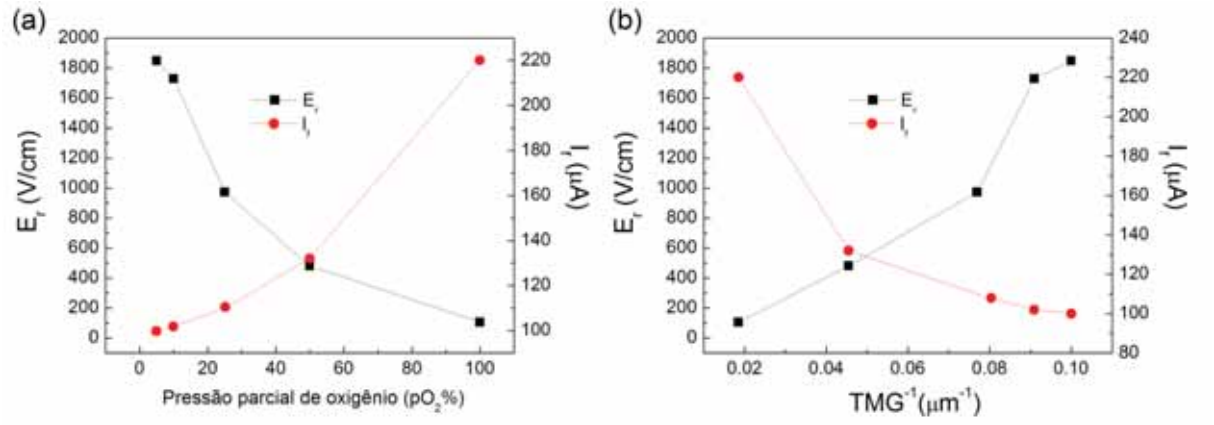
A diminuição de E_r em varistores clássicos está normalmente associada ao aumento do tamanho de grão, onde nota-se um comportamento linear entre E_r com o inverso do tamanho médio de grão $[(TMG)^{-1}]$.[2] A Figura 21b mostra a variação de E_r com $[(TMG)^{-1}]$ para as amostras sinterizadas em diferentes pressões parciais de oxigênio, na qual nota-se um comportamento não linear de E_r com $[(TMG)^{-1}]$. Este fato corrobora os resultados obtidos por Ribeiro et al.[89], que mostraram que amostras sinterizadas em diferentes tempos de sinterização também apresentavam um comportamento não linear de E_r com $[(TMG)^{-1}]$, ou seja, o campo de ruptura no

CCTO não segue as características de um varistor clássico. Observa-se ainda que na amostra sinterizada a 25 $\%pO_2$ ocorre uma diminuição abrupta de E_r, o valor diminui quase pela metade, em relação a amostra sinterizada a 10 $\%pO_2$, mas não nota-se um aumento significativo do tamanho médio de grão. Dessa forma, o aumento do tamanho médio de grão poderia explicar a variação de E_r nas amostras sinterizadas a 50 e 100 $\%pO_2$, entretanto, não explicaria os resultados observados para as amostras sinterizadas à 5, 10 e 25 $\%pO_2$, que apresentam um tamanho médio de grão praticamente constante.

Por outro lado, o aumento da corrente de fuga em varistores clássicos indica um aumento de barreiras não efetivas, isto é, o aparecimento de caminhos de percolação.[2] Nas amostras deste trabalho nota-se um aumento abrupto da corrente de fuga para a amostra sinterizada a 100 $\%pO_2$, indicando que esta amostra pode apresentar um número maior de barreiras não efetivas em relação às demais amostras. Nota-se também que mesmo com o aumento do tamanho de grão para a amostra sinterizada em 50 $\%pO_2$, o grão mais que dobra de tamanho, não há uma variação significativa da corrente de fuga em relação as amostras sinterizadas em menores pO_2 (ver Figura 21). Logo, os resultados deste trabalho indicam que a concentração de oxigênio pode estar diretamente relacionada com o aumento da formação de barreiras não efetivas independentemente da variação do tamanho de grão.

Marques et al.[49] mostraram que a falta de oxigênio pode conduzir à difusão de oxigênio do grão em direção ao contorno de grão, deixando o contorno mais resistivo e, consequentemente, melhorando as características não ôhmicas. Logo, algo semelhante poderia estar ocorrendo nestas amostras devido a variação da concentração de oxigênio durante o processo de sinterização. Isto é, regimes de baixa concentração de oxigênio conduziriam a uma maior formação de defeitos, em consequência da redução dos cátions de cobre e titânio e formação de vacâncias de oxigênio (corroborrando os dados de fotoluminescência deste trabalho), enquanto regimes de alta concentração reduziria a formação destes defeitos. Assim, baseado nos resultados acima discutidos, pode-se supor que a elevada temperatura de sinterização associada às diferentes concentrações de oxigênio durante este processo levam a uma variação na concentração de defeitos na região de grão e contorno de grão alterando as propriedades não ôhmicas no CCTO.

Figura 21 - Campo elétrico de ruptura (E_r) e corrente de fuga (I_f) em função (a) da pressão parcial de oxigênio (%pO_2) e (b) do inverso do tamanho médio de grão (TMG^{-1}).



Fonte: Figura elaborada pelo autor deste trabalho.

Alguns trabalhos na literatura têm descrito o comportamento do contorno de grão em cerâmicas semicondutoras utilizando espectroscopia de impedância. Tais trabalhos demonstraram que a capacitância do contorno de grão em cerâmicas eletrônicas é dependente de um campo elétrico *dc* sobreposto a um campo elétrico *ac*, isto é, o contorno de grão em cerâmicas eletrônicas apresenta um comportamento similar ao observado em interfaces metal-semicondutor tipo Schottky.[90;91] A estrutura eletrônica no contorno de grão pode ser equivalente a de uma interface semicondutor-isolante-semicondutor com grãos com condutividade do tipo-n. Isso resulta na dobra da banda de condução em todo o contorno de grão devido à formação de uma barreira de potencial dupla (barreiras *back-to-back*) na interface entre os grãos. Estas barreiras são criadas em consequência do aprisionamento de cargas em estados aceptores e uma camada formada por cargas negativas no contorno do grão, ou seja, uma barreira de potencial de altura (Φ_b) e largura da camada de depleção (ω).[52;53; 92] Características semelhantes foram sugeridas por Zang et al.[51] para cerâmicas de CCTO, no entanto, não foi especificado o papel de cada cátion ou quais tipos de defeitos estariam contribuindo para a formação das barreiras de potencial e/ou provado o tipo de condutividade do tipo Schottky no CCTO.

Dessa forma, julgou-se necessário a realização de um estudo baseado no trabalho de Pianaro et al.[93] para comprovação de que o CCTO apresenta uma condutividade do tipo Schottky, para, posteriormente, investigar-se os mecanismos

que contribuem para a formação da barreira de potencial neste material e sugerir uma configuração para estas barreiras.

Com base na teoria de semicondutores é possível descrever a condução elétrica por corrente contínua em semicondutores usando dois tipos de barreira de potencial: Schottky ou Poole-Frenkel.[92] No processo de emissão Schottky elétrons são emitidos através da barreira de potencial pela ação da temperatura e do campo elétrico, mas a emissão é mais influenciada pela temperatura. A densidade de corrente (J) e o campo elétrico aplicado (E) seguem a relação:

$$J = A^{*}T^{2}\exp\left[\frac{-\left(\Phi_{B}-\beta\sqrt{E}\right)}{kT}\right] \tag{11}$$

onde A* é a constante de Richardson do material, k é a constante de Boltzmann, Φ_B é a altura da barreira de potencial e β é uma constante relacionada à largura da barreira de potencial.

Por outro lado, o processo de emissão Poole-Frenkel assume a formação de estados de aprisionamento devido um potencial Coulombiano na região do contorno de grão. Assim, a condução elétrica é mais influenciada pelo campo elétrico e a redução da barreira Poole-Frenkel é maior do que no caso da emissão Schottky em um fator de 2, mas a altura da barreira é a mesma em ambos os processos. Assim, a expressão para a emissão Poole-Frenkel é a seguinte:

$$J = cE\exp\left[\frac{-\left(\Phi_{B}-2\beta\sqrt{E}\right)}{kT}\right] \tag{12}$$

onde, c é uma constante e os demais termos são os mesmo definidos para a equação (11). Em ambos os processos, para o caso de barreiras *back-to-back* a constante β é uma constante intrínseca do material e está relacionado com o número de grãos por unidade de comprimento (n) e a largura da barreira (ω),[93] dado por:

$$\beta \propto (n\omega)^{1/2} \tag{13}$$

Logo, com o objetivo elucidar que tipo de barreira melhor descreve a região de contorno de grão nas pastilhas cerâmicas de CCTO, foi realizado um estudo

baseado nos modelos de condutividade de Schottky e Poole-Frenkel. Escolheu-se a amostra sinterizada em 25 %pO_2 para realização das medidas de corrente-tensão em função da temperatura, pois esta amostra foi processada em condições de pressão parcial de oxigênio similares àquelas usualmente relatadas na literatura, isto é, em ar estático.[6] Assim, baseado nas equações 11 e 12, obteve-se os valores de Ln (J/T^2) (modelo de Schottky) e Ln (J/E) (modelo de Poole-Frenkel), ou seja, a densidade de corrente foi normalizada pela temperatura e campo elétrico, respectivamente, para cada medida de corrente-tensão relativa a uma determinada temperatura. A Figura 22 mostra as curvas de Ln (J/T^2) vs. $E^{1/2}$ e Ln (J/E) vs. $E^{1/2}$ para os ambos modelos de condutividade. Em seguida, para determinação do valor da altura da barreira de potencial (Φ_B) é necessário eliminar o termo relacionado ao campo elétrico nas equações 11 e 12, isto é, é necessário determinar o valor da densidade de corrente de saturação (J_0). Logo, extrapolou-se o valor de J pra E = 0 na região de baixa densidade de corrente, região relacionada ao contorno de grão, para cada temperatura em ambos os modelos, como mostrado na Figura 23, e determinou-se o valor de β para ambos modelos baseado no coeficiente angular destas mesmas curvas (ver equações inseridas na Figura 23).

Em seguida, com um valor de J_0 para cada temperatura, determinou-se o valor da altura da barreira de potencial (Φ_b) baseado no coeficiente angular das curvas de J_0 vs. 1/T e das constantes A* e c para os modelos de Schottky e Poole-Frenkel, respectivamente, baseado no coeficiente linear destas mesmas curvas (ver equações inseridas na Figura 24). A Figura 24 mostra as curvas de Ln (J_0/T^2) vs. 1/T e Ln (J_0/E) vs. 1/T e os valores das constantes e da altura da barreira de potencial extraídos a partir destas curvas estão apresentados na Tabela 6. Os valores para a altura de barreira obtida pelo modelo de Poole-Frenkel (0.24 eV) e Schottky (0.21eV) modelos são muito semelhantes, com um desvio de cerca de 15%. Estes valores são consistentes com a teoria de semicondutores que afirma que ambos os modelos devem ter a mesma altura da barreira de potencial. Pianaro et al.[93] tem demonstrado para cerâmicas de SnO_2 que o valor de β para o modelo Poole-Frenkel é metade do valor de β para o modelo de Schottky, mesmo comportamento observado neste trabalho para cerâmicas de CCTO.

Figura 22 - Curvas de (a) Ln (J/T^2) vs. $E^{1/2}$ e (b) Ln (J/E) vs. $E^{1/2}$ para a amostra sinterizada em 25 %pO_2 para diferentes temperaturas.

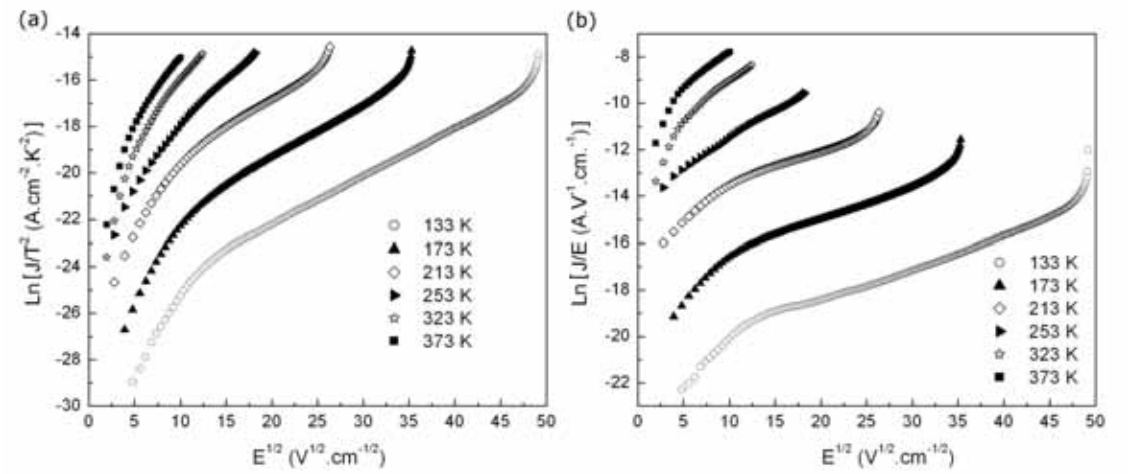


Figura 23 - Extrapolação para determinação da densidade de corrente de saturação (J_0) para o modelo de (a) Schottky e (b) Poole-Frenkel.

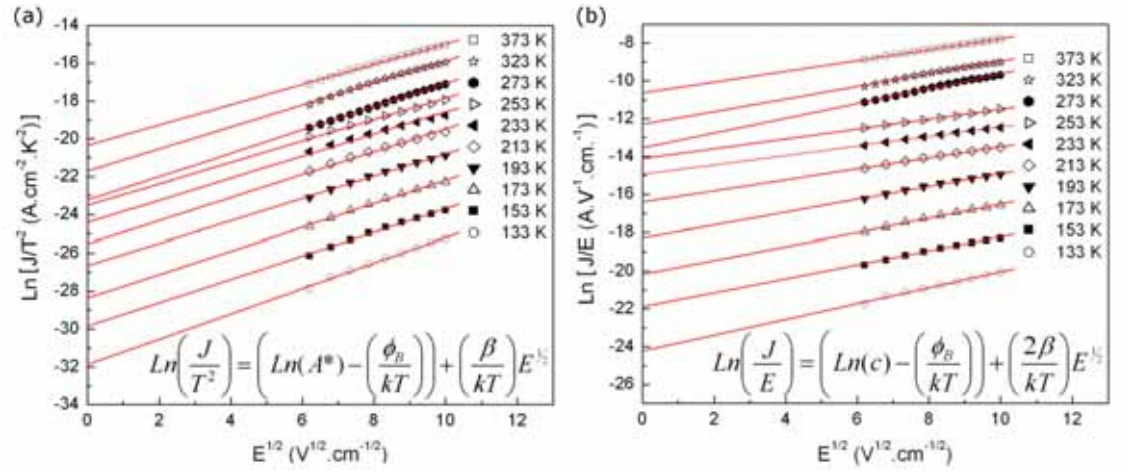
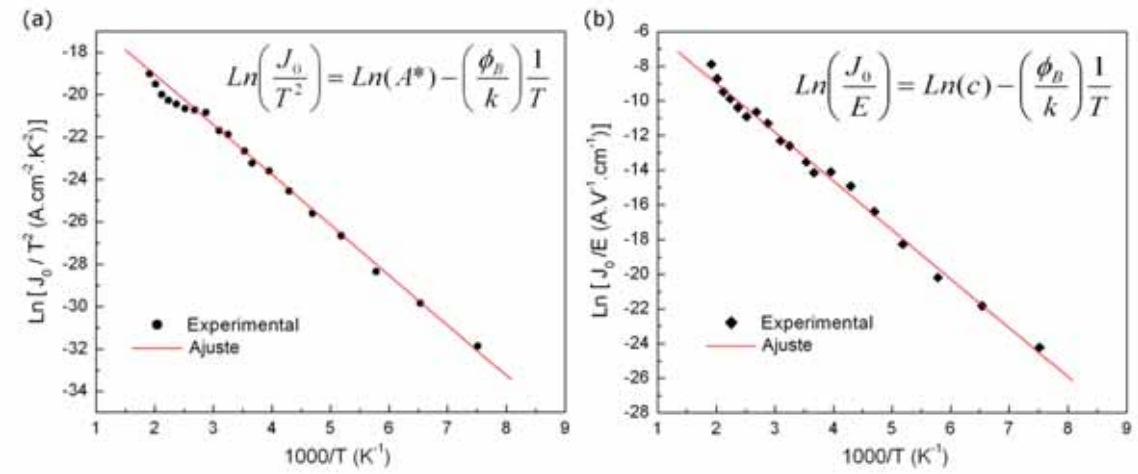


Figura 24 - Curvas de (a) Ln (J_0/T^2) vs. 1/T e (b) Ln (J_0/E) vs. 1/T para determinação da altura da barreira de potencial.



Fonte: Figuras elaboradas pelo autor do trabalho.

Logo, para determinar o mecanismo de condução que melhor descreve o transporte elétrico em cerâmicas de CCTO é necessário simular as curvas J vs. E para ambos os modelos utilizando-se as equações 11 e 12 e os valores de constante apresentados na Tabela 6. As curvas simuladas e experimentais são apresentadas graficamente na Figura 25 para os dois modelos em três diferentes temperaturas (253 K, 300 K e 373 K).

Tabela 6 - Valores da altura da barreira (Φ_b) e das constantes A* e c para os modelos Schottky e Poole-Frenkel.

Modelo	Φ_b (eV)	Constantes		1000β (eV. $V^{-1/2}.cm^{1/2}$)		
		A* ($A.cm^{-2}.K^{-2}$)	c ($A.cm^{-1}.V^{-1}$)	253 (K)	300 (K)	373 (K)
Schottky	0.21 ± 0.01	$6.05x10^{-7}$	--	12.99	16.32	18.64
Poole - Frenkel	0.24 ± 0.01	--	3.49×10^{-2}	5.68	8.31	9.23

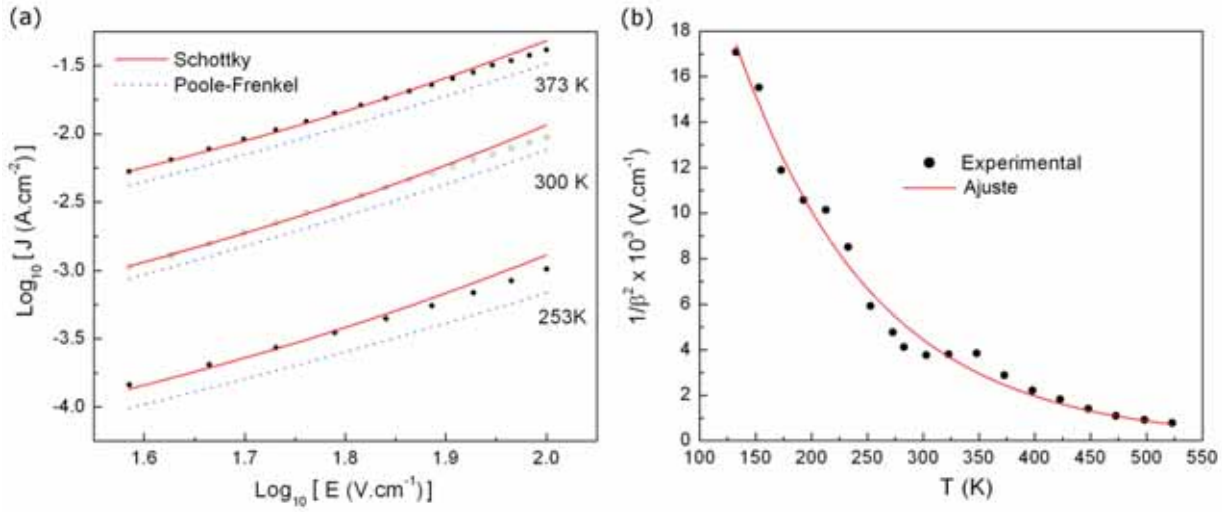
Fonte: Tabela elaborada pelo autor deste trabalho.

As curvas simuladas para o modelo Schottky se ajustam aos resultados experimentais quase perfeitamente para todas as temperaturas. Por outro lado, usando o modelo de Poole-Frenkel as curvas são praticamente paralelas e claramente não se ajustam aos resultados experimentais. Isso indica que as barreiras de potencial em cerâmicas de CCTO são mais influenciadas pela temperatura do que pelo campo elétrico para a região de baixa campo elétrico. Portanto, os resultados utilizando medidas *dc* corroboram os resultados relatados na literatura para medidas *ac,* ou seja, cerâmicas de CCTO apresentam uma condutividade do tipo Schottky.[35] No entanto, os valores de Φ_b obtido por Adams et al.[35] para medidas *ac* com campo *dc* sobreposto (0.46 eV para 15V), são maiores do que os valores de medidas *dc* (0.21 eV) obtidas neste trabalho. Esta diferença entre os valores da altura da barreira pode estar relacionada com a atmosfera de sinterização estática e dinâmica, uma vez que é conhecido que cerâmicas de CCTO são muito sensíveis ao procedimento experimental utilizado.[22]

Além disso, Zang et al.[51] prevê que a diminuição da largura da barreira de potencial poderia contribuir para um aumento da constante dielétrica em cerâmicas de CCTO. A Figura 25 mostra a curva de $1/\beta^2$ vs. temperatura absoluta obtida para o modelo Schottky. Estes dados mostram qualitativamente que a largura da barreira segue uma dependência inversamente exponencial com a temperatura. Isto é, estes

dados mostram que o coeficiente angular nas curvas Ln (J/T^2) vs. $E^{1/2}$ (Figura 23a) são praticamente constantes (0.55 ± 0.05), ou seja, β/kT é constante, mas β (e, consequentemente, a largura da barreira) é dependente da temperatura. Portanto, a redução da largura da barreira com a temperatura pode estar contribuindo diretamente para um aumento da constante dielétrica em pastilhas cerâmicas de CCTO, conforme sugerido por Zang, fato que será melhor estudado em trabalhos futuros utilizando-se medidas *dc* e *ac*.

Figura 25 - (a) Simulação das curvas de J vs. E para os modelos de Schottky e Poole-Frenkel para os dados experimentais a diferentes temperaturas e (b) curvas do comportamento da largura da barreira em uma função da temperatura.



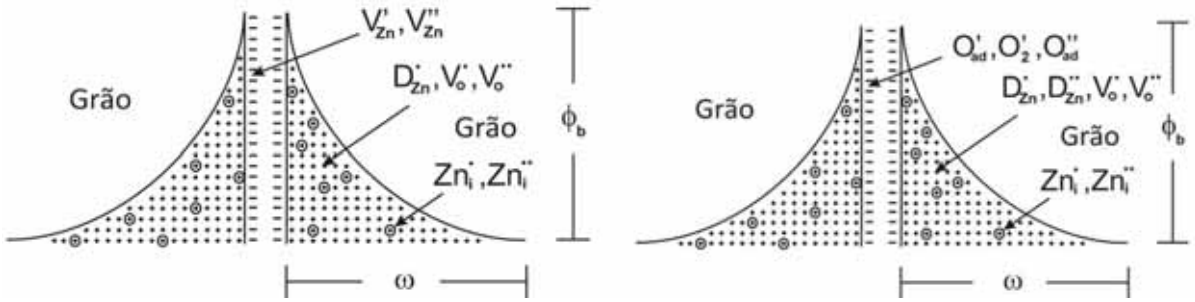
Fonte: Figura elaborada pelo autor deste trabalho.

Dessa forma, estes resultados mostram claramente que as barreiras de potencial no CCTO são mais sensíveis à temperatura e seguem uma condutividade do tipo Schottky. Logo, pode-se supor que todas as amostras deste trabalho apresentam uma condutividade do tipo Schottky e, tendo em vista a formação de CCTO livre de fases secundárias, espera-se que a formação da barreira de potencial na região de contorno de grão neste material seja proveniente da formação de defeitos intrínsecos do material e que ocorra em consequência da variação da concentração de oxigênio durante o processo de sinterização.

Assim, sabe-se a formação e o equilíbrio de defeitos formados na região de contorno de grão são os responsáveis pela formação das barreiras de potencial em materiais varistores. Na região intergranular há o aumento da densidade de cargas negativas aprisionadas, que pode ser composta de vacâncias de metal, modelo

descrito por Gupta et al.[53], ou oxigênio adsorvido, modelo proposto por Leite et al.[52], que é contrabalanceada por uma camada de depleção positivamente carregada, podendo ser cátions intersticiais ou substitucionais carregados positivamente, propiciando assim o surgimento de uma barreira de potencial do tipo Schottky na região de contorno de grão. Representações dos modelos de barreira de potencial propostos por Gupta e Leite estão exibidas na Figura 26.

Figura 26 - Modelos de barreira de potencial propostos para sistemas varistores de ZnO.



Modelo de Gupta Modelo de Leite

Fonte: Figura adaptada pelo autor deste trabalho baseado no trabalho de Orlandi (2002).[94]

Logo, deve-se buscar entender a formação/anulação de defeitos na região de contorno de grão, os quais acredita-se estarem associados a dois mecanismos: a redução dos metais de transição que compõem o CCTO e a formação de vacâncias de oxigênio. Para compreender estes fenômenos a notação Kröger-Vink será usada para descrever a carga eletrônica das espécies formadas no sistema $CaCu_3Ti_4O_{12}$.

Os resultados de fotoluminescência deste trabalho indicaram o aumento da concentração de vacâncias de oxigênio em função da concentração de oxigênio da atmosfera de sinterização, as quais aparecem em maior concentração para as amostras sinterizadas em menores concentrações de oxigênio. Em adição, Li et al.[95] propuseram que a migração de vacâncias de oxigênio é o mecanismo dominante no processo de degradação em cerâmicas de CCTO à altas temperaturas. Logo, poderia-se supor uma reação para formação/anulação de vacâncias de oxigênio durante o processo sinterização da amostra, onde a formação/anulação destas vacâncias poderia induzir a formação de defeitos eletrônicos negativamente carregados pela modificação dos átomos vizinhos da rede. Estes defeitos poderiam ser vacâncias de metais duplamente ionizadas e seriam associadas ao sítio modificado na rede, podendo ser as seguintes espécies: $V''_{Ca}, V''_{Cu}, 1/2V''''_{Ti}$. Em outras

palavras, a formação de vacâncias de oxigênio positivamente ionizadas ($V_O^{\bullet\bullet}$) estaria associada à formação de vacâncias de metal negativamente ionizadas (V_M''), isto é, ocorreria a formação de um defeito associado (ou enclausurado), para se manter a eletroneutralidade da região de contorno de grão. Assim, pode-se sugerir a seguinte reação:

$$\boldsymbol{O_0^x \leftrightarrow \frac{1}{2}\, O_2(g) + (V_O^{\bullet\bullet} - V_M'')^x} \qquad (14)$$

Em adição a este mecanismo, sabe-se que o CCTO apresenta em sua rede a presença de átomos com diferentes estados de oxidação, em consequência da formação de espécies reduzidas de titânio e cobre.[37;38] Sabe-se também que o processo de redução em metais de transição induz a formação de um defeito negativamente carregado e de um buraco eletrônico, o qual poderia ser associado a formação de uma vacância de oxigênio.[96] Logo, é de se supor que existam defeitos ionizados distintos para os diferentes metais de transição que compõem o CCTO e que, portanto, também poderiam influenciar na formação da barreira de potencial. Assim, pode-se sugerir as seguintes reações:

$$\boldsymbol{Ti_{Ti}^x + V_O^x \leftrightarrow (Ti_{Ti}' - V_O^{\bullet})^x}$$ para o caso da redução de Ti^{+4} a Ti^{+3} (15)

$$\boldsymbol{Cu_{Cu}^x + V_O^x \leftrightarrow (Cu_{Cu}' - V_O^{\bullet})^x}$$ para o caso da redução de Cu^{+2} a Cu^{+1} (16)

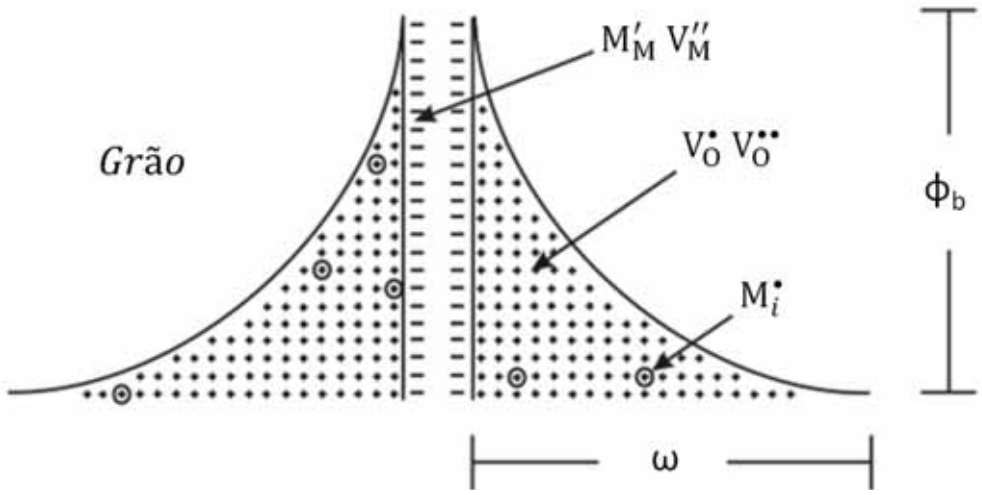
Assim, o processo de redução resultará na formação de defeitos de metais negativamente ionizados (M_M') que estariam associados à formação de vacâncias de oxigênio positivamente carregadas ($V_O^{\bullet}$).

Logo, pode-se supor que estes dois mecanismos ocorrem simultaneamente e a concentração destas espécies será uma função da pressão parcial de oxigênio, ou seja, altas pressões parciais de oxigênio conduzirá a uma menor concentração das espécies reduzidas e vacâncias de oxigênio e vice-versa. Em adição, a formação de defeitos intersticiais não deve ser negligenciada, uma vez que existem trabalhos reportando a formação de cation Cu^{+3},[37] entretanto, acredita-se que estes defeitos contribuirão de forma menos efetiva para a formação da barreira de potencial quando comparado aos defeitos catiônios e de oxigênio.

Dessa forma, baseado nos modelos de barreira tipo Schottky para o caso de varistores clássicos,[52;53] acredita-se que a barreira de potencial formada na região do

contorno de grão irá possuir uma camada desordenada intergranular que atuará como uma camada isolante entre os grãos de CCTO, em concordância com o modelo IBLC proposto por Sinclair et al.[34] Esta camada desordenada será composta de uma densidade de cargas negativas, predominantemente formada por defeitos de cobre e titânio (V''_{Cu}, $1/2V''''_{\mathrm{Ti}}$, Cu'_{Cu} e Ti'_{Ti}), que será contrabalançada por uma camada de depleção positivamente carregada composta predominantemente por vacâncias de oxigênio ($V^{\bullet}_{\mathrm{O}}$ e $V^{\bullet\bullet}_{\mathrm{O}}$). Assim, a variação da concentração de oxigênio durante o processo de síntese poderia induzir uma alteração da concentração de cations Cu^{+1} e Ti^{+3} e vacâncias de oxigênio que, consequentemente, induziria alterações da altura e largura da barreira de potencial. O modelo de barreira proposto está ilustrado na Figura 27.

Figura 27 - Modelo de barreira de potencial proposto para cerâmicas de CCTO.



Lê-se: M'_M defeitos associados a metais ionizados e V''_M vacâncias de metais ionizados. Fonte: Figura elaborada pelo autor deste trabalho.

Este modelo explica porque as amostras preparadas em baixas pressões parciais de oxigênio apresentam características acentuadas do comportamento não ôhmico, isto é, no regime de baixa pressão parcial de oxigênio houve a formação de uma maior concentração de defeitos na região de contorno de grão elevando a altura e a largura da barreira potencial. Em contrapartida, como o aumento da concentração de oxigênio houve uma diminuição da concentração de defeitos no contorno diminuindo a altura e largura da barreira e, consequentemente, depreciando o comportamento não ôhmico. A altura da barreira poderia ter sido mantida pelas espécies de oxigênio adsorvidas no contorno, como sugerido po Leite

et al.[52], mas aparentemente a formação de defeitos é mais efetiva que a adsorção destas espécies na composição da camada negativa desordenada em cerâmicas de CCTO sinterizadas em altas temperaturas.

Este modelo também suportaria, por exemplo, os resultados relatados por Marques et al.[49] Os tratamentos consecutivos em vácuo, naquele caso, podem ter levado a um aumento da concentração de vacâncias de oxigênio e defeitos na região de contorno de grão e, consequentemente, aumentado a altura e largura da barreira de potencial melhorando o comportamento não ôhmico. Entretanto, este aumento não foi tão acentuado devido a baixa temperatura de tratamento térmico (900 ^{o}C) em relação a temperatura de sinterização (1100 ^{o}C) da amostra, não permitindo a formação de vacâncias de oxigênio e defeitos catiônicos em alta concentração.

Em suma, observa-se que o aumento da concentração de oxigênio durante o processo de sinterização induz a anulação de defeitos na região de contorno de grão diminuindo a efetividade da barreira de potencial e, possivelmente, contribuindo para o aumento na formação de barreiras não efetivas suprimindo assim um comportamento não ôhmico pronunciado nestas amostras. Um modelo de barreira de potencial, supondo um modelo de barreira do tipo Schottky, e possíveis mecanismos de formação desta barreira foram propostos na tentativa de explicar os resultados obtidos neste trabalho.

4.1.3.2 Efeito de comutação resistiva

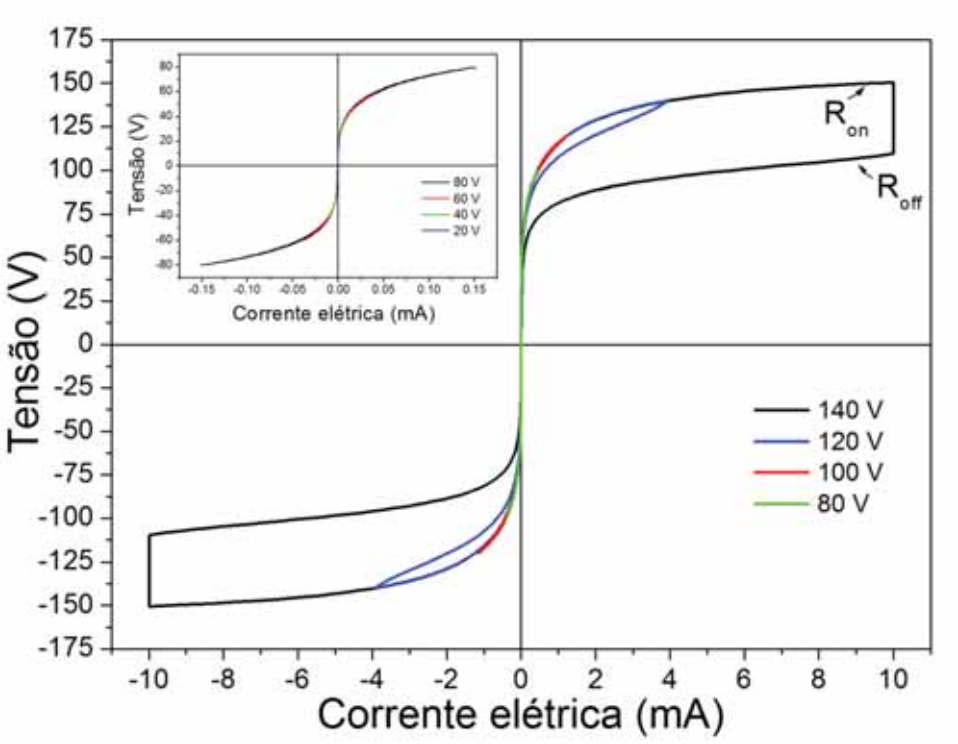
A indústria de semicondutores tem sido persistente na busca por memórias não voláteis que possam simultaneamente possuir características como alta densidade de armazenamento, alta velocidade de acesso, baixo consumo de energia e baixo custo.[97] Uma opção de memória, que vem crescendo nos últimos anos, são as memórias resistivas de acesso aleatório (ReRAM), que se baseiam no armazenamento de dados devido à mudança em sua resistência intrínseca e apresenta vantagens tais como estrutura simples, rápida programação, alta densidade de armazenamento e fácil fabricação.[97;98] Este tipo de efeito, denominado comutação resistiva, é caracterizado pela formação de uma histerese nas curvas de corrente-tensão, isto é, o material apresenta um estado de baixa condutividade (alta resistência) e um estado de alta condutividade (baixa resistência) em função do

campo elétrico aplicado, onde quanto maior for a razão entre os valores de condutividade (ou resistência) entre os dois estados maior será a capacidade de armazenamento.[98]

O efeito de comutação resistiva têm sido observado em pastilhas cerâmicas e filmes finos de CCTO,[54;55;58] entretanto, não se tem um concenso de quais os principais mecanismos responsáveis por esta propriedade neste material. Logo, neste trabalho buscou-se avaliar diferentes características do efeito de comutação resistiva através de medidas de corrente-tensão cíclicas. As medidas foram feitas na amostra sinterizada em 25 $\%pO_2$ para determinação dos parâmetros que influenciam no efeito de comutação resistiva, para posteriormente se avaliar a influência da pressão parcial de oxigênio nesta propriedade. Escolheu-se a amostra sinterizada em 25 $\%pO_2$ para realização das medidas de corrente-tensão cíclica, pois esta amostra foi processada em condições de pressão parcial de oxigênio similares àquelas relatadas por Cordeiro et al.[54]

A Figura 28 apresenta as curvas de corrente-tensão cíclicas para diferentes valores de tensão aplicada. Nota-se que para baixos valores de tensão aplicada não observa-se o efeito de histerese, o qual torna-se evidente com o aumento da tensão aplicada e, consequentemente, da corrente elétrica para valores superiores à 10 mA. Estes resultados indicam que o efeito de histerese está associado ao aumento da corrente elétrica que passa pela amostra, isto é, se não for atingido o valor de corrente de 10 mA nas medidas de corrente-tensão não há a mudança efetiva do estado de alta (R_{on}) para o estado de baixa (R_{off}) resistência. Isto sugere uma possível contribuição de efeitos de aquecimento na amostra, ou melhor, do efeito Joule, como sugerido por Cordeiro. Em adição, a simetria da curva em polarização direta e reversa indica a formação de contatos elétricos ôhmicos descartando a influência do contato elétrico no efeito de comutação desta amostra. (Como será demonstrado na seção 4.2.3. o tipo de contato elétrico formado na interface eletrodo/CCTO tem influência direta no efeito de comutação resistiva deste material)

Figura 28 - Curvas de corrente-tensão cíclica para a amostra de CCTO sinterizada em 25 %pO_2.

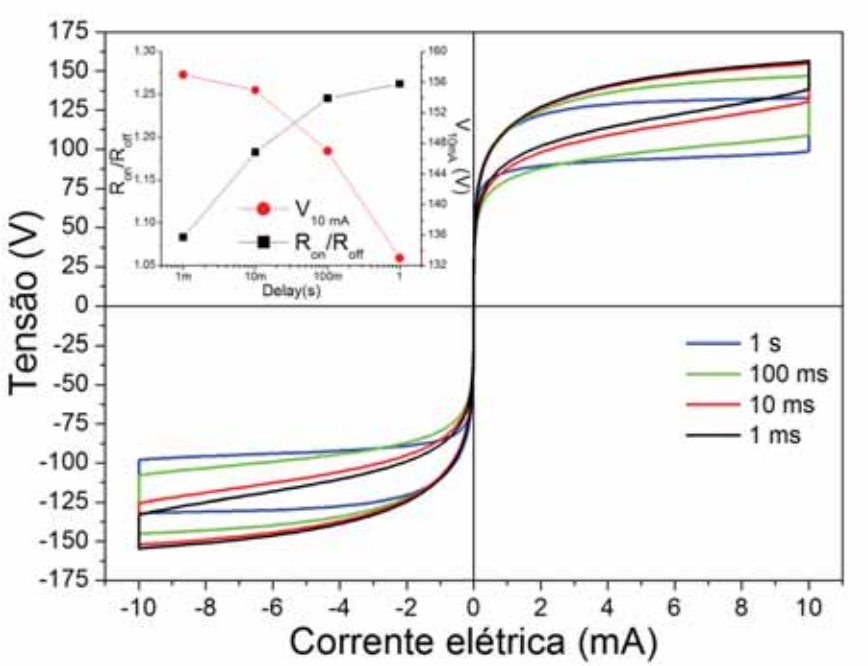


Fonte: Figura elaborada pelo autor deste trabalho.

Com o objetivo de investigar a contribuição do aquecimento na comutação resistiva do CCTO, novas medidas foram feitas variando-se dois parâmetros: o passo entre os pontos de tensão aplicada, passos mais lentos poderão induzir um aquecimento da amostra, e o chamado *delay* (tempo de tensão aplicada entre os passos), menor *delay* poderá induzir um menor aquecimento da amostra. Em adição, baseado nesta primeira medida, tomou-se como padrão de comparação a razão entre as resistências R_{on} e R_{off} quando a amostra atinge 10 mA. A Figura 29 e Figura 30 apresentam as curvas de corrente-tensão cíclicas em função do passo e *delay*, respectivamente.

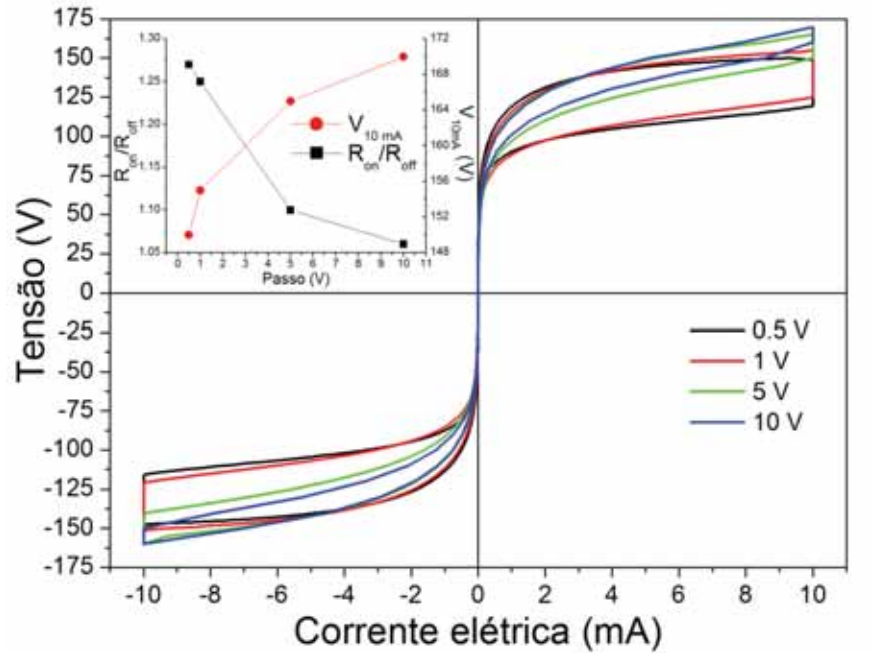
Nota-se que passos mais lentos conduzem a diminuição da tensão máxima aplicada e ao aumento na relação R_{on}/R_{off}, por outro lado, *delay* menores conduzem ao aumento da tensão máxima aplicada e a diminuição da relação R_{on}/R_{off}, confirmando a influência do efeito Joule na comutação resistiva do CCTO. Ou seja, maiores *delays* associados a menores passos conduzem a um aumento do efeito de comutação resistiva no CCTO, resultado não muito interessante caso seja vislumbrada a aplicação deste material como memória.

Figura 29 - Curvas de corrente-tensão cíclica em função do *delay*.



Inserção: Razão Ron/Roff e tensão máxima aplicada para atingir 10 mA em função do delay. Medidas realizadas com passo de 1V. Fonte: Figura elaborada pelo autor deste trabalho.

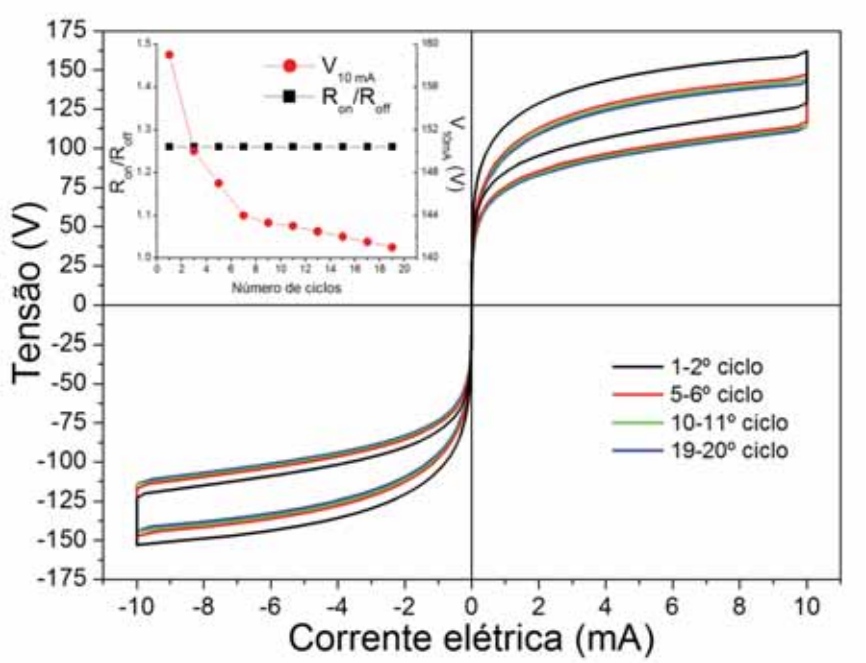
Figura 30 - Curvas de corrente-tensão cíclica em função do passo da tensão aplicada.



Inserção: Razão R_{on}/R_{off} e tensão máxima aplicada para atingir 10 mA em função do passo de coleta da tensão. Medidas realizadas com *delay* de 1s. Fonte: Figura elaborada pelo autor deste trabalho.

Supondo-se que o efeito de aquecimento poderia degradar a relação R_{on}/R_{off} , novas medidas foram feitas para avaliar o comportamento desta relação em função do número de ciclos consecutivos, uma vez que o armazenamento ou perda de informações com ciclos consecutivos é uma característica importante na aplicação como memória. A Figura 31 apresenta as curvas de corrente-tensão cíclicas em função do número de ciclos consecutivos, respectivamente. Um ciclo é definido como a transição entre os estados de alta e baixa resistência independente da polarização do campo aplicado.

Figura 31 - Curvas de corrente-tensão cíclica para ciclos consecutivos.



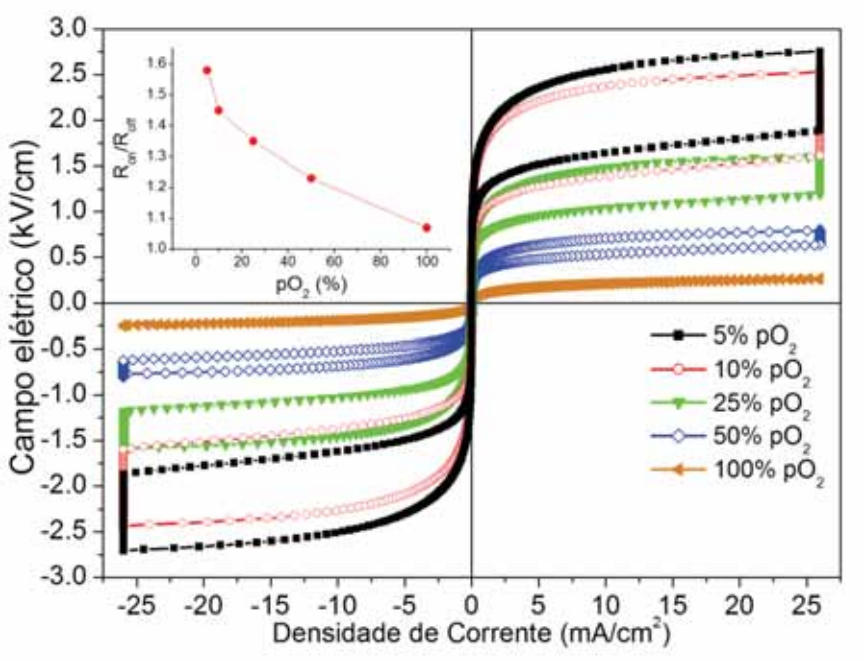
Inserção: Razão R_{on}/R_{off} e tensão máxima aplicada para atingir 10 mA para cada ciclo. Medidas realizadas com 1 V de passo e *delay* de 1s. Fonte: Figura elaborada pelo autor deste trabalho.

Estes resultados mostram que a relação R_{on}/R_{off} é constante com a variação consecutiva dos ciclos de tensão, entretanto, a tensão máxima diminui rapidamente nos primeiros ciclos e mais lentamente com as repetições consecutivas. Logo, é de se supor que a amostra atingirá um equilíbrio térmico após um determinado número de ciclos a partir do qual este efeito não mais influenciará, passando a tensão máxima aplicada a ser constante. Os resultados mostram ainda que para o caso de ciclos consecutivos com o mesmo período, isto é, a relação entre o passo e o *delay* foi constante em todos os ciclos, não haverá uma mudança na relação R_{on}/R_{off}. Logo, estes resultados confirmam a hipótese anteriormente levantada de que o

efeito de comutação resistiva é diretamente influenciado por efeito Joule, onde acredita-se que este seja o mecanismo responsável pela ativação da transição entre os estados de alta e baixa resistência no CCTO.

Assim, baseado nos resultados acima obtidos e tendo em vista a diferença no comportamento não ôhmico das amostras, fixou-se o período dos ciclos em 400 segundos para que se pudesse avaliar a influência da concentração de oxigênio no efeito de comutação resistiva. A Figura 32 apresenta as curvas de corrente-tensão cíclica para as amostras sinterizadas em diferentes pressões parciais de oxigênio, no qual nota-se uma diminuição da relação R_{on}/R_{off} com o aumento da concentração de oxigênio da atmosfera de síntese, o qual indica uma influência direta do contorno de grão no efeito de comutação resistiva.

Figura 32 - Curvas de corrente-tensão cíclica para as amostras sinterizadas em diferentes pressões parciais de oxigênio.



Inserção: Razão R_{on}/R_{off} em função da atmosfera de síntese das amostras. Fonte: Figura elaborada pelo autor deste trabalho.

Baseado no modelo de barreira proposto neste trabalho, pode-se supor que o aumento da formação de defeitos na região de contorno de grão contribui diretamente para um efeito mais pronunciado do comportamento não ôhmico no CCTO e, consequentemente, para um aumento do efeito de comutação resistiva. Em adição, espera-se que o efeito Joule nas amostras sinterizadas em baixas

concentrações seja mais pronuciado, uma vez que este tipo de barreira é diretamente influenciada pela temperatura.[93]

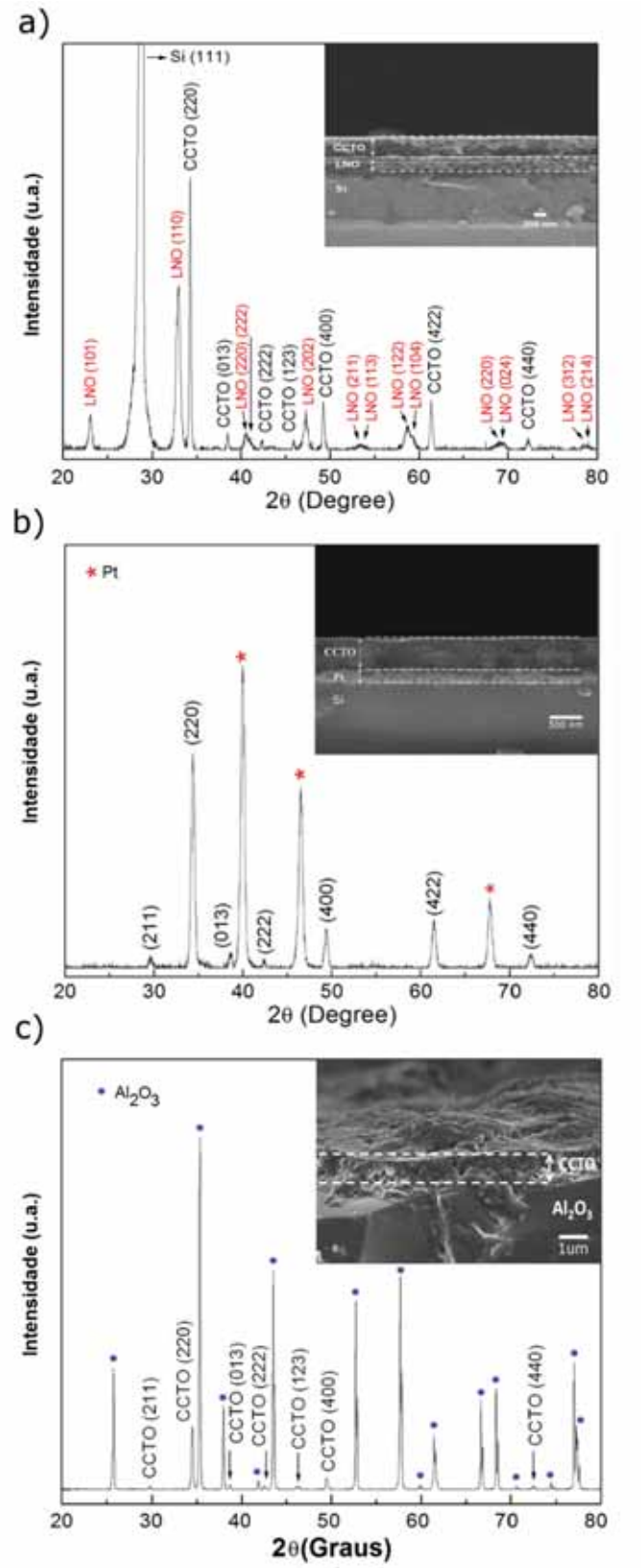
Em suma, o efeito de comutação resistiva no CCTO está associada à formação de defeitos na região de contorno de grão, o qual é diretamente influênciado por efeito Joule, sendo este o principal mecanismo pela ativação da transição entre os estados de alta e baixa resistência neste material. Entretanto, mais estudos, tais como de retenção, fatiga, dentre outros, são necessários para melhor se entender a contribuição de cada um destes mecanismos no efeito de comutação resistiva em cerâmicas de CCTO.

4.2 Filmes finos cerâmicos

Tendo em vista o grande potencial de aplicação do CCTO devido seu comportamento multifuncional, um estudo foi realizado buscando-se avaliar e indicar possíveis caminhos para a aplicação deste material em diferentes dispositivos.

A Figura 33 mostra os difratogramas de raios-X para os filmes finos de CCTO preparados sobre diferentes tipos de substratos à 775 ºC por 30 min. Os picos de CCTO podem ser identificados em todas as amostras (JCPDS 75-2188) e não apresentam qualquer orientação preferencial. Picos adicionais de $LaNiO_3$ (JCPDS 79-2450), Pt (JCPDS 87-640), Si (111), e Al_2O_3 (JCPDS 71-225) relacionados com os eletrodos inferiores e os substratos são observados. As camadas de LNO e CCTO podem ser observadas nas imagens de secão transversal e apresentam um elevado grau de densificação e espessura em torno de 250 nm e 450 nm, respectivamente (ver Figura 33a inset). Um elevado grau de densificação e uma espessura de 500 nm também são visíveis no filme de CCTO crescido sobre eletrodos de Pt (ver Figura 33b inset).

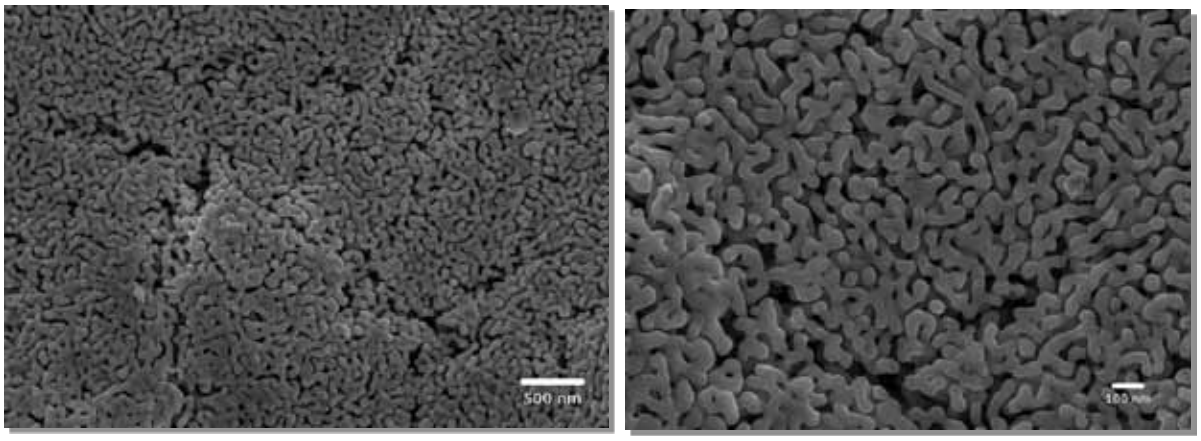
Figura 33 - Difratograma de raio-X e fotomicrografia da seção transversal (inserções) dos filmes de CCTO depositados sobre substratos de (a) LNO/Si, (b) Pt/Si e (c) Al_2O_3.



Fonte: Figura elaborada pelo autor deste trabalho.

Para realização da medida sensora foi necessário preparar filmes de CCTO sobre substratos isolantes e termicamente estáveis de Al_2O_3. Tais filmes foram depositados por *spin coating* a 4000 rpm por 30s e a fim de aumentar a porosidade destes filmes, uma vez que a resposta sensora é influenciada diretamente pela área superficial, realizou-se um tratamento térmico inicial para remoção do material orgânico à 350 ^oC por 30 minutos sob a placa aquecedora, no qual aplicou-se uma aquecimento de 25 ^oC por minuto para que ocorresse uma remoção de orgânico rapidamente, e posteriormente um tratamento à 370 ^oC por 4 horas em forno, com aquecimento de 3 ^oC para a remoção de orgânico final. Em seguida, realizou-se um tratamento de cristalização à 775 ^oC por 30 minutos. A Figura 34 ilustra a superfície dos filmes preparados sobre o substrato de Al_2O_3, na qual nota-se o alto grau de porosidade superfícial deste filmes, característica muito importante em sensores. Entretanto, a Figura 33c mostra que o filme apresenta uma densa morfologia em sua seção transversal, com espessura em torno de 500nm, indicando que a elevada taxa de aquecimento durante o primeiro processo de remoção de orgânico leva a formação de uma superfície porosa, e, provavelmente, o segundo processo de remoção de orgânico por longo tempo aliado à elevada temperatura de cristalização deve estar favorecendo a densificação do filme no seu todo.

Figura 34 - Fotomicrografias da superfície dos filmes de CCTO preparados sobre substratos de Al_2O_3.



Fonte: Figura elaborada pelo autor deste trabalho.

4.2.1 Comportamento de sensor de gás

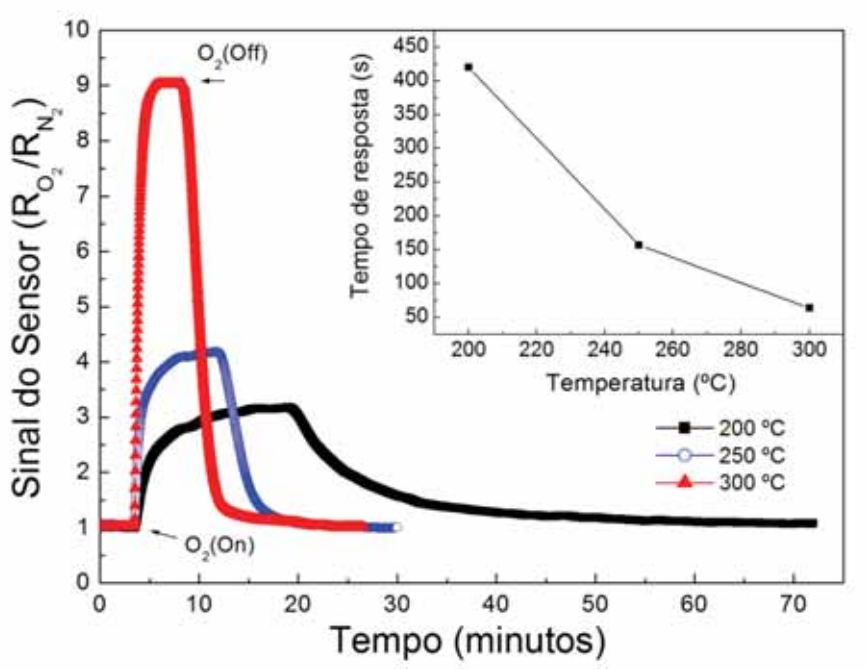
O comportamento de sensor de gás, os chamados sensores químicos, é baseado na alteração da resistência intrínseca dos óxidos semicondutores quando expostos a diferentes gases. Essa mudança na propriedade elétrica ocorre devido a dois tipos de processos; o primeiro relacionado à condução volumétrica do material e o segundo devido a fenômenos de superfície, em que a adsorção química de espécies gasosas cria uma camada de depleção de cargas negativas nesta região que, consequentemente, diminui ou aumenta a condutividade superficial do material, sendo este o principal mecanismo em sensores químicos.[99;100] Este aumento da resistência elétrica (ou diminuição da condutância) em resposta a interação das moléculas do gás com a surperfície do material resulta em uma classificação muito simples e que pode indicar o tipo de portadores de carga majoritários em materiais semicondutores. Semicondutores que apresentam condutividade do tipo-p apresentam um aumento da resistência quando expostos a traços de gases redutores e uma diminuição da resistência na presença de gases oxidantes; semicondutores do tipo-n apresentam o comportamento oposto. Em adição, a condutância em materiais semicondutores é uma função da pressão parcial de oxigênio (pO_2), isto é, se a resistência diminui, aumentando-se pO_2, este material será um semicondutor do tipo-p e o comportamento oposto indicará um semicondutor do tipo-n.[101] Assim, se um material possui todas essas características, esta será uma forte indicação do tipo de portadores majoritários neste material. No entanto, esta relação não é necessariamente uma lei, uma vez que a comutação de um destes mecanismos já foi observado para alguns materiais semicondutores, tais como o Fe_2O_3 e o TiO_2.[102;103]

Assim, este tipo de caracterização pode indicar o tipo de condutividade (fato de suma importância para a discussão do efeito retificador apresentado na seção 4.2.2.) e, consequentemente, propiciar uma avaliação do comportamento como sensor de gás de filmes de CCTO preparados pelo método MPP.

O primeiro teste do comportamento como sensor de gás foi realizado com uma concentração de oxigênio de 12 $\%pO_2$ variando-se a temperatura de operação do sensor, para se avaliar a influência da temperatura na resposta sensora dos filmes de CCTO, como ilustrado na Figura 35. O sinal do sensor, que é a razão entre

a resistência na presença do gás teste O_2 pela resistência em N_2 puro, dos filmes finos de CCTO aumenta quando o filme é exposto a oxigênio, fato que indica que os filmes de CCTO podem apresentar uma condutividade predominante do tipo-n para o processamento pelo método MPP. Nota-se ainda que com a diminuição da temperatura diminui-se o sinal do sensor e aumenta-se o tempo de resposta do sensor (ver inserção na Figura 35), definido como sendo o tempo necessário para que a resistência alcance 90% da resistência de patamar, fato este associado à adsorção e dessorção das diferentes espécies químicas de oxigênio na superfície do material.[104]

Figura 35 - Sensibilidade vs. Tempo para diferentes temperaturas.

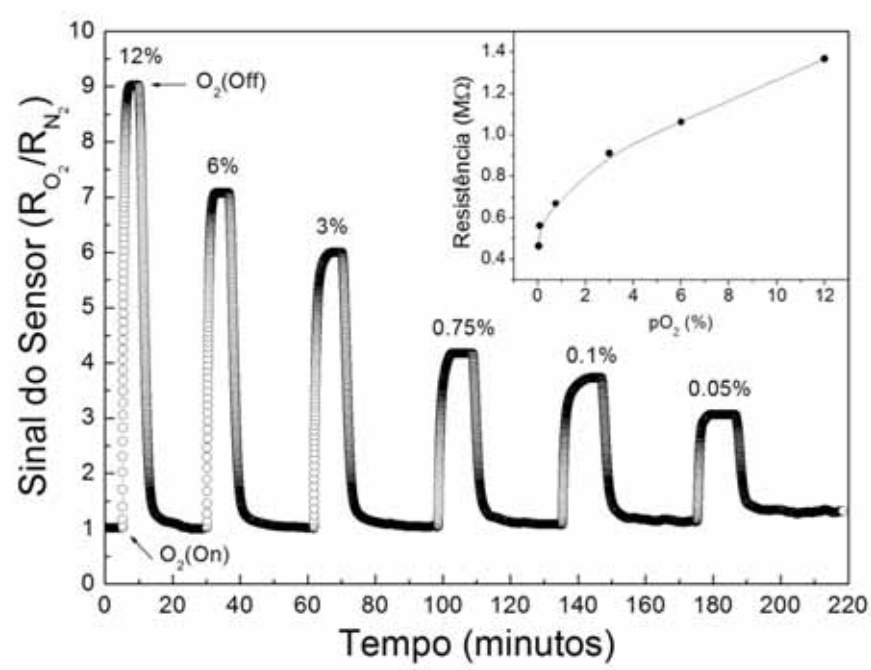


Inserção: Tempo de resposta em função da temperatura. Fonte: Figura elaborada pelo autor deste trabalho.

Tendo em vista a melhor resposta sensora em 300 ^oC, um novo teste foi feito visando avaliar a influência da pressão parcial de oxigênio (pO_2) na resposta sensora dos filmes de CCTO. A Figura 36 apresenta a variação da resistência elétrica dos filmes de CCTO em função da pressão parcial de oxigênio (pO_2). Estes resultados mostram que o sinal do sensor depende da pressão parcial de oxigênio, e a resistência aumenta com o aumento da concentração de oxigênio (ver inserção na Figura 36), fato que confirma o comportamento do tipo-n dos filmes de CCTO preparados pelo MPP. Os resultados mostram ainda que os filmes de CCTO exibem

um sinal do sensor e o tempo de resposta dependente da concentração de oxigênio. O tempo de resposta aumenta exponencialmente com a diminuição da concentração de O_2, aumentando de 62 segundos a 12 $\%pO_2$ para aproximadamente 220 segundos a 0.05 $\%pO_2$, enquanto o sinal do sensor diminui de 9 para 3, respectivamente. Estes resultados indicam uma boa característica sensora de filmes de CCTO preparados via MPP.

Figura 36 - Sensibilidade vs. Tempo para diferentes concentrações de O_2.



Inserção: Resistência em função da pressão parcial de oxigênio. Fonte: Figura elaborada pelo autor deste trabalho.

No entanto, como citado acima, embora a resposta sensora seja um indicativo do tipo de condutividade ela não é uma resposta definitiva. Logo, buscou-se confirmar o tipo de condutividade destes filmes utilizando-se de medidas de termopotência. A Figura 37 apresenta uma ilustração esquemática das medidas de termopotência realizadas neste trabalho.

Sabe-se que em semicondutores do tipo-n, onde elétrons são os portadores majoritários, a razão entre o campo elétrico e o gradiente de temperatura, denominado coeficiente de Seedbeck (S), entre as extremidades quentes e frias de uma amostra devem apontar em direções opostas. Em outras palavras, a diferença de potencial entre as extremidades quente e a fria da amostra será positiva para o caso de semicondutores do tipo-n, indicando um coeficiente de Seedbeck negativo

(S < 0), ou negativa para semicondutores do tipo-p, indicando um coeficiente de Seedbeck positivo (S > 0).[105] Estas relações podem ser expresssa pelas seguintes equações:

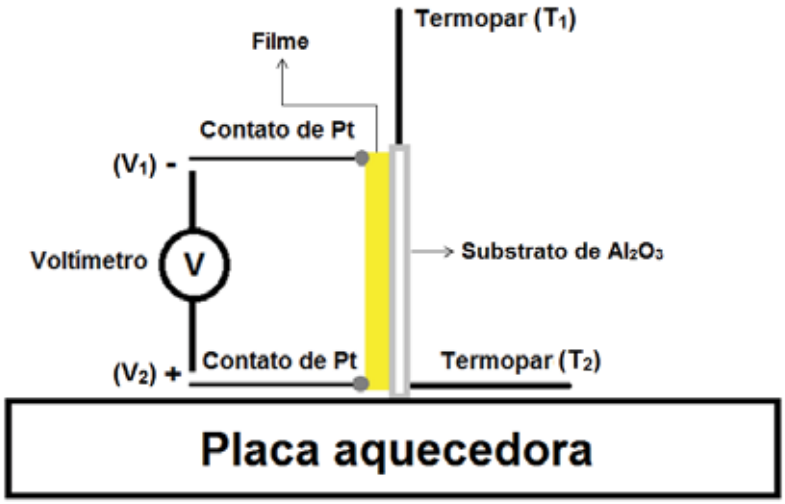
$$\boldsymbol{S = \frac{E}{\nabla T}} \tag{17}$$

ou

$$\boldsymbol{S = -\frac{\Delta V}{\Delta T} = -\frac{V_2 - V_1}{T_2 - T_1}} \tag{18}$$

Este experimento indicou uma diferença de potencial (V_2 - V_1) entre as extremidades quente e fria (T_2 > T_1) de cerca de +45 mV para uma variação de temperatura de 40°C, ou seja, um coeficiente de Seedbeck negativo (S < 0). Este experimento foi conduzido em polarização inversa do que aquela ilustrada no voltímetro na Figura 37, obtendo-se uma diferença de potencial de mesma intensidade mas valor negativo, fato esperado devido o experimento ter sido feito em polarização inversa mas mesmo gradiente de temperatura

Figura 37 - Ilustração esquemática das medidas termoelétricas.



Fonte: Figura elaborada pelo autor deste trabalho.

Logo, estes resultados confirmam os resultados do comportamento sensor, que indicam que os filmes finos de CCTO preparados pelo Método dos Precursores Poliméricos apresentam uma condutividade do tipo-n. Tais resultados corroboram os

resultados obtidos por Parra et al.[74] para o caso de filmes preparados via *Sol-gel*, método muito similar ao utilizado neste trabalho.

Por outro lado, uma condutividade do tipo-p foi observada para filmes finos depositados pelos métodos físicos PLD e *Sputtering*. Baseado nestes resultados e na literatura,[59;73;74] pode-se supor que a atmosfera redutora proveniente da queima de materiais orgânicos em processamentos químicos ou a diferença na pressão parcial de oxigênio em processamentos físicos (PLD ou *Sputtering*) podem afetar o ordenamento de curto alcance da fase CCTO durante o processo de síntese, levando a uma alteração na concentração de defeitos e, consequentemente, do tipo de portador majoritário neste material. Exemplos são relatados na literatura para filmes finos de céria e zircônia, onde o ordenamento de curto alcance dos cátions de oxigênio podem ser substancialmente afetados pela processamento inicial da amostra alterando as propriedades eletrônicas dos mesmos.[106;107]

De forma geral, os filmes de CCTO preparados via MPP apresentam uma condutividade do tipo-n e uma boa característica sensora com tempo de reposta de poucos segundos e alta sensibilidade. Entretanto, a dupla condutividade apresentada em filmes finos CCTO não está completamente entendida e ainda é um tema de investigação em aberto.

4.2.2 Efeito retificador

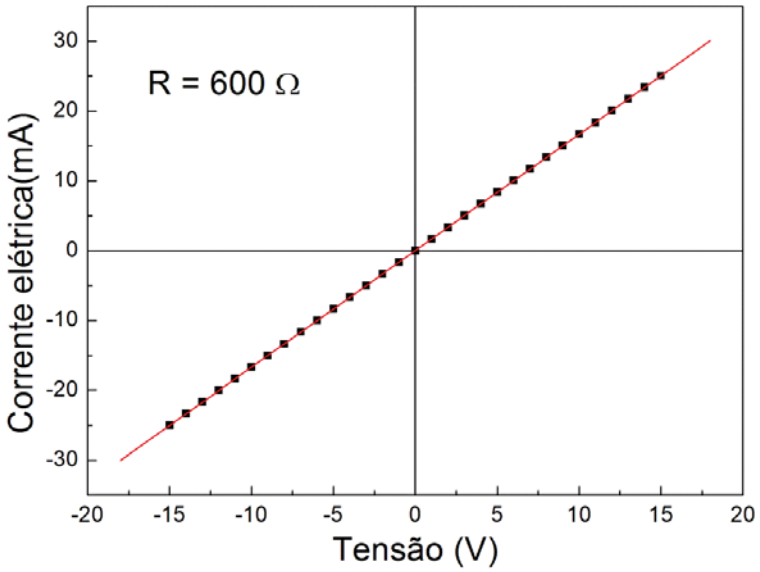
Nos últimos anos, alguns trabalhos têm relatado a formação de junções metal-semicondutor entre filmes de CCTO e eletrodos metálicos. A fim de estudar o tipo de contato formado na interface eletrodo/CCTO, filmes foram preparados pelo método MPP sobre substratos de $Pt/TiO_2/SiO_2/Si$ e sobre *buffers* de $LaNiO_3$(LNO), isto é, os filmes foram preparados utilizando-se em um caso um eletrodo inferior metálico (Pt) e no outro um óxido condutor ($LaNiO_3$). Em ambas as amostras foram utilizados eletrodos superiores de ouro (Au), com diâmetro de 300 μm, e as medidas de corrente-tensão foram realizadas utilizando-se uma estrutura tipo capacitor (Au/CCTO/eletrodo inferior), com uma corrente limitada em 10 μA (para evitar possíveis danos aos filmes devido aquecimento).

A Figura 38 apresenta a curva de tensão-corrente do filme de LNO preparados via MPP e utilizado como *buffer* para deposição dos filmes de CCTO. Estes filmes mostram uma variação linear da corrente em função da tensão aplicada,

com resistividade de ≈5.10^{-4} Ω.m, indicando um bom comportamento condutor e uma condutividade adequada para aplicação como eletrodo para realização de medidas elétricas.

A Figura 39 ilustra a curva de corrente-tensão da configuração Au/CCTO/Pt e a inserção ilustra a curva para a configuração Au/CCTO/LNO. A simetria das curvas I vs V em polarização direta e reversa nos filmes de CCTO preparados sobre *buffers* de LNO indica a formação de contato ôhmico. Este fato ja era esperado para o caso dos *buffers* de LNO uma vez que existem trabalhos na literatura que relatam a formação de contatos ôhmicos da fase $LaNiO_3$ com materiais do tipo perovskita, devido aos valores semelhantes de função trabalho entre os materiais.[108;109] Por outro lado, o eletrodo superior de ouro também apresenta uma função trabalho com valores muito próximos da afinidade eletrônica do CCTO (como será melhor discutido adiante), confirmando assim a formação de contato ôhmico em ambas interfaces eletrodo/CCTO. Desta forma, o comportamento não linear da corrente em função da tensão aplicada observada no filme de CCTO preparado sobre os eletrodos de LNO indica uma condutividade intrínseca do tipo Schottky, fato comprovado neste trabalho para este material, com coeficiente de não linearidade de cerca de 2.3.

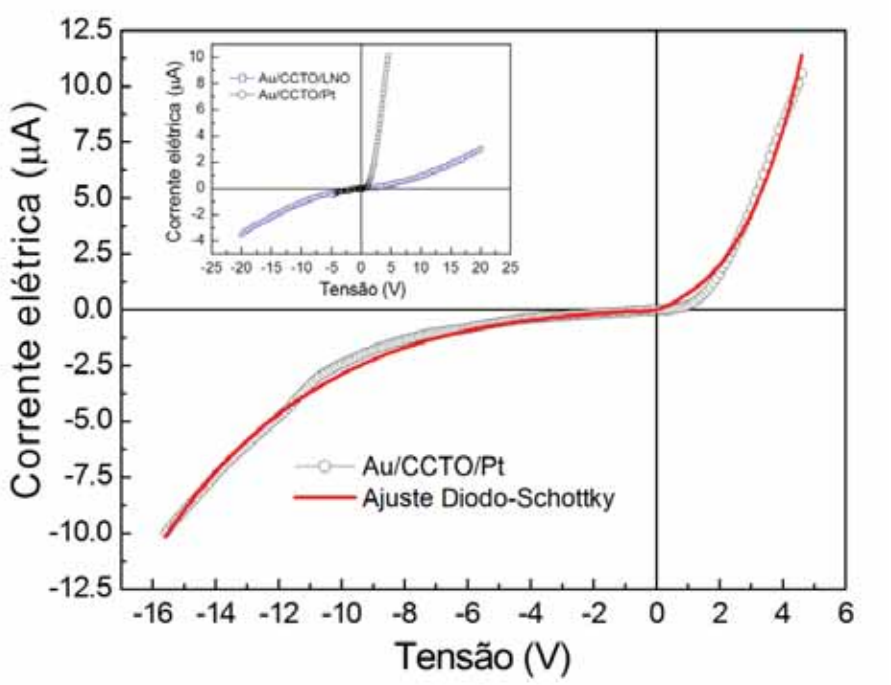
Figura 38 - Curva de corrente-tensão para os filmes de LNO utilizados como eletrodo inferior.



Fonte: Figura elaborada pelo autor deste trabalho.

O comportamento retificador para o filme de CCTO preparado sobre o eletrodo de Pt é caracterizado pela forte assimetria na curva de corrente-tensão. Este filme possui uma alta característica retificadora para baixos valores de tensão reversa (ver inserção na Figura 39), com a corrente aumentando lentamente ($\alpha \approx 1$). No entanto, para tensão direta a corrente aumenta mais abruptamente ($\alpha \approx 7$), evidenciando o comportamento retificador da amostra. Zang et al.[51] tem proposto que o CCTO apresenta barreira de potencial intrínseca *back-to-back* do tipo Schottky na região de contorno de grão. Dessa forma, não acredita-se que a resposta assimétrica nas curvas de corrente-tensão seja um comportamento intrínseco do CCTO, uma vez que barreiras do tipo *back-to-back* devem apresentar curvas I vs. V simétricas, como observado na configuração Au/CCTO/LNO. Além disso, Ramirez et al.[110] relataram recentemente que filmes de CCTO preparados sobre substratos de Pt a baixas temperaturas (500-600 ºC) não apresentam este comportamento retificador.

Figura 39 - Curvas de corrente-tensão das configurações Au/CCTO/Pt e Au/CCTO/LNO à temperatura ambiente.



Inserção à esquerda: curvas de corrente-tensão para a configuração Au/CCTO/LNO e Au/CCTO/Pt à baixa tensão. Nesta medidas a corrente elétrica foi limitada em 10 μA. A linha vermelha sobre os dados experimentais (o) é a simulação teorica utilizando-se a equação de transporte termiônico para um diodo Schottky. Fonte: elaborada pelo autor deste trabalho.

Os resultados mostram que os filmes de CCTO preparados sobre *buffers* de LNO exibem contatos ôhmicos em ambos os eletrodos superiores (Au) e inferiores (LNO) e as caracterizações como sensor de gás e termopotência revelam que os filmes de CCTO preparados pelo método MPP apresentam condutividade do tipo-n. Assim, uma hipótese é que o eletrodo superior de ouro forma um contato ôhmico, enquanto o eletrodo inferior de platina forma uma junção metal-semicondutor na interface Pt/CCTO influenciada pela elevada temperatura de sinterização.

Tendo em mente os poucos estudos sobre o tipo de transporte de carga na interface Pt/CCTO e desconsiderando o efeito de comutação resistiva apresentado pelo CCTO (que será discutido na seção 4.2.3.), o comportamento retificador será analisado levando-se em consideração a formação de um barreira metal-semicondutor do tipo Schottky, limitando o transporte de carga ao processo de emissão termoiônica em uma junção metal-semicondutor.

A interface gerada entre um metal e um semicondutor pode controlar a condução de corrente nesta região devido a formação de dois tipos de contato: contato ôhmico, no qual a condução elétrica não é afeta pela interface metal-semicondutor (MS), ou uma junção retificadora, no qual a condução elétrica ocorre em polarização direta e é muito menor em polarização reversa.[92] A formação de um contato ôhmico ou uma junção MS também está relacionada com o tipo de condutividade do semicondutor. A relação entre a condutividade, função trabalho e afinidade eletrônica do semicondutor(χ_s) indica se o contato formado será ôhmico ou uma junção retificadora, como apresentado na Tabela 7.

Tabela 7 - Configurações para formação de contato ôhmico ou junção retificadora.

	Tipo-n	Tipo-p
$\Phi_M > \chi_s$	Junção	Contato ôhmico
$\Phi_M < \chi_s$	Contato ôhmico	Junção

Fonte: Tabela elaborada pelo autor deste trabalho.

A Figura 40 ilustra os diagramas de bandas de um metal e um semicondutor do tipo-n. Inicialmente, quando se tem os dois materiais separados e sem interação entre os mesmos, o nível comum entre ambos é o nível do vácuo, ou seja, o nível de energia de um elétron livre (Figura 40a). Assim, a diferença entre o nível de energia

do vácuo (E_0) e o nível de energia de Fermi (E_F) do material é denominado como a função trabalho do material (Φ) (sendo característico para cada material seja metal (Φ_M) ou semicondutor (Φ_S)) e indica a energia mínima necessária para que um elétron seja ejetado do material. Entretanto, para o caso de semicondutores não há elétrons no nível de Fermi. Logo, a energia mínima necessária para ejetar um elétron é dada pela diferença de energia entre a banda de condução e o nível do vácuo, denominado como afinidade eletrônica (χ_S) (Figura 40b). O contato entre o metal e o semicondutor gera uma diferença entre o nível de Fermi do metal e a banda de condução do semicondutor (Figura 40b). Logo, em condições de equilíbrio térmico, haverá o alinhamento do nível de Fermi do metal com o do semicondutor, pois o nível de Fermi na interface metal-semicondutor (MS) deve ser constante, gerando o dobramento da banda de condução do semicondutor e, consequentemente, a formação de uma junção retificadora MS, em outras palavras, de uma barreira de potencial de altura (Φ_B) e largura (W_D), como mostrado na Figura 40c.

Assim, levando em consideração os estados de superfície no semicondutor, a altura da barreira dependerá tanto da função trabalho do metal quando dos estados de superfície no semicondutor e será dada por:

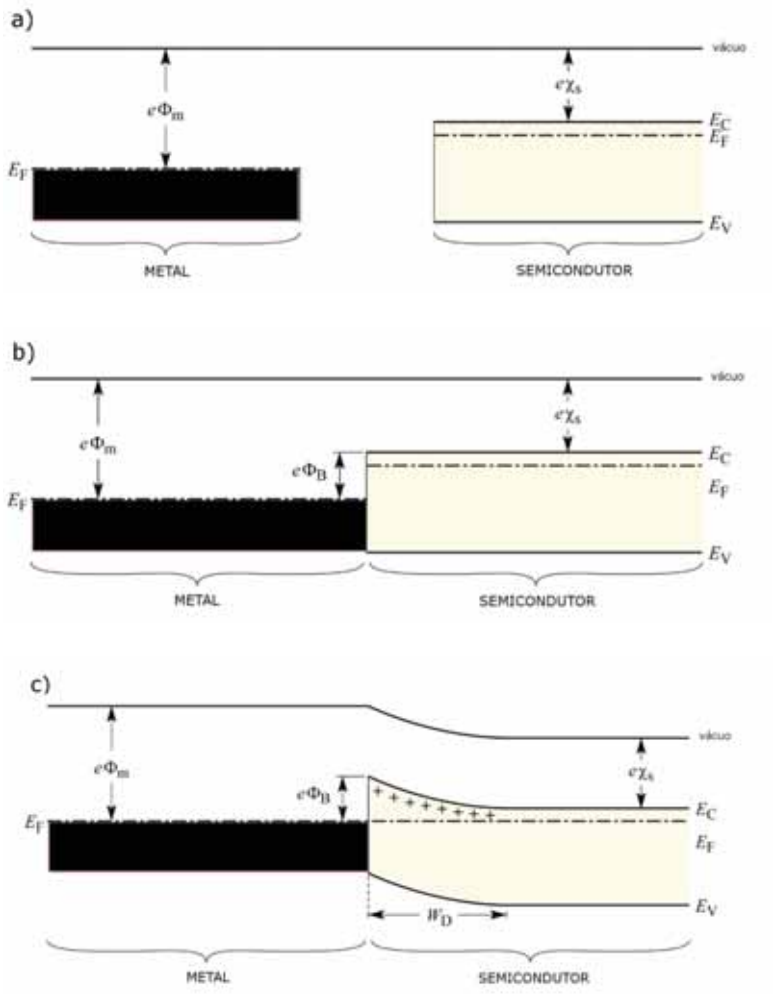
$$\Phi_B = c_2(\Phi_M - \chi_S) + (1 - c_2)(E_g - \Phi_0) \quad (19)$$

onde $\emptyset_B$ é a altura da barreira de potencial, $\emptyset_M$ é a função trabalho do metal, χ_S é a afinidade eletrônica do semicondutor, E_g é o band gap, $\emptyset_0$ são os niveis neutro dos estados de superfície, e c_2 é o parâmetro relacionado a densidade de estados de superfície. Assim quando $c_2 \rightarrow 1$, que significa uma menor influência dos estados de superfície, a equação 19 se reduzirá ao caso de uma barreira de potencial do tipo Schottky ideal, e a altura da barreira de potencial (Φ_B) formada entre um metal e um semicondutor do tipo-n será dada por:

$$\boldsymbol{\Phi_B = \Phi_M - \chi_S} \quad (20)$$

Esta condição de contorno é particularmente interessante em casos de interfaces metal-semicondutor novas e/ou desconhecidas, pois possibilita estimar experimentalmente o valor da afinidade eletrônica do semicondutor(χ_S).

Figura 40 - Diagrama de bandas para um metal e um semicondutor do tipo-n (a) sem contato, (b) em contato e (c) em contato após formação da junção metal-semicondutor.



Fonte: Figura elaborada pelo autor deste trabalho.

Sabe-se também que a altura de uma barreira do tipo Schottky pode ser modificada pela chamada força imagem (ou efeito Schottky), isto é, a barreira é diretamente influenciada por um campo elétrico externo que controla o transporte dos portadores de carga através da junção.[92] Logo, a altura da barreira é modificada e a altura efetiva pode ser reduzida ou aumentada, dependendo das condições de polarização. A determinação da altura da barreira pode ser obtida por medidas de energia de ativação. Este método baseia-se na determinação da altura da barreira pela corrente de saturação (I_0) em vez da densidade de corrente, uma vez que a área de contato do eletrodo é frequentemente inexata ou desconhecida. Assim, a densidade de corrente para o caso de transporte de carga pelo processo de emissão

termoiônica em uma junção metal-semicondutor terá a seguinte relação com o campo elétrico[92]

$$J = A^{*}T^{2}\exp\left[\frac{-\left(\Phi_{B}-\beta\sqrt{E}\right)}{kT}\right] \tag{21}$$

onde *A* é* a constante de Richardson do material, *k* é a constante de Boltzmann, T é a temperatura em Kelvin, Φ_B é a altura da barreira e $\beta\sqrt{E}$ é o termo relacionado ao efeito Schottky dado por:

$$\beta\sqrt{E} = \sqrt{\frac{E}{4\pi\varepsilon_{S}}} \tag{22}$$

onde ε_s é a permissividade relativa e *E* é o campo elétrico aplicado. O termo β pode ser extraído do coeficiente angular da curva I vs $E^{1/2}$ em uma dada temperatura fixa. Para obter a altura da barreira de uma junção MS, uma análise posterior da dependência da corrente de saturação (I_0) em função da temperatura deve ser feita usando a seguinte relação:

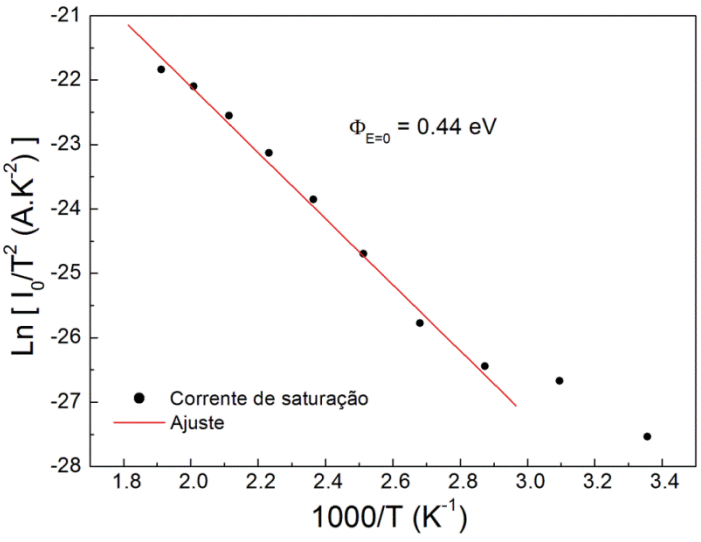
$$Ln\left(\frac{I_{0}}{T^{2}}\right) = Ln\left(AA^{*}\right) - \frac{\phi_{B0}}{kT} \tag{23}$$

onde Φ_{B0} é a altura da barreira quando E=0 e AA* é o produto da área eletricamente ativa do eletrodo (A) e a constante de Richardson (A*).

Assim, utilizando-se uma metodologia similar a utilizada para o caso da determinação da barreira Schottky em pastilhas cerâmicas de CCTO (ver seção 4.1.3.1) foi possível demonstrar a dependência da corrente de saturação (I_0) em função da temperatura para a interface CCTO/Pt, como mostrado na Figura 41. A altura da barreira calculada foi de 0.44 eV e do produto AA* de 8.90 x 10^{-6} $A.K^{-2}$. Este valor de altura de barreira é muito próximo do valor de 0.46 eV obtido por Bodeux et al. [111] para altura da barreira CCTO/Pt utilizando-se medidas de impedância com campo superposto *dc*. Por outro lado, Deng et al.[59] relataram que filmes de CCTO preparados por PLD apresentam condutividade do tipo-p e formam

uma junção MS, com altura de barreira de 0.8 eV, entre o filme e eletrodos de Pt preparado a temperatura ambiente. A diferença entre os resultados obtidos neste trabalho e os resultados de Deng esta relacionada a dois parâmetros: (1) o tipo de condutividade (tipo-n neste trabalho) e (2) a temperatura de formação da junção MS (775 ^{o}C neste trabalho). Além disso, no caso de uma barreira Schottky ideal (Eq. 20) e com base nos valores da função trabalho da platina (Φ_{Pt} = 5.65 eV) e na altura da barreira de potencial (0.44 eV), uma afinidade eletrônica de até 5.21 eV para os filmes de CCTO pode ser esperada. Portanto, se a afinidade eletrônica do CCTO tem valores muito próximos do valor da função trabalho do ouro (Φ_{Au} = 5.10 eV) e a condutividade da amostra é do tipo-n, pode-se confirmar que a formação da junção metal-semicondutor realmente ocorre na interface entre o eletrodo inferior de platina e o filme de CCTO. Estes resultados corroboram os resultados relatados por Bodeux para filmes finos de CCTO preparados por PLD com condutividade do tipo-n usando uma configuração Au/CCTO/Pt que exibem apenas uma barreira de potencial do tipo Schottky na interface CCTO/Pt devido ao processo de deposição do filme em altas temperaturas.

Figura 41 - Curva de Ln(I_0/T^2) vs 1/T da interface CCTO/Pt para determinação da altura da barreira de potencial.

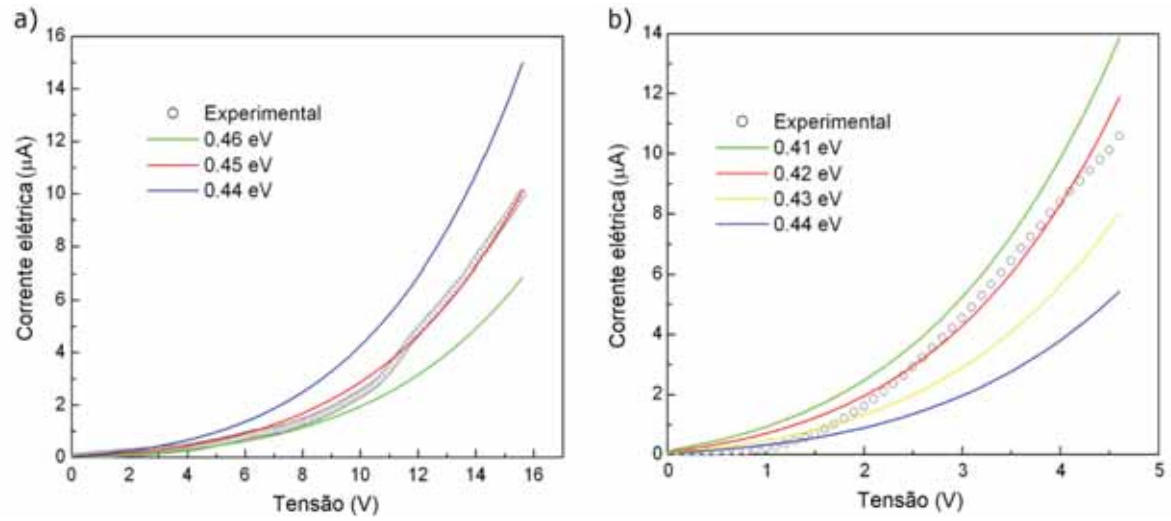


Fonte: Figura elaborada pelo autor deste trabalho.

Além disso, como discutido acima, a altura efetiva da barreira em uma junção metal-semicondutor depende da polarização, isto é, em polarização direta há um aumento na corrente através da junção devido a uma diminuição da altura efetiva da

barreira, ao passo que para polarização reversa a altura efetiva da barreira diminui. As curvas de corrente-tensão da interface CCTO/Pt foram simuladas, utilizando-se a equação para emissão termiônica (Eq. 21) e a constante $AA^* = 8.90 \times 10^{-6}$ $A.K^{-2}$, para polarização direta e reversa variando-se a altura da barreira de potencial a temperatura ambiente (Figura 42). O termo β para ambas polarizações foi determinado a partir dos coeficientes angulares da curva I vs $E^{1/2}$ da Figura 39 ($\beta_r = 2.89 \times 10^{-4}$ $cm^{1/2}$ $V^{-1/2}$, $\beta_f = 4.47 \times 10^{-4}$ $cm^{1/2}$ $V^{-1/2}$). As simulações mostram que os melhores ajustes em polarização direta e reversa para altura efetiva da barreira são em 0.42 eV e 0.45 eV, respectivamente, ou seja, diminuindo a altura da barreira em polarização direta em 0.02 eV e aumentando-a em polarização reversa em 0.01 eV. Os melhores ajustes (linha vermelha) e os dados experimentais encontram-se ilustrados nas Figuras 39 e 42.

Figura 42 - Curvas de tensão-corrente simuladas em função da altura da barreira de potencial para polarização (a) reversa e (b) direta.



Fonte: Figura elaborada pelo autor deste trabalho.

As curvas ajustadas mostram um bom acordo entre os dados experimentais e simulados em polarização reversa e para altos valores de tensão em polarização direta, mas não para baixos valores de tensão em polarização direta. Sabe-se que o transporte de carga em interfaces MS formado por semicondutores de alta mobilidade podem ser melhor descritas pela teoria de emissão termiônica, enquanto que a teoria da emissão e difusão termiônica é melhor aplicada a semicondutores de baixa mobilidade.[92;112] Como o CCTO possui ambas características (estados de baixa e alta mobilidade) dependendo da intensidade de campo elétrico aplicado, os

resultados indicam que o transporte de carga na interface CCTO/Pt pode ser governado por mais de um processo. Ou seja, a teoria de emissão termiônica descreve bem os resultados em elevados campos, devido à elevada mobilidade de carga nestas condições, mas espera-se que a teoria de emissão e difusão termiônica possa descrever melhor o principal mecanismo de transporte em baixos campos, devido à baixa mobilidade de carga do CCTO em baixos campos. Logo, estudos adicionais utilizando-se a teoria de emissão e difusão termiônica serão necessários, o qual espera-se produzir um melhor ajuste dos resultados experimentais.

Em suma, os resultados obtidos mostram claramente que a amostra crescida sobre *buffers* de LNO apresenta contato ôhmico em ambas interfaces. Por outro lado, os filmes crescidos sobre eletrodos de Pt apresentam um comportamento de retificador devido à formação de uma junção MS entre o eletrodo de Pt e o filme de CCTO, devido a elevada temperatura de cristalização. As curvas de corrente-tensão foram ajustadas utilizando-se a teoria de emissão termiônica indicando que mais de um processo de emissão de carga pode estar envolvido no transporte de carga na interface CCTO/Pt. Estes resultados indicam um possível caminho para o uso do CCTO em diodos Schottky.

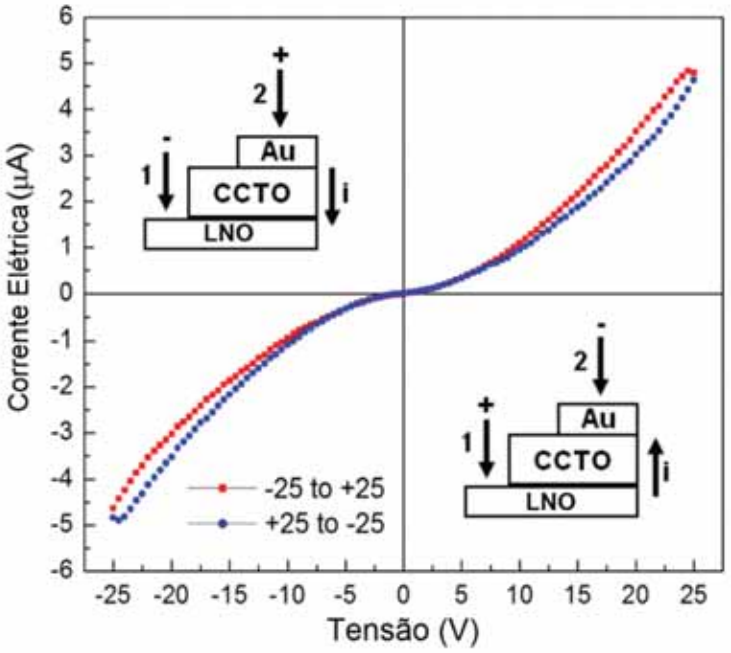
4.2.3. Efeito de comutação resistiva

Nos últimos anos, grandes esforços têm sido devotados no entendimento do efeito de comutação resistiva em materiais semicondutores, mas os principais mecanismos responsáveis por este efeito não estão ainda completamente compreendidos. Recentemente, este efeito foi observado em filmes finos e materiais nanoestruturados de CCTO, o qual tem sido atribuído a efeitos de contorno de grão ou efeito Joule, dentre outros.[54;56;58] Neste contexto, foi investigado o papel da interface eletrodo/CCTO sobre o efeito de comutação resistiva em filmes de CCTO preparados pelo método MPP. Para tanto foram realizadas medidas de corrente-tensão cíclicas nas amostras analisadas na seção anterior, isto é, Au/CCTO/LNO e Au/CCTO/Pt.

Na amostra depositada sobre *buffers* de LNO observa-se uma histerese na medida de corrente-tensão com dois estados de resistência distintos para um intervalo de tensão de -25V a 25V, com taxa de varredura de 500 mV/s (ver Figura

43), com uma relação R_{on}/R_{off} de 1.1. Esta medida foi realizada em diferentes configurações de eletrodo, polarização e direção de varredura, mas nenhuma mudança no comportamento da histerese foi observado.

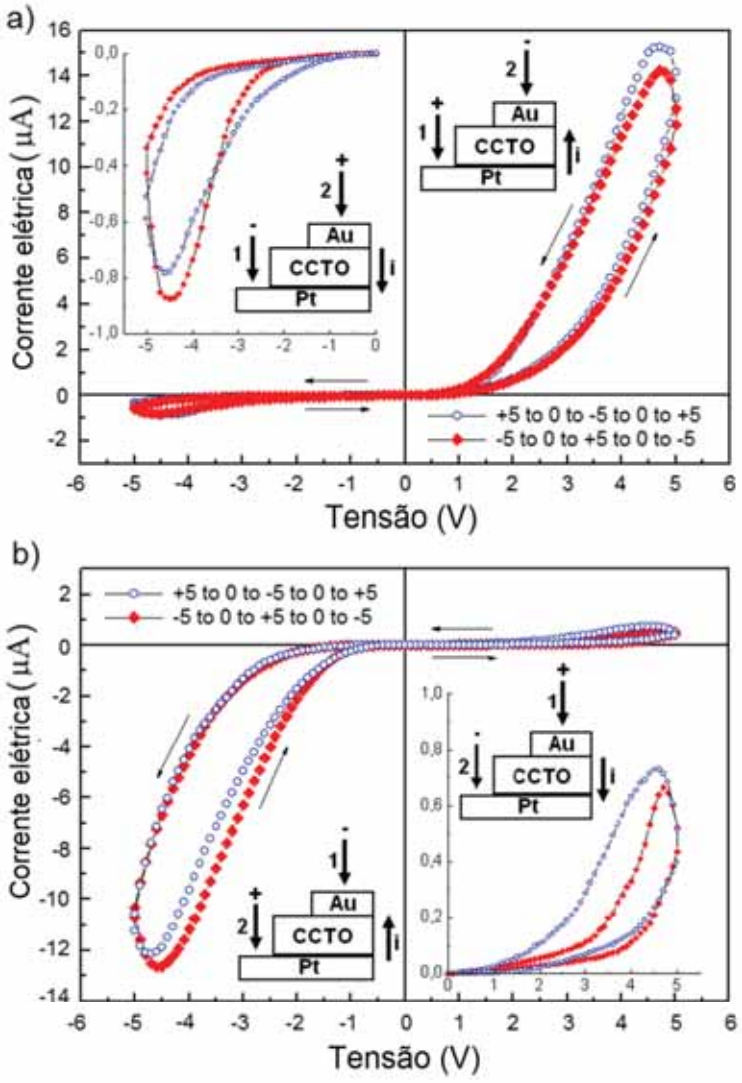
Figura 43 - Curvas de corrente-tensão cíclica para os filmes de CCTO depositados sobre *buffers* de LNO.



As medidas foram realizadas alternando a polarização dos eletrodos de teste (1 e 2). As setas na configuração Au/CCTO/LNO indicam a direção do fluxo de corrente em ambas as inserções. Fonte: Figura elaborada pelo autor deste trabalho.

Medidas de corrente-tensão para os filmes de CCTO preparados sobre eletrodos de Pt foram realizados com a mesma taxa de varredura do filme anterior e em diferentes configurações de eletrodo, polarização e direção de varredura (de -5V a +5 V e vice-versa), como ilustrados na Figura 44. Estes resultados corroboram a formação da junção metal-semicondutor nesta interface, pois nota-se que o efeito retificador é independente da direção da corrente. A alteração da configuração dos eletrodos (1 e 2) não altera o sentido da corrente, ou seja, a direção do fluxo de corrente na interface CCTO/Pt é dependente da configuração de polaridade, com fluxo de corrente maior do eletrodo de Pt para o filme de CCTO do que no sentido oposto. Os resultados mostram ainda uma relação R_{on}/R_{off} de 3.2 nestes filmes, um aumento de três vezes na relação R_{on}/R_{off} da configuração Au/CCTO/Pt em comparação com a configuração Au/CCTO/LNO.

Figura 44 - Curvas de corrente-tensão cíclica dos filmes de CCTO depositados sobre os substratos de Pt/Si.



As medidas foram realizadas alterando a polarização dos eletrodos de teste (1 e 2) nos eletrodos superior (a) e inferior (b). As setas na configuração Au/CCTO/Pt indicam a direção do fluxo de corrente em todas as inserções. A inserção mostra o zoom na região de polarização reversa. Fonte: Figura elaborada pelo autor deste trabalho.

Dos resultado anteriores sabe-se que o eletrodo superior de ouro forma um contato ôhmico em ambas as amostras. No entanto, o tipo de contato formado na interface filme/eletrodo ($LaNiO_3$ e Pt) é diferente, fato que pode estar causando diferentes configurações de campo na interface eletrodo/filme. Ou seja, a formação de uma junção MS poderia estar aumentando a diferença entre os estados de alta e baixa resistência, como consequência de um aumento do fluxo de corrente em polarização direta. Este efeito resultaria numa mudança no ciclo de histerese e, consequentemente, em um efeito melhorado de comutação resistiva.

De forma geral, estes resultados mostram que óxidos condutores como contato elétrico em filmes de CCTO podem resultar em um efeito de comutação resistiva menos pronunciado. Por outro lado, junções metal-semicondutor parecem ser benéficas para o transporte de carga na interface e, consequentemente, um efeito de comutação pronunciado, sendo este um possível caminho para o uso deste material como memória de acesso aleatório.

5 CONCLUSÕES

Pastilhas Cerâmicas

Neste trabalho pastilhas cerâmicas de $CaCu_3Ti_4O_{12}$ (CCTO) foram produzidas pelo Método de Reação por Estado Sólido em diferentes pressões parciais de oxigênio. Estudos por difração de raios-X destas amostras mostraram que a obtenção da fase $CaCu_3Ti_4O_{12}$ estável e monofásica à 1100 ^oC se dá em pressões parciais de oxigênio superiores a 5 $\%pO_2$ e que ocorrerá a decomposição da mesma em pressões parciais de oxigênio inferiores a 5 $\%pO_2$ devido, predominantemente, a redução de cobre na rede.

Os resultados das análises por microscopia eletrônica de varredura indicaram que regimes de alta concentração de oxigênio induzem um aumento do tamanho de grão, isto é, os processos de crescimento de grão e densificação das amostras estão diretamente relacionados à concentração de oxigênio durante o processo de sinterização. A concentração de oxigênio durante o processo de sinterização também tem influência direta no efeito fotoluminescente do CCTO devido a formação/anulação de vacâncias de oxigênio no material, sendo este o principal mecanismo responsável pela luminescência neste material.

As amostras foram caracterizadas por medidas elétricas *dc* onde mostrou-se que o comportamento não ôhmico no CCTO é dependente da variação de defeitos na região de contorno de grão, crescimento de grão e formação de barreiras efetivas e não efetivas devido, exclusivamente, a variação da concentração do oxigênio durante o processo de sinterização. Estas medidas associadas a teoria de emissão termoiônica em semicondutores provaram que o CCTO apresenta uma condutividade do tipo Schottky, onde acredita-se que os mecanismos responsavéis pela formação da barreira de potencial na região de contorno de grão no CCTO estão associados aos processos de redução do cobre e titânio na rede e a formação/anulação de vacâncias de oxigênio. Além disso, mostrou-se que o efeito de comutação resistiva está diretamente relacionado ao contorno de grão e ao efeito Joule, sendo este último o responsável pela ativação da transição entre os estados de alta e baixa resistência.

Filmes finos cerâmicos

Filmes finos de CCTO foram preparados utilizando o Método dos Precursores Poliméricos (MPP) sobre diferentes substratos, nos quais buscou-se estudar as propriedades multifuncionais deste material.

A resposta sensora estudada no filme preparado sobre substrato de Al_2O_3 indicou que os filmes de CCTO apresentam uma alta sensibilidade e um rápido tempo de resposta quando exposto à oxigênio. Além disso, indicou que filmes de CCTO preparados via MPP apresentam um condutividade do tipo-n, comportamento corroborrado por medidas de termopotência.

No filme preparado sobre *buffers* de $LaNiO_3$ foi possível mostrar que ambos eletrodos de ouro e $LaNiO_3$ formam contatos ôhmicos com o CCTO, devido a função de trabalho de ambos materiais serem muito semelhantes a do CCTO, e não influenciam a resposta não ôhmica e de comutação resistiva no CCTO.

Por outro lado, os resultados do filme preparado sobre substratos de Pt/Si mostraram que o comportamento retificador observado neste filme é consequência da formação de uma junção metal-semicondutor entre o eletrodo inferior de Pt e o filme de CCTO devido à elevada temperatura de cristalização do filme. Além disso, foi possivél mostrar que mais de um processo de condução termiônico esta envolvido no transporte de carga através da junção Pt/CCTO devido ao tipo de mobilidade dual exibida por este material. Estes resultados mostraram ainda que o efeito de comutação resistiva é influênciada pelo tipo de contato formado entre o filme e o eletrodo, onde a formação de uma junção metal-semicondutor contribui para o transporte de carga na interface e, consequentemente, para um efeito de comutação resitiva mais pronunciado.

Em suma, estes resultados sugerem que filmes finos de CCTO preparados pelo Método dos Precursors Poliméricos podem ser aplicados como ReRAMs, diodos Schottky ou sensores de gás dependendo do design utilizado.

TRABALHOS FUTUROS

Alguns pontos devem ser estudados em trabalhos futuros, dentre os quais pode-se destacar:

- Estudos de XANES e EXAFS afim de determinar os diferentes estados de oxidação dos cátions e os tipos de ligações ou *clusters* presentes neste no CCTO.
- Estudos por microscopia eletrônica de transmissão e varredura para uma melhor investigação da região de contorno de grão e defeitos formados no grão.
- Estudo sistemático do efeito de comutação resistiva focado em efeitos de retenção e fadiga.
- Caracterização das propriedades dielétricas destas amostras.

REFERÊNCIAS

1 CALLISTER, W. D. J. **Ciência e engenharia de materiais**: uma introdução. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002. 589 p.

2 CLARKE, D. R. Varistor ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 82, n. 3, p. 485-502, 1999.

3 SHEPPARD, L. M. Advances in processing of ferroelectric thin films. **Ceramic Bulletin**, v. 71, n. 1, p. 85-95, 1992.

4 SUBRAMANIAN, M. A.; LI, D.; DUAN, N.; REISNER, B. A.; SLEIGHT, A. W. High dielectric constant in $ACu_3Ti_4O_{12}$ and $ACu_3Ti_3FeO_{12}$ phases. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 151, n. 2, p. 323-325, 2000.

5 BOCHU, B.; DESCHIZEAUX, M. N.; JOUBERT, J. C.; COLLOMB, A.; CHENAVAS, J.; MAREZIO, M. Synthesis and characterization of series of isotype perovskite titanates of $(CaCu_3)$ $(Mn_4)O_{12}$. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 29, n. 2, p. 291-298, 1979.

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

7 KIM, I. D.; ROTHSCHILD, A.; HYODO, T.; TULLER, H. L. Microsphere templating as means of enhancing surface activity and gas sensitivity of $CaCu_3Ti_4O_{12}$ films. **Nano Letters**, v. 6, n. 2, p. 193-198, 2006.

8 PARRA, R.; JOANNI, E.; ESPINOSA, J. W. M.; TARARAM, R.; CILENSE, M.; BUENO, P. R.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Photoluminescent $CaCu_3Ti_4O_{12}$-based thin films synthesized by a sol–gel method. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 91, n. 12, p. 4162-4164, 2008.

9 NING, T. Y.; CHEN, C.; ZHOU, Y. L.; LU, H.; ZHANG, D. X.; MING, H.; YANG, G. Z. Large optical nonlinearity in $CaCu_3Ti_4O_{12}$ thin films. **Applied Physics A**: Materials Science & Processing, v. 94, n. 3, p. 567-570, 2009.

10 YAN, Y. Y.; JIN, L.; FENG, L. X.; CAO, G. H. Decrease of dielectric loss in giant dielectric constant $CaCu_3Ti_4O_{12}$ ceramics by adding $CaTiO_3$. **Materials Science and Engineering B**, v. 130, n. 1/3, p. 146-150, 2006.

11 SHACKELFORD, J. F. **Introdução a ciência dos materiais para engenheiros**. 6. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2008. 556 p.

12 LANG, S. B.; RICE, L. H.; CHAU, S. A. Pyroelectric effect in barium titanate ceramic. **Journal of Applied Physics**, v. 40, n. 11, p. 4335-4340, 1969.

13 SMOLENSKII, G.; AGRANVSKAYA, A. Dielectric polarization and losses of some complex compounds. **Soviet Physics-Technical Physics**, v. 3, n. 3, p. 1380-1389, 1958.

14 OUCHI, H.; NAGANO, K.; HAYAKAWA, S. Piezoelectric properties of $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$PbTiO_3$-$PbZrO_3$ solid solution ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 48, n. 12, p. 630-635, 1965.

15 DESCHANVRES, A.; RAVEAU, 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.

16 WU, J. B.; NAN, C. W.; LIN, Y. H.; DENG, Y. Giant dielectric permittivity observed in Li and Ti doped NiO. **Physical Review Letters**, v. 89, n. 21, p. 217601/1-217601/4, 2002.

17 THONGBAI, P.; MEANSIRI, S.; YAMWONG, T. Effects of grain, grain boundary, and dc electric field on giant dielectric response in high purity CuO ceramics. **Journal of Applied Physics**, v. 104, n. 3, p. 036107/1-036107/3, 2008.

18 LIU, X. Q.; WU, S. Y.; CHEN, X. M.; ZHU, H. Y. Giant dielectric response in two-dimensional charge-ordered nickelate ceramics. **Journal of Applied Physics**, v. 104, n. 5, p. 054114/1-054114/5, 2008.

19 RAMIREZ, A. P.; SUBRAMANIAN, M. A.; GARDEL, M.; BLUMBERG, G.; LI, D.; VOGT, T.; SHAPIRO, S. M. Giant dielectric constant response in a copper-titanate. **Solid State Communications**, v. 115, n. 5, p. 217-220, 2000.

20 LIU, Y.; WITHERS, R. L.; WEI, X. Y. Structurally frustrated relaxor ferroelectric behavior in $CaCu_3Ti_4O_{12}$. **Physical Review B**, v. 72, n. 13, p. 134104/1-134104/4, 2005.

21 JIMENEZ, R.; CALZADA, M. L.; BRETOS, I.; GOES, J. C.; SOMBRA, A. S. B. Dielectric properties of sol-gel derived $CaCu_3Ti_4O_{12}$ thin films onto $Pt/TiO_2/Si(100)$ substrates. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, n. 13/15, p. 3829-3833, 2007.

22 BENDER, B. A.; PAN, M. J. The effect of processing on the giant dielectric properties of $CaCu_3Ti_4O_{12}$. **Materials Science & Engineering B**: Solid-State Materials for Advanced Technology, v. 117, n. 3, p. 339-347, 2005.

23 CHOUDHARY, R. N. P.; BHUNIA, U. Structural, dielectric and electrical properties of $ACu_3Ti_4O_{12}$ (A = Ca, Sr and Ba). **Journal of Materials Science,** v. 37, n. 24, p. 5177-5182, 2002.

24 JHA, P.; ARORA, P.; GANGULI, A. K. Polymeric citrate precursor route to the synthesis of the high dielectric constant oxide, $CaCu_3Ti_4O_{12}$. **Materials Letters**, v. 57, n. 16/17, p. 2443-2446, 2003.

25 FANG, T. T.; MEI, L. T.; HO, H. F. Effects of Cu stoichiometry on the micro structures, barrier-layer structures, electrical conduction, dielectric responses, and stability of $CaCu_3Ti_4O_{12}$. **Acta Materialia**, v. 54, n. 10, p. 2867-2875, 2006.

26 CHEN, K.; LIU, Y. F.; GAO, F.; DU, Z. L.; LIU, J. M.; YING, X. N.; LU, X. M.; ZHU, J. S. Ti deficiency effect on the dielectric response of $CaCu_3Ti_4O_{12}$ ceramics. **Solid State Communications**, v. 141, n. 10, p. 440-444, 2007.

27 RAMIREZ, M. A.; BUENO, P. R.; TARARAM, R.; CAVALHEIRO, A. A.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Evaluation of the effect of the stoichiometric ratio of Ca/Cu on the electrical and microstructural properties of the $CaCu_3Ti_4O_{12}$ polycrystalline system. **Journal of Physics D**: Applied Physics, v. 42, n. 18, p. 185503/1-185503/8, 2009.

28 KWON, S.; HUANG, C. C.; PATTERSON, E. A.; CANN, D. P.; ALBERTA, E. F.; KWON, S.; HACKENBERGER, W. S.; CANN, D. P. The effect of Cr_2O_3, Nb_2O_5 and ZrO_2 doping on the dielectric properties of $CaCu_3Ti_4O_{12}$. **Materials Letters**, v. 62, n. 4/5, p. 633-636, 2008.

29 CAI, J. N.; LIN, Y. H.; CHENG, B.; NAN, C. W.; HE, J. L.; WU, Y. J.; CHEN, X. M. Dielectric and nonlinear electrical behaviors observed in Mn-doped $CaCu_3Ti_4O_{12}$ ceramic. **Applied Physics Letters**, v. 91, n. 25, p. 252905/1-252905/3, 2007.

30 AYGUN, S.; TAN, X. L.; MARIA, J. P.; CANN, D. Effects of processing conditions on the dielectric properties of $CaCu_3Ti_4O_{12}$. **Journal of Electroceramics**, v. 15, n. 3, p. 203-208, 2005.

31 YANG, J.; SHEN, M. R.; FANG, L. The electrode/sample contact effects on the dielectric properties of the $CaCu_3Ti_4O_{12}$ ceramic. **Materials Letters**, v. 59, n. 29/30, p. 3990-3993, 2005.

32 HE, L. X.; NEATON, J. B.; COHEN, M. H.; VANDERBILT, D.; HOMES, C. C. First-principles study of the structure and lattice dielectric response of $CaCu_3Ti_4O_{12}$. **Physical Review B**, v. 65, n. 21, p. 214112/1-214112/11, 2002.

33 PRAKASH, B. S.; VARMA, K. B. R. Ferroelectriclike and pyroelectric behavior of $CaCu_3Ti_4O_{12}$ ceramics. **Applied Physics Letters**, v. 90, n. 8, p. 082903/1-082903/3, 2007.

34 SINCLAIR, D. C.; ADAMS, T. B.; MORRISON, F. D.; WEST, A. R. $CaCu_3Ti_4O_{12}$: one-step internal barrier layer capacitor. **Applied Physics Letters**, v. 80, n. 12, p. 2153-2155, 2002.

35 ADAMS, T. B.; SINCLAIR, D. C.; WEST, A. R. Giant barrier layer capacitance effects in $CaCu_3Ti_4O_{12}$ ceramics. **Advanced Materials**, v. 14, n. 18, p. 1321-1323, 2002.

36 FANG, T. T.; SHIAU, H. K. Mechanism for developing the boundary barrier layers of $CaCu_3Ti_4O_{12}$. **Journal of The American Ceramic Society**, v. 87, n. 11, p. 2172-2179, 2004.

37 CAPSONI, D.; BINI, M.; MASSAROTTI, V.; CHIODELLI, G.; MOZZATIC, M. C.; AZZONI, C. B. Role of doping and CuO segregation in improving the giant permittivity of $CaCu_3Ti_4O_{12}$. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 177, n. 12, p. 4494-4500, 2004.

38 ZHANG, L.; TANG, Z. L. Polaron relaxation and variable-range-hopping conductivity in the giant-dielectric-constant material $CaCu_3Ti_4O_{12}$. **Physical Review B**: Condensed Matter and Materials Physics, v. 70, n. 17, p. 174306/1-174306/6, 2004.

39 BUENO, P. R.; TARARAM, R.; PARRA, R.; JOANNI, E.; RAMIREZ, M. A.; RIBEIRO, W. C., LONGO, E.; VARELA, J. A. A polaronic stacking fault defect model for $CaCu_3Ti_4O_{12}$ material: an approach for the origin of the huge dielectric constant and semiconducting coexistent features. **Journal of Physics D**: Applied Physics, v. 42, n. 5, p. 05404/1-05404/9, 2009.

40 RIBEIRO, W. C.; JOANNI, E.; SAVU, R.; BUENO, P. R. Nanoscale effects and polaronic relaxation in $CaCu_3Ti_4O_{12}$. **Solid State Communications**, v. 151, n. 2, p. 173-176, 2011.

41 ORLANDI, M. O.; RAMIREZ, M. A.; FOSCHINI, C. R.; FELIX, A. A.; VARELA, J. A. Giant dielectric constant materials and their applications. In: APARICIO, M.; JITIANU, A.; KLEIN, L. C. (Ed.). **Sol-gel processing for conventional and alternative energy**. New York: Springer, 2012. Cap. 7, p. 123-146.

42 FROSCH, C. J. Improved silicon carbide varistors. **The Bell Laboratory Record**, v. 32, n. 10, p. 336-340, 1954.

43 MATSUOKA, M. Nonohmic properties of zinc oxide ceramics. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 10, n. 6, p. 736-746, 1971.

44 YAN, M. F.; RHODES, W. W. Preparation and properties of TiO_2 varistors. **Applied Physics Letters**, v. 40, n. 6, p. 536-537, 1982.

45 PIANARO, S. A.; BUENO, P. R.; OLIVI, P.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Effect of Bi_2O_3 addition on the microstructure and electrical properties of the SnO_2.CoO.Nb_2O_5 varistor system. **Journal of Materials Science Letters**, v. 16, n. 8, p. 634-638, 1997.

46 CHUNG, S. Y.; CHOI, J. H.; CHOI, J. K. Tunable current-voltage characteristics in polycrystalline calcium copper titanate. **Applied Physics Letters**, v. 91, n. 9, p. 091912/1-091912/3, 2007.

47 RAMIREZ, M. A.; BUENO, P. R.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Non-Ohmic and dielectric properties of a $Ca_2Cu_2Ti_4O_{12}$ polycrystalline system. **Applied Physics Letters**, v. 89, n. 21, p. 212102/1-212102/3, 2006.

48 MARQUES, V. P. B.; BUENO, P. R.; SIMOES, A. Z.; CILENSE, M.; VARELA, J. A.; LONGO, E.; LEITE, E. R. Nature of potential barrier in $(Ca_{1/4}Cu_{3/4})TiO_3$ polycrystalline perovskite. **Solid State Communications**, v. 138, n. 1, p. 1-4, 2006.

49 MARQUES, V. P. B.; REIS, A.; SIMÕES, A. Z.; RAMIREZ, M. A.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Evolution of $CaCu_3Ti_4O_{12}$ varistor properties during heat treatment in vacuum. **Ceramics International**, v. 33, n. 7, p. 1187-1190, 2007.

50 ADAMS, T. B.; SINCLAIR, D. C.; WEST, A. R. Characterization of grain boundary impedances in fine- and coarse-grained $CaCu_3Ti_4O_{12}$ ceramics. **Physical Review B**, v. 73, n. 9, p. 094124/1-094124/9, 2006.

51 ZANG, G.; ZHANG, J.; ZHENG, P.; WANG, J.; WANG, C. Grain boundary effect on the dielectric properties of $CaCu_3Ti_4O_{12}$ ceramics. **Journal Physics D**: Applied Physics, v. 38**,** n. 11**,** p. 1824-1827, 2005.

52 LEITE, E. R.; VARELA, J. A.; LONGO, E. A new interpretation for the degradation phenomenon of ZnO varistors. **Journal of Materials Science**, v. 27, n. 19, p. 5325-5329, 1992.

53 GUPTA, T. K.; CARLSON, W. G. A. A grain boundary defect model for instability stability of a ZnO varistor. **Journal of Materials Science**, v. 20, n. 10, p. 3487-3500, 1985.

54 CORDEIRO, M. A. L.; SOUZA, F. L.; LEITE, E. R.; LANFREDI, A. J. C.; Anomalous current-voltage behavior of $CaCu_3Ti_4O_{12}$ ceramics. **Applied Physics Letters**, v. 93, n. 18, p. 182912/1-182912/3, 2008.

55 LUO, X. J.; YANG, C. P.; CHEN, S. S.; SONG, X. P.; WANG, H.; BAERNER, K. The trap state relaxation related polarization in $CaCu_3Ti_4O_{12}$. **Journal of Applied Physics**, v. 108, n.1, p. 014107/1-014107/5, 2010.

56 SHEN, Y. S.; CHIOU, B. S.; HO, C. C. Effects of annealing temperature on the resistance switching behavior of $CaCu_3Ti_4O_{12}$ films. **Thin Solid Films**, v. 517, n. 3, p. 1209-1213, 2008.

57 SHEN, Y. S.; HO, S. S.; CHIOU, B. S. Impedance spectroscopy of $CaCu_3Ti_4O_{12}$ films showing resistive switching. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 156, n. 6, p. H466-H470, 2009.

58 TARARAM, R.; JOANNI, E.; SAVU, R.; BUENO, P. R.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Resistive-switching behavior in polycrystalline $CaCu_3Ti_4O_{12}$ nanorods. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 3, n. 2, p. 500-504, 2011.

59 DENG, G.; HE, Z.; MURALT, P. Physical aspects of colossal dielectric constant material $CaCu_3Ti_4O_{12}$ thin films. **Journal Applied Physics**, v. 105, n. 8, p. 084106/1-084106/6, 2009.

60 FENG, L. X.; WANG, Y. W.; YAN, Y. Y.; CAO, G. H.; HAO, Z. K. Growth of highly-oriented $CaCu_3Ti_4O_{12}$ thin films on $SrTiO_3$ (100) substrates by a chemical solution route. **Applied Surface Science**, v. 253, n. 4, p. 2268-2271, 2006.

61 SRIVASTAVA, A.; SARKAR, C. K. Dielectric property of $CaCu_3Ti_4O_{12}$ thin film grown on Nb-doped $SrTiO_3$(100) single crystal. **Applied Physics A**: Materials Science & Processing, v. 97, n. 2, p. 409-416, 2009.

62 LI, Y. W.; HU, Z. G.; SUN, J. L.; MENG, X. J.; CHU, J. H. Effects of $LaNiO_3$ bottom electrode on structural and dielectric properties of $CaCu_3Ti_4O_{12}$ films fabricated by sol-gel method. **Applied Physics Letters**, v. 92, n. 4, p. 042901/1-042901/3, 2008.

63 FANG, L.; SHEN, M. R.; YANG, J.; LI, Z. Y. The effect Of SiO_2 barrier layer on the dielectric properties of $CaCu_3Ti_4O_{12}$ films. **Journal of Physics D**: Applied Physics, v. 38, n. 23, p. 4236-4240, 2005.

64 FANG, L.; SHEN, M. R.; YANG, J.; LI, Z. Y. Reduced dielectric loss and leakage current in $CaCu_3Ti_4O_{12}/SiO_2/CaCu_3Ti_4O_{12}$ multilayered films. **Solid State Communications**, v. 137, n. 7, p. 381-386, 2006.

65 LIN, Y.; CHEN, Y. B.; GARRET, T.; LIU, S. W.; CHEN, C. L.; CHEN, L.; BONTCHEV, R. P.; JACOBSON, A.; JIANG, J. C.; MELETIS, E. I.; HORWITZ, J.; WU, H. D. Epitaxial growth of dielectric $CaCu_3Ti_4O_{12}$ thin films on (001) $LaAlO_3$ by pulsed laser deposition. **Applied Physics Letters**, v. 81, n. 4, p. 631-633, 2002.

66 SI, W.; CRUZ, E. M.; JOHNSON, P. D.; BARNES, P. W.; WOODWARD, P.; RAMIREZ, A. P. Epitaxial thin films of the giant-dielectric-constant material $CaCu_3Ti_4O_{12}$ grown by pulsed-laser deposition. **Applied Physics Letters**, v. 81, n. 11, p. 2056-2058, 2002.

67 CHANG, L. C.; LEE, D. Y.; HO, C. C.; CHIOU, B. S. Thickness-dependent microstructures and electrical properties of $CaCu_3Ti_4O_{12}$ films derived from sol–gel process. **Thin Solid Films**, v. 516, n. 2/4, p. 454-459, 2007.

68 LO NIGRO, R.; TORO, R. G.; MALANDRINO, G.; FRAGALÀ, I. L.; LOSURDO, M.; GIANGREGORIO, M. M.; BRUNO, G.; RAINERI, V.; FIORENZA, P. Calcium copper-titanate thin film growth: tailoring of the operational conditions through nanocharacterization and substrate nature effects. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 35, p. 17460-17467, 2006.

69 DENG, G.; YAMADA, T.; MURALT, P. Evidence for the existence of a metal-insulator-semiconductor junction at the electrode interfaces of $CaCu_3Ti_4O_{12}$ thin film capacitors. **Applied Physics Letters**, v. 91, n. 20, p. 202903/1-202903/3, 2007.

70 JOANNI, E.; SAVU, R.; JANCAR, B.; BUENO, P. R.; VARELA, J. A. Low-temperature sputtering deposition of aligned polycrystalline $CaCu_3Ti_4O_{12}$ nanorods. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 93, n. 1, p. 51-54, 2010.

71 LIN, C. C.; CHANG, Y. P.; HO, C. C.; SHEN, Y. S.; CHIOU, B. S. Effect of top electrode materials on the nonvolatile resistive switching characteristics of CCTO films. **IEEE Transactions On Magnetics**, v. 47, n. 3, p. 633-636, 2011.

72 NING, T. Y.; CHEN, C.; ZHOU, Y. L.; LU, H.; ZHANG, D. X.; MING, H.; YANG, G. Z. Large optical nonlinearity in $CaCu_3Ti_4O_{12}$ thin films. **Applied Physics A**: Materials Science & Processing, v. 94, n. 3, p. 567-570, 2009.

73 JOANNI, E.; SAVU, R.; BUENO, P. R.; LONGO, E.; VARELA, J. A. *P*-type semiconducting gas sensing behavior of nanoporous rf-sputtered $CaCu_3Ti_4O_{12}$ thin films. **Applied Physics Letters**, v. 92, n. 13, p. 132110/1-132110/3, 2008.

74 PARRA, R.; SAVU, R.; RAMAJO, L. A.; PONCE, M. A.; VARELA, J. A.; CASTRO, M. S.; BUENO, P. R.; JOANNI, E. Sol-gel synthesis of mesoporous $CaCu_3Ti_4O_{12}$ thin films and their gas sensing response. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 183, n. 6, p. 1209-1214, 2010.

75 SMITH, D. L. **Thin film deposition**: principles & practice. New York: McGraw-Hill Professional, 1995. 616 p.

76 ZANETTI, S. M.; ARAUJO, E. B.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Structural and electrical properties of $SrBi_2Nb_2O_9$ thin films prepared by chemical aqueous solution at low temperature. **Materials Letters**, v. 40, n. 1, p. 33-38, 1999.

77 SIMÕES, A. Z.; GONZALEZ, A. H. M.; CAVALCANTE, L. S.; RICCARDI, C. S.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Ferroelectric characteristics of $BiFeO_3$ thin films prepared via a simple chemical solution deposition. **Journal of Applied Physics**, v. 101, n. 7, p. 074108/1-074108/6, 2007.

78 SPRAGUE ELETRIC COMPANY (United States of America). P. M. Pechini. **Method of preparing lead and alkaline earth titanate and niobates and coating method using the same to form a capacitor**. US 3330697, 26 Aug. 1963, 11 July 1967.

79 LESSING, P. A. Mixed-cation oxide powerds via polymeric precursors. **Ceramic Bulletin**, v. 68, n. 5, p. 1002-1007, 1989.

80 CULLITY, B. D. **Elements of X-ray diffraction**. 2nd ed. Reading: Addison-Wesley, 1978. 555 p.

81 WILLIAMS, D. B.; CARTER, C. B. **Transmission electron microscopy**: a textbook for materials science. 2nd ed. New York: Springer, 2009. 760 p.

82 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **E112-88**: standart test methods for determining average grain size. West Conshohocken, 1991. v. 3, n. 1, p. 280-305.

83 KAUFMANN, E. N. **Characterization of materials**. Hoboken: John Wiley & Sons, 2003. 1392 p.

84 JACOB, K. T.; SHEKHAR, C.; LI, X. G.; KALE, G. M. Gibbs energy of formation of $CaCu_{(3)}Ti_{(4)}O_{(12)}$ and phase relations in the system $CaO\text{-}CuO/Cu_{(2)}O\text{-}TiO_{(2)}$. **Acta Materialia**, v. 56, n. 17, p. 4798-4803, 2008.

85 MILANEZ, J.; FIGUEIREDO, A. T.; LAZARO, S.; LONGO, V. M.; ERLO, R.; MASTERALO, V. R.; FRANCO, R. W. A.; LONGO, E.; VARELA, J. A. The role of oxygen vacancy in the photoluminescence property at room temperature of the $CaTiO_3$. **Journal of Applied Physics**, v. 106, n. 4, p. 043526/1-043526/7, 2009.

86 ASAHI, R.; TAGA, Y.; MANNSTADT, W.; FREEMAN, A. J. Electronic and optical properties of anatase TiO_2. **Physical Review B**, v. 61, n. 11, p. 7459-7465, 2000.

87 FIGUEIREDO, A. T.; MILANEZ, J.; LAZARO, S.; LONGO, V. M.; MASTERALO, V. R.; VICENTE, F. S.; HERNANDES, H. C.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Relation between photoluminescence emission and local order-disorder in the $CaTiO_3$ lattice modifier. **Applied Physics Letters**, v. 90, n. 11, p. 111904/1-111904/3, 2007.

88 OLIVEIRA, L. H.; PARIS, E. C.; AVANSI, W.; RAMIREZ, M. A.; MASTELARO, V. R.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Correlation between photoluminescence and structural defects in $Ca_{1+x}Cu_{3-x}Ti_4O_{12}$ systems. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 96, n. 1, p. 209-217, 2013.

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

90 EDA, K.; IYA, A.; MATSUOKA, M. Degradation mechanism of non-Ohmic zinc oxide ceramics. **Journal of Applied Physics**, v. 51, n. 5, p. 2678-2684, 1980.

91 MUKAE, K.; TSUDA, K.; NAGASAWA, L. J. Capacitance-vs-voltage characteristics of ZnO varistors. **Journal of Applied Physics**, v. 50, n. 6, p. 4475-4476, 1979.

92 SZE, S. M.; NG, K. K. **Physics of semiconductor devices**. 3rd ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2007. 815 p.

93 PIANARO, S. A.; BUENO, P. R.; OLIVI, P.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Electrical properties of the SnO_2-based varistor. **Journal of Materials Science**: Materials in Electronics, v. 9, n. 2, p. 159-162, 1998.

94 ORLANDI, M. O. **Caracterização de sistemas varistores à base de SnO_2-MnO_2**. 2002. 107 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2002.

95 LI, J.; ZHAO, X.; GU, F.; LI, S. Defects and dc electrical degradation in $CaCu_3Ti_4O_{12}$ ceramics: role of oxygen vacancy migration. **Applied Physics Letters**, v. 100, n. 20, p. 202905/1-202905/4, 2012.

96 CHIANG, Y-M.; BIRNIE, D. P.; KINGERY, W. D. **Physical ceramics**: principles for ceramic science and engineering. New York: John Wiley & Sons, 1996. 544 p.

97 STRUKOV, D. B.; KOHLSTEDT, H. Resistive switching phenomena in thin films: materials, devices, and applications. **MRS Bulletin**, v. 37, n. 2, p. 108-117, 2012.

98 WASER, R.; DITTMANN, R.; STAIKOV, G.; SZOT, K. Redox-based resistive switching memories - nanoionic mechanisms, prospects, and challenges. **Advanced Materials**, v. 21, n. 25/26, p. 2632-2663, 2009.

99 MORRISON, S. R. **The chemical physics of surfaces**. New York: Plenum Press, 1977. 456 p.

100 FIERRO, J. L. G. **Metal oxides**: chemistry and applications. Boca Raton: CRC Press, 2006. 783 p.

101 WILLIANS, D. E. Semiconducting oxides as gas-sensitive resistors. **Sensors and Actuadors B**: Chemical, v. 57, n. 1/3, p. 1-16, 1999.

102 KIM, I. D.; ROTHSCHILD, A.; LEE, B. H.; KIM, D. Y.; JO, S. M.; TULLER, H. L. Ultrasensitive chemiresistors based on electrospun TiO_2 nanofibers. **Nano Letters**, v. 6, n. 9, p. 2009-2013, 2006.

103 GURLO, A.; BÂRSAN, N.; OPREA, A.; SAHM, M.; SAHM, T.; WEIMAR U. An *n*- to *p*-type conductivity transition induced by oxygen adsorption on α-Fe_2O_3. **Applied Physics Letters**, v. 85, n. 12, p. 2280-2282, 2004.

104 BARSAN, N.; WEIMAR, U. J. Conduction model of metal oxide gas sensors. **Journal of Electroceramics**, v. 7, n. 3, p. 143-167, 2001.

105 SUN, W.; LIU, H.; GONG, W.; PENG, L-M.; XU, S-Y. Unexpected size effect in the thermopower of thin-film stripes. **Journal of Applied Physics**, v. 110, n. 8, p. 083709/1-083709/7, 2011.

106 RUPP, J. L. M.; SCHERRER, B.; GAUCKLER, L. J. Engineering disorder in precipitation-based nano-scaled metal oxide thin films. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 12, n. 36, p. 11114-11124, 2010.

107 SUZUKI, T.; KOSACKI, I.; ANDERSON, H. U. Microstructure-electrical conductivity relationships in nanocrystalline ceria thin films. **Solid State Ionics**, v. 151, n.1/4, p. 111-121, 2002.

108 HEGDE, M. S.; SATYALAKSHMI, K. M.; MALLYA, R. M.; RAJESWARI, M.; ZHANG, H. Epitaxial $LaNiO_3$ thin films: a normal metal barrier for SNS junction. **Journal of Materials Research**, v. 9, n. 4, p. 898-902, 1994.

109 HAN, H.; ZHONG, J.; KOTRU, S.; PADMINI, P.; SONG, X. Y.; PANDEY, R. K. Improved ferroelectric property of $LaNiO_3/Pb(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3/LaNiO_3$ capacitors prepared by chemical solution deposition on platinized silicon. **Applied Physics Letters**, v. 88, n. 9, 092902/1-092902/3, 2006.

110 RAMIREZ, M. A.; SIMÕES, A. Z.; FELIX, A. A.; TARARAM, R.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Electric and dielectric behavior of $CaCu_3Ti_4O_{12}$-based thin films obtained by soft chemical method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 41, p. 9930-9933, 2011.

111 BODEUX, R.; GERVAIS, M.; WOLFMAN, J.; LAMBERT, C. A.; LIU, G.; GERVAIS, F. $CaCu_3Ti_4O_{12}$ thin film capacitors: evidence of the presence of a Schottky type barrier at the bottom electrode. **Thin Solid Films**, v. 520, n. 7, p. 2632-2638, 2012.

112 RHODERICK, E. H.; WILLIAMS, R. H. **Metal-semiconductor contacts**. Oxford: Clarendon Press, 1988. 252 p.