



**INSTITUTO LATINO-AMERICANO
DE CIÊNCIAS DA VIDA E DA
NATUREZA (ILACVN)**

ENGENHARIA FÍSICA

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE Al^{3+} NO SISTEMA CERÂMICO DE
 $CaCu_3Ti_4O_{12}$**

ESDRAS REBECCHI DE ALMEIDA

Foz do Iguaçu

2024



INSTITUTO LATINO-AMERICANO DE
CIÊNCIAS DA VIDA E DA NATUREZA
(ILACVN)

ENGENHARIA FÍSICA

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE Al^{3+} NO SISTEMA CERÂMICO DE
 $CaCu_3Ti_4O_{12}$

ESDRAS REBECCHI DE ALMEIDA

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto Latino-Americano de Ciências da Vida e da Natureza da Universidade Federal da Integração Latino-Americana, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Física.

Orientador: Prof. Dr. Johan Alexander Cortés Suárez.

Foz do Iguaçu

2024

ESDRAS REBECCHI DE ALMEIDA

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE Al^{3+} NO SISTEMA CERÂMICO DE
 $CaCu_3Ti_4O_{12}$**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto Latino-Americano de Ciências da Vida e da Natureza da Universidade Federal da Integração Latino-Americana, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Física.

BANCA EXAMINADORA

Assinado Digitalmente (24/04/2024)

Orientador: Prof. Dr. Johan Alexander Cortés Suárez

UNILA

Assinado Digitalmente (24/04/2024)

Prof. Dr. Márcio de Sousa Góes

UNILA

Assinado Digitalmente (24/04/2024)

Prof. Dr. Rodrigo Leonardo de Oliveira Basso

UNILA

Foz do Iguaçu, 24 de abril de 2024.

Dedico este trabalho aos meus pais, Leonice Ponzani Rebecchi e Edson Pereira de Almeida, que, com amor, me incentivam a sonhar.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Johan Alexander Cortés Suárez. Seu apoio e orientação foram essenciais para o desenvolvimento deste trabalho. A sua amizade é verdadeiramente inspiradora, e não só contribuiu para meu desenvolvimento no âmbito acadêmico, mas também para meu fortalecimento pessoal.

Ao meu coorientador, Prof. Dr. Rodrigo Leonardo de Oliveira Basso, expresso meus agradecimentos pela colaboração e contribuições para este projeto. Sua disposição em compartilhar seu conhecimento foram inestimáveis, sou imensamente grato por todos os conselhos e pela oportunidade de aprender com você.

À família, pelo seu amor incondicional, apoio constante e compreensão ao longo de todo este tempo (difícil, por sinal). Seu encorajamento e incentivo foram meu porto seguro nos momentos mais desafiadores, e cada conquista alcançada é também fruto de seu apoio incansável, amo cada um de vocês!

Aos meus velhos amigos e as amigas construídas neste ambiente acadêmico, agradeço por cada momento compartilhado (afinal, ervilha é ou não salada?). A amizade de vocês certamente tornou toda carga emocional mais leve, obrigado por todas as risadas. Serei eternamente grato à vida pela oportunidade de compartilhar esta etapa com vocês.

Também quero expressar minha gratidão aos amigos Ana Paula, Diego e Sandy, que compunham o corpo técnico dos laboratórios. A disposição de vocês contribuiu significativamente para este trabalho. Obrigado por todo o incentivo que me deram ao compartilharmos estes ambientes de pesquisa.

Não posso deixar de reconhecer o apoio do Grupo Interdisciplinar de Materiais Avançados e Funcionais (GRIMAF) pelo suporte concedido. E a todos os professores que tive ao longo de minha graduação, obrigado pelas contribuições para minha vida acadêmica.

Sou grato pelo apoio e a infraestrutura oferecidas pela Universidade Federal da Integração Latino-Americana (UNILA) e Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE). Em especial ao espaço concedido no Laboratório Interdisciplinar de Ciências Físicas (LICF) da UNILA, coordenado pelos professores Dr. Rodrigo Basso e Dr. Marcelo Hönnicke. Os recursos disponibilizados foram fundamentais para viabilizar a realização deste trabalho, e sou grato pelo acesso a essas oportunidades.

A todos aqueles que, de alguma forma, contribuíram para este trabalho e para minha trajetória acadêmica, meu muito obrigado. A colaboração de cada um de vocês foi fundamental para que eu alcançasse este marco tão importante em minha vida.

“O pensamento, com efeito, é algo tão divino que o fato de haver pensado, de haver aprendido e compreendido, de haver atingido o saber da verdade, transforma o intelecto paciente num intelecto adquirido. E é esse intelecto que permanece após a morte do corpo, e continua a pensar, eternamente, as verdades que eram suas em vida.”

(Alexandre Koyré)

RESUMO

Este trabalho aborda a investigação sobre o impacto da adição de Al^{3+} nas propriedades elétricas das cerâmicas à base de $CaCu_3Ti_4O_{12}$ (CCTO), material multifuncional que se apresenta promissor em aplicações como varistores, sensores e supercapacitores. Para isso, amostras contendo diferentes teores de Al^{3+} , variando de 0% a 5% em massa, foram cuidadosamente sintetizadas tanto na forma de pó quanto na forma *bulk*. O método de síntese utilizado foi o da reação em estado sólido, em uma série de etapas, que inclui moagem, secagem, calcinação, conformação mecânica e sinterização, visando garantir a homogeneidade e a qualidade das amostras produzidas.

A análise estrutural das amostras foi realizada por difração de raios X, revelando modificações na estrutura cristalina em função do teor de Al^{3+} . Os padrões de difração obtidos indicaram alterações nas fases presentes e nos parâmetros de rede do CCTO, evidenciando a influência direta da adição de Al^{3+} nessas características estruturais. Além disso, a microscopia eletrônica de varredura proporcionou uma visão detalhada das variações na morfologia das partículas, para os pós, e dos grãos, nas pastilhas cerâmicas, destacando as características adquiridas à presença do alumínio adicionado.

As propriedades dielétricas das cerâmicas foram investigadas por meio de espectroscopia de impedância à diferentes temperaturas (30 °C a 150 °C), revelando uma clara dependência do comportamento elétrico em relação ao teor de Al^{3+} . Em particular, para a amostra contendo $x = 1\%$, a permissividade dielétrica notavelmente mais elevada (10^5) em comparação com as demais (10^4). Além disso, as curvas corrente-tensão (J vs. E) revelaram mudanças nas propriedades varistoras, especialmente para a amostra com 1% de Al^{3+} , evidenciando a capacidade desses materiais para aplicações em dispositivos varistores.

Esses resultados enfatizam a influência da adição com Al^{3+} na modulação das propriedades das cerâmicas CCTO. Compreender as complexas interações entre a composição química, a estrutura cristalina e as propriedades elétricas desses materiais é essencial para o desenvolvimento de novos materiais funcionais.

Palavras-chave: CCTO, Varistor, Resposta não ôhmica, reação em estado sólido.

ABSTRACT

This study addresses the investigation of the impact of Al^{3+} addition on the electrical properties of $CaCu_3Ti_4O_{12}$ (CCTO) ceramics, a multifunctional material that shows promise in applications such as varistors, sensors, and supercapacitors. To prove that samples containing different Al^{3+} contents, ranging from 0% to 5% of mass, were carefully synthesized both in powder and bulk forms. The synthesis method employed was solid-state reaction, involving a series of steps, including milling, drying, calcination, mechanical shaping, and sintering, aiming to ensure the homogeneity and quality of the produced samples.

The structural analysis of the samples was performed by X-ray diffraction, revealing modifications in the crystalline structure as a function of the Al^{3+} content. The obtained diffraction patterns indicated alterations in the phases present and in the lattice parameters of CCTO, demonstrating the direct influence of Al^{3+} addition on these structural characteristics. Furthermore, scanning electron microscopy provided a detailed view of variations in the morphology of particles, for powder, and grains, in ceramic bulks, highlighting the features acquired in the presence of added aluminum.

The dielectric properties of the ceramics were investigated through impedance spectroscopy at different temperatures ($30^\circ C$ to $150^\circ C$), revealing a clear dependence of the electrical behavior on the Al^{3+} content. Particularly, for the sample containing $x = 1\%$, the dielectric permittivity is notably higher (10^5) compared to the others (10^4). Additionally, current-voltage curves (J vs. E) revealed changes in varistor properties, especially for the sample with 1% Al^{3+} , demonstrating the capability of these materials for varistor device applications.

These results emphasize the influence of the addition with Al^{3+} in modulating the properties of CCTO ceramics. Understanding the complex interactions among chemical composition, crystalline structure, and electrical properties of these materials, it's essential for the development of new functional materials.

Keywords: CCTO, Varistor, Non-ohmic response, Solid-state reaction.

RESUMEN

Este trabajo aborda la investigación sobre el impacto de la adición de Al^{3+} en las propiedades eléctricas de las cerámicas a base de $CaCu_3Ti_4O_{12}$ (CCTO) um material multifuncional que muestra promessa em aplicaciones como varistores, sensores y supercondensadores. Para eso, se sintetizaron muestras que contenían diferentes contenidos de Al^{3+} , que van desde 0% hasta 5% en masa, tanto en forma de polvo como en forma bulk. El método de síntesis utilizado fue el de la reacción en estado sólido, que implica una serie de etapas que incluyeron molienda, secado, calcinación, conformación mecánica y sinterización, con el objetivo de garantizar la homogeneidad y calidad de las muestras producidas.

El análisis estructural de las muestras se realizó mediante difracción de rayos X, revelando modificaciones en la estructura cristalina en función del contenido de Al^{3+} . Los patrones de difracción obtenidos indicaron alteraciones en las fases presentes y en los parámetros de red del CCTO, demostrando la influencia directa de la adición de Al^{3+} en estas características estructurales. Además, la microscopía electrónica de barrido proporcionó una visión detallada de las variaciones en la morfología de las partículas, en polvo, y granos, en las pastillas cerámicas, destacando las características adquiridas en presencia del aluminio añadido.

Las propiedades dieléctricas de las cerámicas se investigaron mediante espectroscopía de impedancia a diferentes temperaturas (30 °C a 150 °C), revelando una clara dependencia del comportamiento eléctrico en relación con el contenido de Al^{3+} . En particular, para la muestra que contiene $x = 1\%$, la permitividad dieléctrica fue notablemente mayor (10^5) en comparación con las demás (10^4). Además, las curvas corriente-tensión (J vs. E) revelaron cambios en las propiedades varistoras, especialmente para la muestra con 1% de Al^{3+} , demostrando la capacidad de estos materiales para aplicaciones en dispositivos varistor.

Estos resultados enfatizan la influencia de la adición de Al^{3+} en la modulación de las propiedades de las cerámicas CCTO. Comprender las complejas interacciones entre la composición química, la estructura cristalina y las propiedades eléctricas de estos materiales es esencial para el desarrollo de nuevos materiales funcionales.

Palabras claves: CCTO, Varistor, Respuesta no óhmica, reacción em estado sólido.

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 – Artigos publicados sobre CCTO.....	35
Gráfico 2 – Artigos publicados sobre CCTO + Al^{3+}	37
Gráfico 3 – Difratoograma CCTO + 0% de Al^{3+}	47
Gráfico 4 – Difratoograma CCTO + 1% de Al^{3+}	47
Gráfico 5 – Difratoograma CCTO + 3% de Al^{3+}	48
Gráfico 6 – Difratoograma CCTO + 5% de Al^{3+}	48
Gráfico 7 – Difratoograma comparativo das pastilhas e pós de CCTO com 0% de Al^{3+}	56
Gráfico 8 – Difratoograma comparativo das pastilhas e pós de CCTO com 1% de Al^{3+}	56
Gráfico 9 – Difratoograma comparativo das pastilhas e pós de CCTO com 3% de Al^{3+}	56
Gráfico 10 – Difratoograma comparativo das pastilhas e pós de CCTO com 5% de Al^{3+}	57
Gráfico 11 – Curvas de Nyquist para amostras de CCTO com adição de (a) 0%, (b) 1%, (c) 3% e (d) 5% de Al^{3+} em proporção de massa.....	66
Gráfico 12 – Resposta em frequência para impedância imaginária de CCTO com adição de (a) 0%, (b) 1%, (c) 3% e (d) 5% de Al^{3+} em proporção de massa.....	67
Gráfico 13 – Módulo complexo em função da frequência de CCTO com adição de (a) 0%, (b) 1%, (c) 3% e (d) 5% de Al^{3+} em proporção de massa.....	68
Gráfico 14 – Resposta em frequência da condutividade de CCTO com adição de (a) 0%, (b) 1%, (c) 3% e (d) 5% de Al^{3+} em proporção de massa.....	69
Gráfico 15 – Permissividade dielétrica à temperatura de CCTO com adição de (a) 0%, (b) 1%, (c) 3% e (d) 5% de Al^{3+} em proporção de massa.....	70
Gráfico 16 – Perda dielétrica em função da frequência de CCTO com adição de (a) 0%, (b) 1%, (c) 3% e (d) 5% de Al^{3+} em proporção de massa.....	71
Gráfico 17 – Análise varistora: em (a) curva V vs. I e em (b) J vs. E	72

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Concentração de elétrons em metais, semimetais e semicondutores.....	18
Figura 2 – Formação das bandas de valência e condução.....	19
Figura 3 – Ligações químicas em sólidos.....	20
Figura 4 – Rede Cristalina Perovskita.....	21

Figura 5 – Formação de níveis de energia no <i>band gap</i>	22
Figura 6 – Regras de Pauling.....	25
Figura 7 – Comportamento varistor ideal.....	28
Figura 8 – Comportamento do campo elétrico em função da densidade de corrente.....	29
Figura 9 – Capacitor de placas paralelas.....	31
Figura 10 – Modelos IBLC e NBLC.....	32
Figura 11 – Voltamogramas cíclicos esquemáticos e descargas galvanostáticas.....	33
Figura 12 – Estrutura do CCTO.....	34

LISTA DE IMAGENS

Imagem 1 – Reagentes: em (a) $CaCO_3$, em (b) CuO , em (c) TiO_2 , em (d) Al_2O_3	39
Imagem 2 – Vaso de moagem adaptado.....	39
Imagem 3 – Reagentes misturados.....	40
Imagem 4 – Amostras em pó de CCTO com adição de (a) 0%; (b) 1%; (c) 3%; e (d) 5% em proporção de massa de Al^{3+}	40
Imagem 5 – Matriz de conformação mecânica.....	42
Imagem 6 – Pastilhas cerâmicas de CCTO com adição de 0% (a), 1% (b), 3% (c) e 5% de Al^{3+} (d), calcinados à temperatura de 1050 °C e 1100 °C.....	43
Imagem 7 – Pó de CCTO com adição de 0% de Al^{3+} com ampliação de 5 mil vezes.....	51
Imagem 8 – Pó de CCTO com adição de 0% de Al^{3+} com ampliação de 20 mil vezes.....	51
Imagem 9 – Pó de CCTO com adição de 1% de Al^{3+} com ampliação de 5 mil vezes.....	52
Imagem 10 – Pó de CCTO com adição de 1% de Al^{3+} com ampliação de 20 mil vezes.....	52
Imagem 11 – Pó de CCTO com adição de 3% de Al^{3+} com ampliação de 5 mil vezes.....	53
Imagem 12 – Pó de CCTO com adição de 3% de Al^{3+} com ampliação de 20 mil vezes.....	53
Imagem 13 – Pó de CCTO com adição de 5% de Al^{3+} com ampliação de 5 mil vezes.....	54
Imagem 14 – Pó de CCTO com adição de 5% de Al^{3+} com ampliação de 20 mil vezes.....	54
Imagem 15 – <i>Bulk</i> cerâmico de CCTO com adição de 0% de Al^{3+} e sinterização à 1050°C com ampliação de 500 vezes.....	58
Imagem 16 – <i>Bulk</i> cerâmico de CCTO com adição de 0% de Al^{3+} e sinterização à 1050°C com ampliação de 2,5 mil vezes.....	58
Imagem 17 – <i>Bulk</i> cerâmico de CCTO com adição de 1% de Al^{3+} e sinterização à 1050°C	

com ampliação de 500 vezes.....	59
Imagem 18 – <i>Bulk</i> cerâmico de CCTO com adição de 1% de Al^{3+} e sinterização à $1050^{\circ}C$ com ampliação de 2,5 mil vezes.....	59
Imagem 19 – <i>Bulk</i> cerâmico de CCTO com adição de 3% de Al^{3+} e sinterização à $1050^{\circ}C$ com ampliação de 500 vezes.....	60
Imagem 20 – <i>Bulk</i> cerâmico de CCTO com adição de 3% de Al^{3+} e sinterização à $1050^{\circ}C$ com ampliação de 2,5 mil vezes.....	60
Imagem 21 – <i>Bulk</i> cerâmico de CCTO com adição de 5% de Al^{3+} e sinterização à $1050^{\circ}C$ com ampliação de 500 vezes.....	61
Imagem 22 – <i>Bulk</i> cerâmico de CCTO com adição de 5% de Al^{3+} e sinterização à $1050^{\circ}C$ com ampliação de 2,5 mil vezes.....	61
Imagem 23 – EDS da amostra de CCTO + 0% de Al^{3+} sinterizada à $1050^{\circ}C$	62
Imagem 24 – EDS da amostra de CCTO + 1% de Al^{3+} sinterizada à $1050^{\circ}C$	63
Imagem 25 – EDS da amostra de CCTO + 3% de Al^{3+} sinterizada à $1050^{\circ}C$	63
Imagem 26 – EDS da amostra de CCTO + 5% de Al^{3+} sinterizada à $1050^{\circ}C$	63
Imagem 27 – Mapa comparativo da distribuição de cobre em amostras de CCTO com adição de (a) 0%, (b) 1%, (c) 3% e (d) 5% de Al^{3+} sinterizadas à $1050^{\circ}C$	64
Imagem 28 – EDS em linha da distribuição de alumínio ao longo do grão de amostra de CCTO com adição de 5% de Al^{3+} sinterizada à $1050^{\circ}C$	65
Imagem A1 – <i>Bulk</i> cerâmico de CCTO com adição de 0% de Al^{3+} e sinterização à $1100^{\circ}C$ com ampliação de (a) 500 vezes e (b) 2,5 mil vezes.....	82
Imagem A2 – <i>Bulk</i> cerâmico de CCTO com adição de 1% de Al^{3+} e sinterização à $1100^{\circ}C$ com ampliação de (a) 500 vezes e (b) 2,5 mil vezes.....	82
Imagem A3 – <i>Bulk</i> cerâmico de CCTO com adição de 3% de Al^{3+} e sinterização à $1100^{\circ}C$ com ampliação de (a) 500 vezes e (b) 2,5 mil vezes.....	83
Imagem A4 – <i>Bulk</i> cerâmico de CCTO com adição de 5% de Al^{3+} e sinterização à $1100^{\circ}C$ com ampliação de (a) 500 vezes e (b) 2,5 mil vezes.....	83
Imagem A5 – EDS da amostra de CCTO + 0% de Al^{3+} sinterizada à $1050^{\circ}C$	84
Imagem A6 – EDS da amostra de CCTO + 1% de Al^{3+} sinterizada à $1050^{\circ}C$	84
Imagem A7 – EDS da amostra de CCTO + 3% de Al^{3+} sinterizada à $1050^{\circ}C$	84
Imagem A8 – EDS da amostra de CCTO + 5% de Al^{3+} sinterizada à $1050^{\circ}C$	85

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Parâmetros do refinamento Rietveld para as amostras em pó de CCTO com adição de 0%, 1%, 3% e 5% em massa de Al^{3+}	49
Quadro 2 – Resultados obtidos a partir do refinamento Rietveld para os pós cerâmicos a base de CCTO com adição de 0%, 1%, 3% e 5% em massa de Al^{3+}	49
Quadro 3 – Tamanho médio dos grãos.....	62
Quadro 4 – Dados obtidos em análises elétricas para amostras de CCTO à 30 °C e frequência de 1 kHz.....	73
Quadro A1 – Tamanho médio dos grãos.....	83

LISTA DE ABBREVIATURAS E SIGLAS

ANSI	<i>American National Standards Institute</i>
BSE	Elétrons Retroespalhados
CA	Corrente Alternada
CC	Corrente Continua
CCTO	Titanato de Cobre e Cálcio
COD	Crystallography Open Database
DBD	Descarga de Barreira Dielétrica
DRX	Difração de Raios X
EDLC	Capacitor de Dupla Camada Elétrica
EDS	Espectroscopia por Dispersão de Raios X
GBR	Resistencia na Fronteira de Grãos
IBLC	Camada Capacitiva de Barreira Interna
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NBLC	Camada Capacitiva de Nanobarreira
<i>rpm</i>	Rotações por Minuto
SE	Elétrons Secundários

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	16
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
2.1.	CONCEITOS BÁSICOS.....	18
2.1.1.	RESPOSTA SENSORA.....	26
2.1.2.	RESPOSTA FOTOLUMINESCENTE.....	27
2.1.3.	RESPOSTA VARISTORA.....	27
2.1.4.	RESPOSTA CAPACITIVA.....	30
2.2.	O $CaCu_3Ti_4O_{12}$	33
2.3.	ESTUDOS DO CCTO DOPADO COM ALUMÍNIO.....	35
3.	OBJETIVOS.....	38
3.1.	OBJETIVO PRINCIPAL.....	38
3.2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	38
4.	METODOLOGIA.....	38
4.1.	PÓS CERÂMICOS.....	38
4.1.1.	SÍNTESE DOS PÓS CERÂMICOS.....	38
4.1.2.	CARACTERIZAÇÕES DOS PÓS CERÂMICOS.....	41
4.2.	<i>BULKS</i> CERÂMICOS.....	42

4.2.1. SÍNTESE DOS <i>BULKS</i> CERÂMICOS.....	42
4.2.2. CARACTERIZAÇÕES DOS <i>BULKS</i> CERÂMICOS	43
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	46
5.1. PÓS CERÂMICOS.....	46
5.1.1. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X	46
5.1.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	50
5.2. <i>BULKS</i> CERÂMICOS.....	55
5.2.1. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X	55
5.2.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	57
5.2.3. ESPECTROSCOPIA POR ENERGIA DISPERSIVA.....	62
5.2.4. ANÁLISE DE IMPEDÂNCIA.....	65
5.2.5. ANÁLISE DE RESPOSTA VARISTORA.....	72
6. CONCLUSÕES.....	73
7. TRABALHOS FUTUROS	74
8. REFERÊNCIAS	76
APÊNDICE A – MEV E EDS DE AMOSTRAS SINTERIZADAS À 1100 °C.	82

1. INTRODUÇÃO

O titanato de cobre e cálcio ($CaCu_3Ti_4O_{12}$), também conhecido CCTO, é um material cerâmico que apresenta estrutura tipo perovskita pseudocúbica, o qual tem despertado o interesse da comunidade científica devido aos estudos realizados por Subramanian et al (2000), onde foi revelado um valor de constante dielétrica gigante ($\epsilon \approx 10000$) mantida constante em um amplo intervalo, tanto para temperatura (100 a 600 K), quanto para a frequência, que varia de poucos Hz até aproximadamente 15 MHz (SUBRAMANIAN et al., 2000).

Considerado um material multifuncional, já que existem estudos na literatura onde se relata além da excelente resposta dielétrica (WU et al., 2004; WANG et al., 2014), a propriedade varistora (LIU et al., 2012; HUANG et al., 2013), sensora (PARRA et al., 2010; HUANG et al., 2013; PONCE et al., 2015), fotoluminescente (MOURA et al., 2013; SEQUINEL et al., 2014) e recentemente as suas características para desenvolvimento de supercapacitores (PADMINI, 2018). Este é um material que tem sido trabalhado na forma de pó (WANG, et al., 201), *bulk* (WANG et al., 2014) e filme (PONCE et al., 2015), também usando diferentes métodos de síntese, como reações em estado sólido, sol-gel, termocatalise, fototermocatalise, dentro outros, os quais influenciam fortemente nas suas propriedades (BERDER & PAN, 2005; ZHAO, et al., 2013; WANG et al., 2014; SINGH et al., 2014).

No entanto, apesar do material apresentar multifuncionalidade, ainda não é comercial, pois apresenta alta perda dielétrica (SUBRAMANIAN et al., 2000), fator associado a dissipação da energia armazenada no sistema. Diferentes pesquisas propõem como objetivo atingir menor valor na perda dielétrica, sendo possível encontrar trabalhos propondo mudanças entre a relação de Ca^{2+} e Cu^{2+} , na forma $Ca_{1+x}Cu_{3-x}Ti_4O_{12}$, sendo $x = 0,00; 0,25; 0,50$ e $1,00$. Mostrando um valor de permissividade dielétrica $\epsilon \approx 2500$ para uma frequência de 1 kHz, mas uma perda dielétrica ainda relativamente alta (0,25), porém, invariante numa faixa de frequências, de 100 Hz até 10 kHz (LI et al., 2011), de igual modo a substituição de Cu^{2+} pelo Mg^{2+} , obtendo uma constante dielétrica de 7900 e uma significativa mudança na perda dielétrica ($\tan\delta = 0,02$) para 1 kHz com $x = 0,1$ (BOONLAKHORN & THONGBAI, 2015). Encontra-se também efeitos da dopagem como no trabalho de MU et al. (2009), onde para teores inferiores à 15% de Sr^{2+} obteve-se uma diminuição na perda dielétrica quando comparada com o CCTO.

Desta forma na busca por melhorar as propriedades do CCTO, outros pesquisadores têm baseado seus estudos na mudança de suas propriedades a partir da fabricação de cerâmicas na forma de *bulk* (JIA, et al., 2014; SUN et al., 2016) e filmes, sendo estes filmes finos (SINGH, et al, 2009; SEQUINEL et al., 2014), para estudos de resposta sensora, ou espessos (THOMAS, 2010; SCHIPANI et al., 2014), para estudos de respostas elétricas. Na literatura se encontram estudos sobre filmes densos para aplicações em dielétricos e varistores (PAISLEY et al., 2008) ou filmes porosos aplicados em sensores e supercapacitores (LEE and KOH, 2015).

Conseguir materiais com constantes dielétricas gigantes e baixa perda dielétrica, é de grande interesse atualmente. Pois, além da miniaturização de dispositivos eletrônicos, estes tipos de dielétricos podem ser utilizados em dispositivos que utilizam a técnica descarga de barreira dielétrica (DBD). A técnica DBD consistem em produzir uma descarga elétrica entre dois eletrodos separados por um dielétrico, gerando um plasma que permite a modificação de superfícies (KIM et al., 2015) ou, inclusive, produzir ozônio (FANG et al., 2008), embora nas últimas pesquisas se encontram estudos onde se utilizam para o controle microbiano e para decomposição de gases poluentes (BRANDENGURG et al., 2014; SHIBATA & NISHIYAMA, 2014).

Outra interessante aplicação do CCTO é como varistores, que são dispositivos eletrônicos que exibem uma resposta não linear à tensão aplicada, apresentando uma resistência elétrica que diminui drasticamente a partir de uma determina tensão, denominada tensão de ruptura. Componentes como estes são utilizados para proteção de sistemas eletroeletrônicos de regimes transientes que apresentem surtos elevados de energia.

A capacidade dos varistores de absorver e dissipar a energia excessiva de forma eficiente torna-o fundamental em uma variedade e aplicações, que vão desde equipamentos domésticos até mesmo sistemas industriais de larga escala. Diversos estudos têm se dedicado ao aprimoramento de varistores a partir da adição de elementos à matrizes cerâmicas já conhecidas, visando melhorar sua constante de não linearidade, tempo de resposta, e estabilidade em condições adversas para proporcionar dispositivos mais seguros e eficientes em termos de energia.

Em consideração a todos os aspectos citados, este trabalho visa estudar e correlacionar múltiplas propriedades em pós e *bulks* cerâmicos à base de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, com adição de 0%; 1%; 3%; 5% de Al^{3+} em proporção de massa, buscando entender suas propriedades elétricas, a partir de conceitos avançados de física, assim como conhecimentos de engenharia, na obtenção de novos sistemas com estruturas perovskitas.

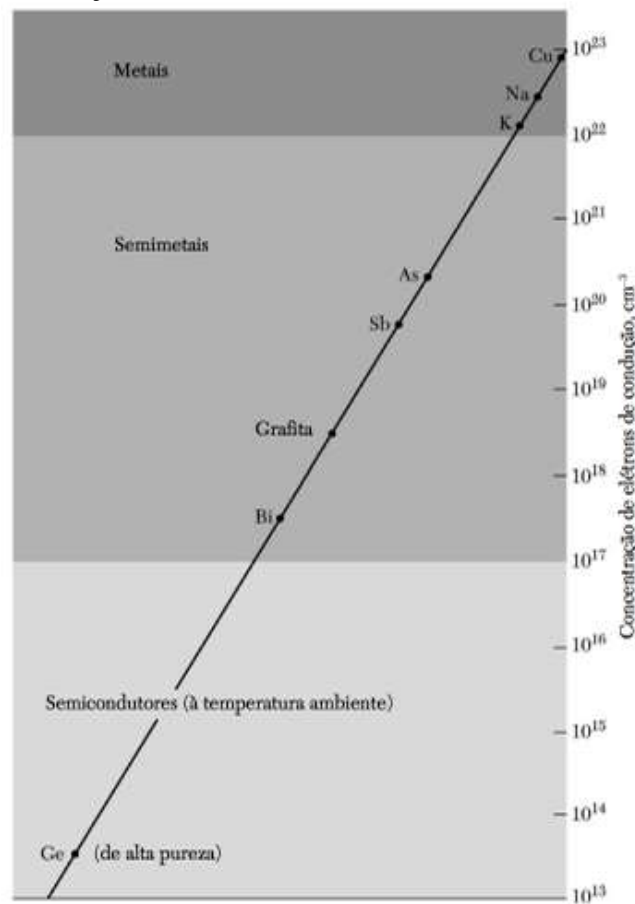
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. CONCEITOS BÁSICOS

Os semicondutores são materiais que exibem uma característica fundamental na eletrônica moderna, uma vez que sua condutividade pode ser controlada com precisão. Dispositivos como diodos, transistores, células fotovoltaicas, detectores, termistores, dentre outros, baseiam-se nas propriedades características deste material. Enquanto os condutores, como metais, permitem facilmente o fluxo de corrente elétrica, e os isolantes, como alguns plásticos, dificultam esse fluxo, os semicondutores têm uma condutividade elétrica intermediária (KITTEL, 2013, p. 161).

Eles oferecem a capacidade de regular o fluxo de corrente elétrica de acordo com as condições externas, o que é crucial para a funcionalidade desses dispositivos. A Figura 1 apresenta quantidade de elétrons, um dos tipos de portadores de carga, que diferentes materiais apresentam.

Figura 1: Concentração de elétrons em metais, semimetais e semicondutores.

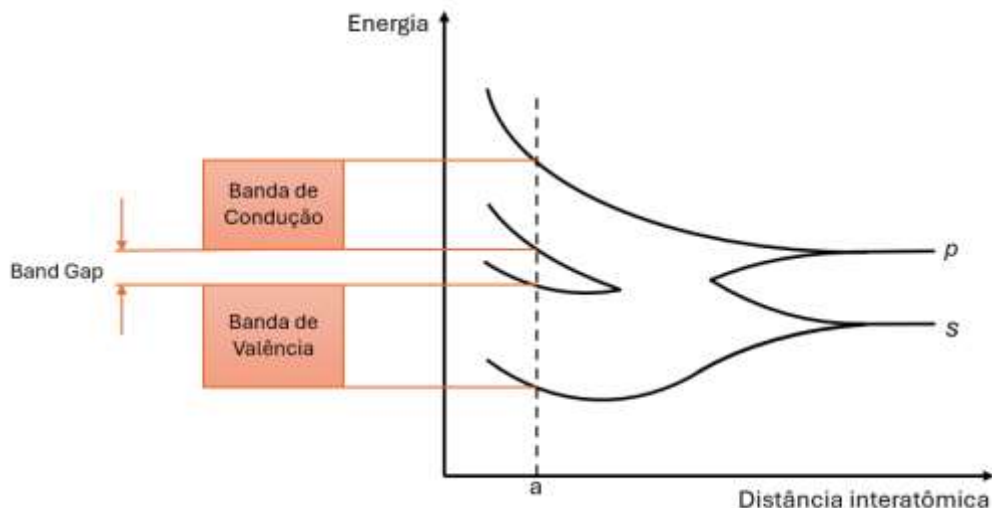


Fonte: KITTEL, p. 160.

O princípio da exclusão de Pauli estabelece que dois elétrons em um sistema quântico não podem ocupar o mesmo estado simultaneamente. Quando os átomos se unem para formar um cristal semiconductor, os elétrons dos átomos individuais interagem e geram desdobramentos nos níveis de energia permitidos pelo cristal, formando uma banda quase-contínua (COLINGE and COLINGE, 2005, p. 6-19).

Como resultado, os elétrons estão distribuídos em níveis de energia específicos, semelhantes aos níveis de energia encontrados nos átomos. Estes níveis de energia – apresentados na Figura 2 – compõem a banda de valência, onde os elétrons estão fortemente ligados aos átomos e não podem contribuir para a corrente elétrica, e a banda de condução, onde os elétrons têm energia suficiente para se moverem e contribuírem para a corrente.

Figura 2: Formação das bandas de valência e condução.



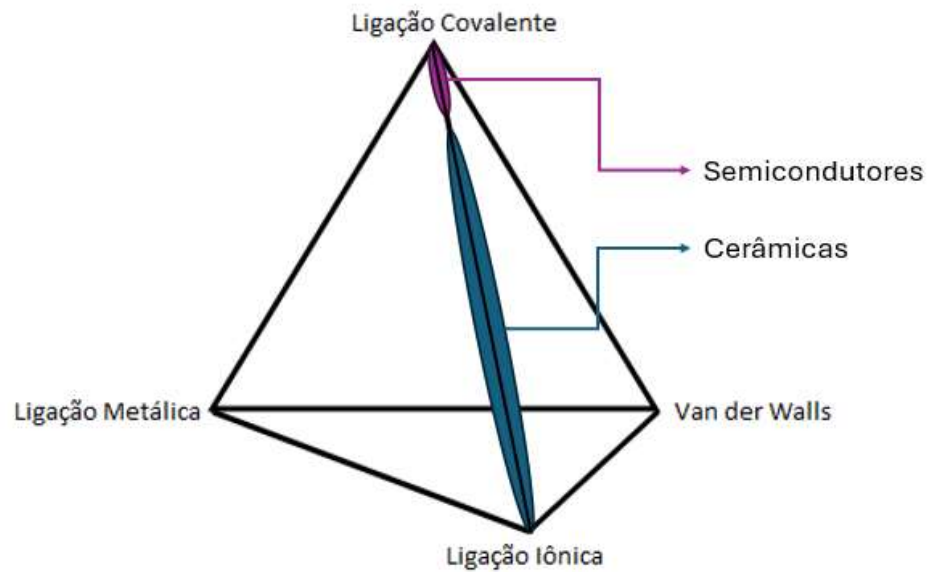
Fonte: Autor.

A distância entre o nível mais alto de energia da banda de valência e o nível mais baixo da banda de condução é conhecida como *band gap* ou intervalo de energia proibida. Quando um elétron absorve energia suficiente, mediante um potencial elétrico, calor ou energia luminosa, pode saltar da banda de valência para a banda de condução, permitindo assim a condução de corrente elétrica (IVAN, 2005, p. 134-140). É devido a esta propriedade única dos semicondutores que torna possível regular o fluxo de corrente elétrica.

Além das bandas de energia, a estrutura cristalina também influencia suas propriedades. As ligações iônicas são caracterizadas por elementos de alta eletronegatividade ligados àqueles com baixa energia de ionização. De modo geral cristais iônicos são maus condutores devida à interação dos elétrons com os núcleos envolvidos, sendo estes fortemente ligados. Já nas ligações covalentes, nos semicondutores, os elétrons são compartilhados entre os átomos adjacentes para preencher as camadas de valência (IVAN, 2005, p. 85 - 90).

A natureza das ligações nos semicondutores é fundamental para a formação de bandas. Além disso, a estrutura cristalina destes materiais influenciam diretamente a disponibilidade de estados de energia para os elétrons e buracos, impactando assim suas propriedades elétricas. A Figura 3 apresenta os tipos de ligações químicas para formação de sólidos cristalinos que podem ou não apresentar características semicondutoras.

Figura 3: Ligações químicas em sólidos.



Fonte: Autor.

Algumas cerâmicas apresentam características semicondutoras, podem ser compostas por diversos materiais, como óxidos metálicos, nitretos ou carburetos. Um exemplo proeminente é o carbeto de silício (SiC), que é amplamente utilizado em dispositivos de potência de alta temperatura e alta tensão, devido às suas notáveis propriedades elétricas e térmicas.

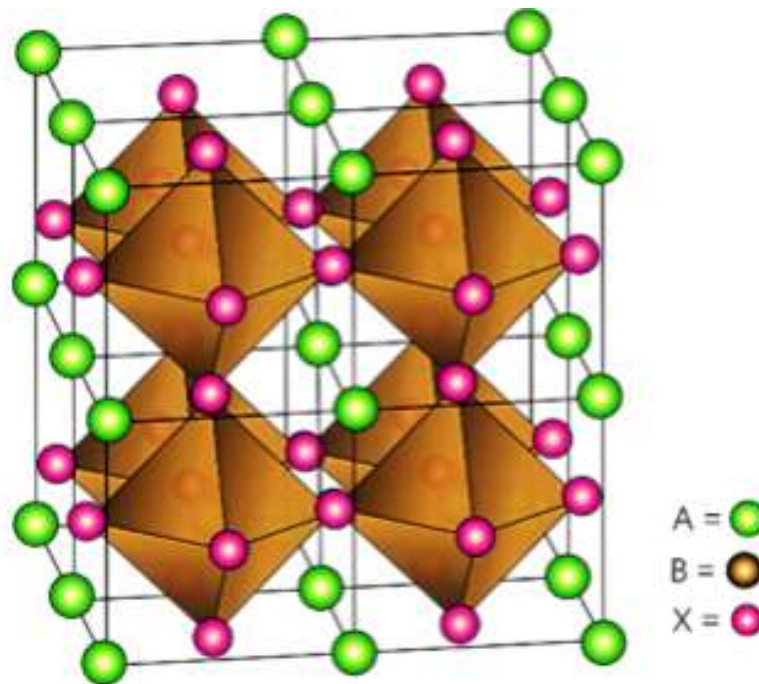
Cerâmicas com estrutura do tipo perovskita são um tipo de material que normalmente apresentam características semicondutoras. Essa estrutura é caracterizada por uma rede cristalina cúbica ou tetragonal, na qual íons de elementos metálicos estão localizados no centro de suas células unitárias, com outros íons (geralmente metálicos) dispostos em torno deste íon central, sua formulação básica (ABX_3) é formada pelos cátions A e B e um ânion X (CALLISTER & RETHWISCH, 2016, p. 433 - 434).

O cátion A é conhecido como modificador da rede cristalina. Quando substituído, leva a distorções na estrutura devido a mudanças na geometria das células unitárias. Essas distorções estruturais afetam a distância interatômica e a simetria da rede cristalina, alterando assim a densidade de estados eletrônicos e os níveis de energia na estrutura de bandas.

Por outro lado, o cátion B é responsável por formar a rede perovskita dentro da estrutura cristalina. Sua substituição também pode causar distorções na estrutura, a depender do número de coordenação do elemento substituído, afetando a simetria e a estabilidade do material. Essas mudanças nas interações atômicas, quando mais proeminentes, podem resultar na formação de novas fases cristalinas, que podem exibir propriedades diferentes da fase original. Por exemplo, a substituição do cátion B pode levar à formação de fases com diferentes estruturas de bandas de energia, propriedades magnéticas ou comportamentos eletrônicos. Essas novas fases podem ser de interesse para uma variedade de aplicações tecnológicas.

A Figura 4 apresenta a distribuição dos íons e ânions de uma perovskita simples. As estruturas da perovskita também podem variar sua configuração em relação ao número de íons formadores e modificadores de rede.

Figura 4: Rede Cristalina Perovskita.



Fonte: Autor.

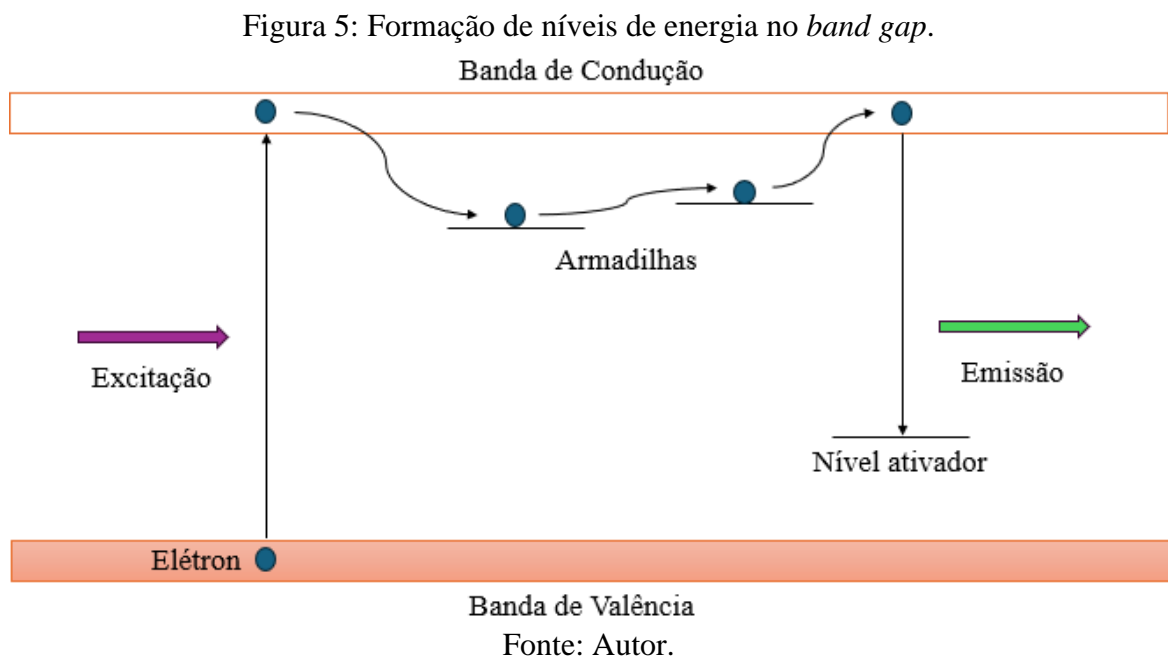
- (i) ABX_3 → *Perovskitas simples*
- (ii) A_2BX_4 → *Perovskitas em camadas*
- (iii) $A_2BB'X_6$ → *Perovskitas duplas*
- (iv) $A_2A'B_2B'X_9$ → *Perovskitas duplas*

A estrutura cristalina das perovskitas é bastante versátil e pode ser modificada por meio da substituição de diferentes íons nas posições A, B e X ou por implantação entre seus interstícios. A substituição envolve a troca de elementos dentro da estrutura cristalina gera influências nas propriedades elétricas do material, tornando-os isolantes, condutores ou

semicondutores. A adição de diferentes elementos no sistema produz defeitos do tipo pontual, superficiais e volumétricos os quais estão estritamente relacionados com a modificação dos níveis de energia, incluído o nível de Fermi.

Por sua vez, a dopagem é o processo de introdução intencional de impurezas em um material. Os defeitos gerados pela dopagem desempenham papéis importantes na modificação das propriedades dos materiais (SEEGER, 2004, 35-46). Esse processo é amplamente utilizado na fabricação de semicondutores e outros materiais aplicados à eletrônica e dispositivos optoeletrônicos.

Dependendo do tipo de dopante (doadores ou aceitadores), novos níveis de energia podem ser introduzidos na banda proibida do semicondutor, criando níveis intermediários. Esses níveis intermediários podem atuar como estados de armadilha para portadores de carga, afetando a condutividade e a mobilidade dos portadores. Eles podem ser classificados em níveis rasos e profundos (OLIVEIRA et al, 2012), com base em sua energia em relação às bandas de valência e condução, como está representado na Figura 5 as armadilhas e nível ativador.



Na dopagem do tipo N, átomos de impurezas que possuem elétrons extras (conhecidos como doadores de elétrons) são adicionados ao cristal semicondutor. Esses átomos doadores fornecem elétrons livres adicionais para o material, aumentando assim sua condutividade elétrica. Já a dopagem do tipo P, átomos de impurezas que possuem uma lacuna de elétron (aceitadores de elétrons) são adicionados ao cristal semicondutor. Esses átomos "aceitam" elétrons do material, criando assim buracos de carga positiva na estrutura, o que também aumenta a condutividade elétrica (SZE & NG, 2007, p. 28-50).

Os níveis rasos estão localizados próximos às bandas de valência ou condução, com uma energia de ionização relativamente baixa, como afirma W. D. Kingery et al (1976). Geralmente associados a defeitos pontuais superficiais, como vacâncias ou intersticiais, esses níveis introduzem estados de energia adicionais na banda proibida. Os elétrons ou lacunas nos níveis rasos contribuem para a condutividade do material, pois estão prontamente disponíveis para participar de processos de transporte de carga.

Por outro lado, os autores ressaltam que os níveis profundos estão mais centralizados na banda proibida, com uma energia de ionização mais alta. Associados a impurezas ou defeitos mais complexos na estrutura cristalina, como átomos dopantes ou defeitos de empilhamento, esses níveis têm uma mobilidade mais baixa devido à sua localização mais profunda na banda proibida (KINGERY et al, 1970, p. 152-157). Isso pode afetar a eficiência dos processos de transporte de carga no material semiconductor.

Os defeitos em materiais referem-se a irregularidades ou imperfeições na estrutura cristalina de um material. Esses defeitos podem ocorrer durante o processo de fabricação, tratamento térmico, deformação mecânica ou mesmo devido a fatores ambientais. Segundo James F. Shackelford (SHACKELFORD, 2008, p. 80-90) existem vários tipos de defeitos em materiais, dentre eles:

Defeitos de ponto: Estes são os defeitos que ocorrem em torno de um único átomo ou molécula na rede cristalina. Exemplos incluem lacunas (vazios na estrutura), átomos intersticiais (átomos adicionados entre os átomos da estrutura) e defeitos de impureza (átomos incorporados na estrutura).

Defeitos de linha: Estes são defeitos que ocorrem ao longo de uma linha na estrutura cristalina, como discordâncias (deslocamentos na estrutura) e contornos de macla (zonas onde as orientações das células unitárias cristalinas mudam abruptamente).

Defeitos de superfície: Estes são defeitos que ocorrem na superfície de um material, como lacunas de borda, átomos intersticiais de superfície e defeitos de grau.

Defeitos de volume: Estes são defeitos tridimensionais na estrutura cristalina, como inclusões, precipitados e poros.

Os defeitos em materiais podem ter impacto nas propriedades físicas e mecânicas dos materiais, incluindo resistência, condutividade elétrica, difusão de átomos e reatividade química. Em alguns casos, os defeitos podem ser introduzidos deliberadamente para melhorar certas propriedades do material, enquanto em outros casos, podem ser indesejáveis e prejudiciais à funcionalidade do material.

Somando-se a isto, Shackelford ainda afirma que a substituição de elementos na estrutura cristalina é um processo comum em materiais sólidos, onde íons de um elemento são substituídos por outro presente na estrutura cristalina do material. Essa substituição pode ocorrer por uma variedade de razões, como ajuste de propriedades físicas, químicas ou eletrônicas do material para uma aplicação específica.

As Regras de Hume-Rothery são um conjunto de princípios que ajudam a prever a solubilidade de átomos de diferentes elementos em uma matriz, bem como a formação de soluções sólidas substitucionais. Elas são particularmente úteis na compreensão e no desenvolvimento de novos materiais e é amplamente utilizada para metais (CALLISTER & RETHWISCH, 2016, p. 98-101).

Fator de Tamanho Atômico: Esta regra estabelece que os átomos dos elementos devem ter tamanhos atômicos semelhantes (diferença de raio atômico inferior à $\pm 15\%$) para que possam ser eficientemente acomodadas na matriz. Isso ocorre porque grandes diferenças de tamanho podem causar distorções na estrutura cristalina as quais vão influenciar nas propriedades do material, devido que as distâncias entre os íons – quando referido a cerâmicas iônicas – alteram a formação das bandas de energia, resultando em defeitos e enfraquecimento das propriedades mecânicas.

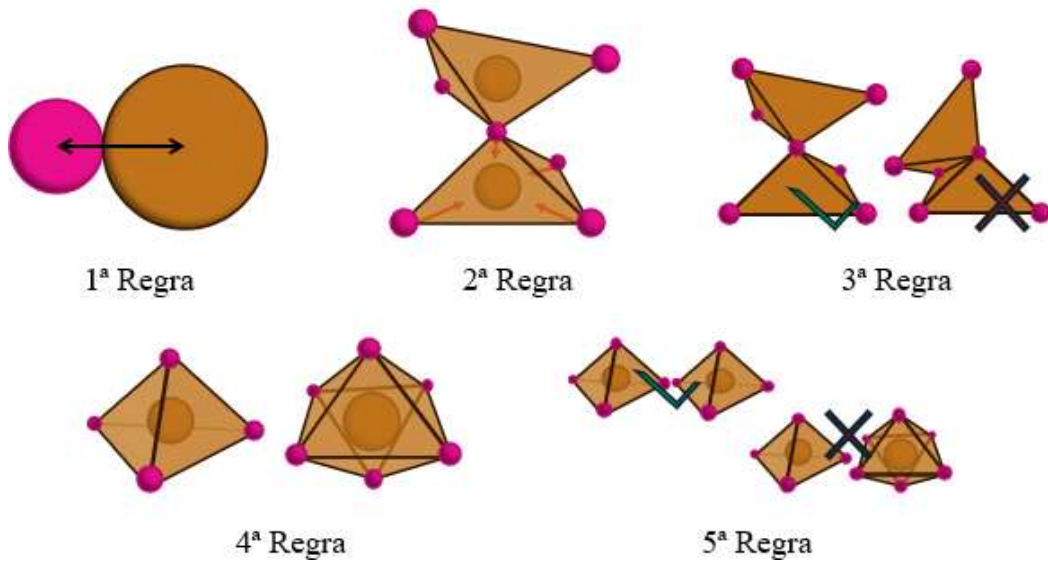
Números de Valência Similares: Elementos com números de valência semelhantes têm maior probabilidade de formar soluções sólidas entre si em um sistema. Isso ocorre porque os elétrons de valência têm um papel significativo na formação de ligações interatômicas e na estabilização da estrutura.

Estrutura Cristalina: Esta regra indica que a formação de soluções sólidas é favorecida quando os elementos envolvidos têm estruturas cristalinas semelhantes. Isso ajuda a minimizar as tensões e distorções na rede cristalina do material.

Fator de Eletronegatividade: Elementos com eletronegatividades semelhantes tendem a formar soluções sólidas mais facilmente. Isso ocorre porque grandes diferenças de eletronegatividade podem resultar em fortes interações de polarização, o que dificulta a formação homogênea.

Além disso, as Regras de Pauling, formuladas por Linus Pauling em 1929, descrevem características necessárias para a formação das estruturas de compostos cristalinos, especialmente compostos inorgânicos. Deste modo, Janine George et al (2020), enunciam cinco regras propostas por Pauling com base em observações empíricas de estruturas cristalinas inorgânicas que são amplamente utilizadas para racionalizar e prever a estabilidade das estruturas cristalinas em compostos iônicos.

Figura 6: Regras de Pauling.



Fonte: Autor.

1ª Regra – Razão do Raio: Esta regra sugere que o número de coordenação de um cátion em um composto cristalino é determinado pela razão entre os raios do cátion e do ânion. A estabilidade de um ambiente de coordenação depende da relação geométrica entre esses raios.

2ª Regra – Valência Eletrostática: Em uma estrutura cristalina estável, a carga elétrica de cada ânion tende a equilibrar as forças eletrostáticas provenientes dos cátions vizinhos nos centros dos poliedros. Isso contribui para a estabilidade geral da estrutura.

3ª Regra – Compartilhamento de Arestas e Faces: Esta regra indica que a presença de arestas ou faces compartilhadas entre poliedros na estrutura cristalina pode diminuir sua estabilidade. Isso ocorre porque o compartilhamento reduz a liberdade de movimento e pode aumentar as tensões na estrutura.

4ª Regra – Natureza dos Poliedros Contíguos: Quando um cristal contém cátions com diferentes valências, aqueles com alta valência e baixo número de coordenação tendem a evitar compartilhar elementos poliédricos. Isso ajuda a minimizar as repulsões entre cátions de alta carga.

5ª Regra – Parcimônia: Esta regra observa que cristais tendem a ter um número limitado de tipos de constituintes. Em outras palavras, os cátions de um determinado elemento e estado de oxidação positivo tendem a ocupar ambientes locais semelhantes na estrutura cristalina.

As mudanças na estrutura cristalina dos materiais, seja por substituição de elementos e dopagem, conseqüentemente, geram defeitos que tem influências em suas propriedades físicas, químicas e eletrônicas (CALLISTER & RETHWISCH, 2016, p. 95-112; p. 199-208; p. 428-456; p. 655; p. 667-706; p.741-763 e p. 773-785). Atualmente existem

modelos teóricos que demonstram que a introdução de um elemento no sistema modifica o *band gap*, influenciando a mobilidade dos portadores de carga e, portanto, sua capacidade de conduzir eletricidade.

Outras características importantes dos materiais e que são foco em estudos do CCTO, como fora apresentado anteriormente, são: resposta sensora, resposta fotoluminescente, resposta varistora e resposta capacitiva, sendo estas mais amplamente exploradas a seguir.

2.1.1. Resposta sensora

Segundo a *American National Standards Institute* (ANSI), sensores são dispositivos que respondem a um estímulo físico, químico, biológico ou ambiental e converte essa resposta em um sinal mensurável ou interpretável. O funcionamento de um sensor pode variar dependendo do tipo de estímulo que ele está projetado para detectar. Portanto, de forma geral, o processo de funcionamento de um sensor envolve etapas como, estímulo, transdução e processamento do sinal.

Os sensores podem ser classificados de acordo com o tipo de estímulo que detectam, como sensores de temperatura, sensores de pressão, sensores de umidade, sensores de gás, entre outros. Eles são amplamente utilizados em diversas aplicações, como sistemas de controle de processos industriais, dispositivos eletrônicos, equipamentos médicos, veículos autônomos, sistemas de segurança etc. Para determinar a eficiência de um sensor, diversos parâmetros relevantes devem ser considerados (SAVU, 2009), como: sensibilidade, seletividade, tempo de resposta, tempo de recuperação, estabilidade e linearidade.

A microestrutura do material influencia diretamente a formação e as propriedades da camada de depleção – uma região que possui uma baixa concentração de portadores de carga livres, formada na junção entre duas regiões de semicondutor dopadas de forma diferente (SZE & NG, 2007, p. 80-86). Por exemplo, em materiais policristalinos, a presença de contornos de grão e defeitos de interface pode afetar a distribuição dos portadores de carga e, conseqüentemente, a extensão e as características da camada de depleção (DEY, 2018). Além disso, a interação da superfície do material com espécies químicas, como oxigênio em um sensor de gás, pode modificar a altura e a largura da camada de depleção (PONCE et al, 2008; SCHAPANI et al, 2014), afetando a resposta do material ao estímulo externo.

2.1.2. Resposta fotoluminescente

A resposta fotoluminescente é um fenômeno óptico no qual um material emite luz após ser excitado por uma fonte externa. Esse processo consiste na reemissão de fótons de luz visível juntamente com outros processos de absorção da energia incidente – térmica, mecânica, química. A luminescência pode ser dividida em duas categorias principais: fluorescência e fosforescência. Na fluorescência, a emissão de luz ocorre de forma quase imediata (menor à 10 nanossegundos) após a excitação e cessa assim que a fonte de excitação é removida. Já na fosforescência, a emissão de luz continua por um período após a remoção da fonte de excitação, devido a processos de relaxação mais lentos dos portadores de carga excitados (CALLISTER & RETHWISCH, 2016, p. 786).

A presença de defeitos em um material pode afetar na resposta fotoluminescente. Os defeitos afetam a emissão de luz do material de várias maneiras. Vacâncias ou impurezas podem introduzir níveis de energia intermediários na banda proibida do material. Isso facilita a recombinação de pares elétron-buraco, levando a uma maior emissão de luz e, portanto, aumentando a intensidade da resposta fotoluminescente.

Devido as impurezas apresentadas nos materiais, níveis de armadilhas e ativadores são produzidos entre as bandas de valência e de condução. Posteriormente à excitação do elétron (promovendo-o para banda de condução), pode mover-se pelas armadilhas sem emissão de radiação e ser novamente promovido – de forma térmica – para a banda de condução, até finalmente decair para o nível ativador, emitindo um fóton de luz visível (ROSE et al, 1966).

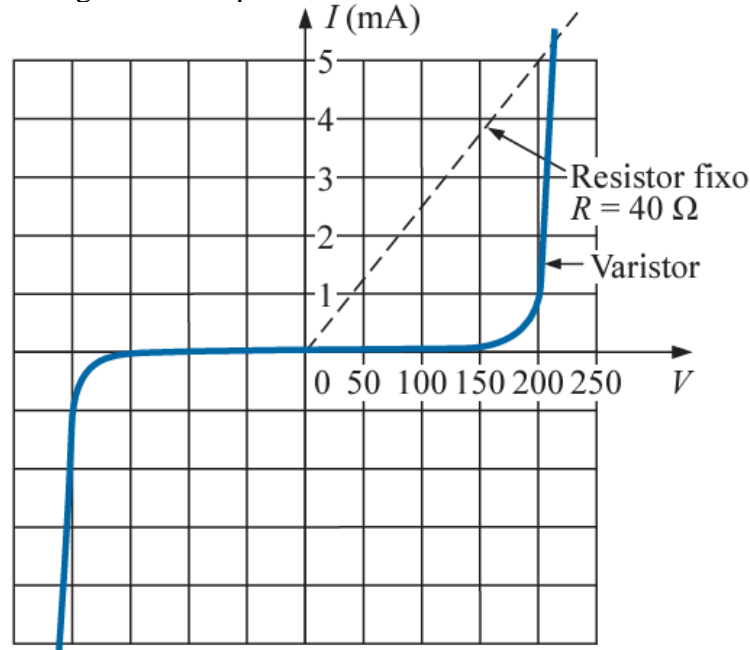
2.1.3. Resposta varistora

Varistores, abreviação do inglês para resistores variáveis, são dispositivos eletrônicos não lineares que têm a capacidade de variar sua resistência de acordo com a magnitude da tensão aplicada a eles, e surgem como uma possível aplicação para materiais semicondutores. Eles são projetados para proteger circuitos elétricos contra picos de tensão e sobretensões, desviando temporariamente a corrente excessiva e protegendo os componentes eletrônicos sensíveis (BOYLESTAD, 2012, p.75).

Quando a tensão aplicada ao varistor está abaixo de um determinado limite, ele se comporta como um isolante, apresentando alta resistência elétrica. No entanto, como é evidenciado na Figura 7, quando a tensão excede esse limite, o varistor entra em um estado de

condução, permitindo que a corrente flua através dele. Esse comportamento não linear é essencial para a função de proteção contra sobretensões.

Figura 7: Comportamento varistor ideal.



Fonte: BOYLESTAD, p. 75.

Estes componentes são associados de forma paralela as cargas que necessitam ser protegidas e, quando em presença de pico de tensão no circuito, o varistor conduz a corrente excessiva para o aterramento ou para um caminho de baixa resistência, protegendo os dispositivos eletrônicos conectados. Em materiais ôhmicos, a corrente elétrica é diretamente proporcional à tensão aplicada, seguindo a Lei de Ohm, onde V é a tensão, I é a corrente e R é a resistência.

$$V = R \cdot I \quad (1)$$

No entanto, em materiais com resposta não ôhmica, a relação entre corrente e tensão não é linear e pode variar com a magnitude da tensão aplicada. Isso significa que a resistência do material não é constante e pode mudar com a intensidade do campo elétrico, resultando em um comportamento não linear da corrente em relação à tensão, conforme a relação:

$$J = K \cdot E^\alpha \quad (2)$$

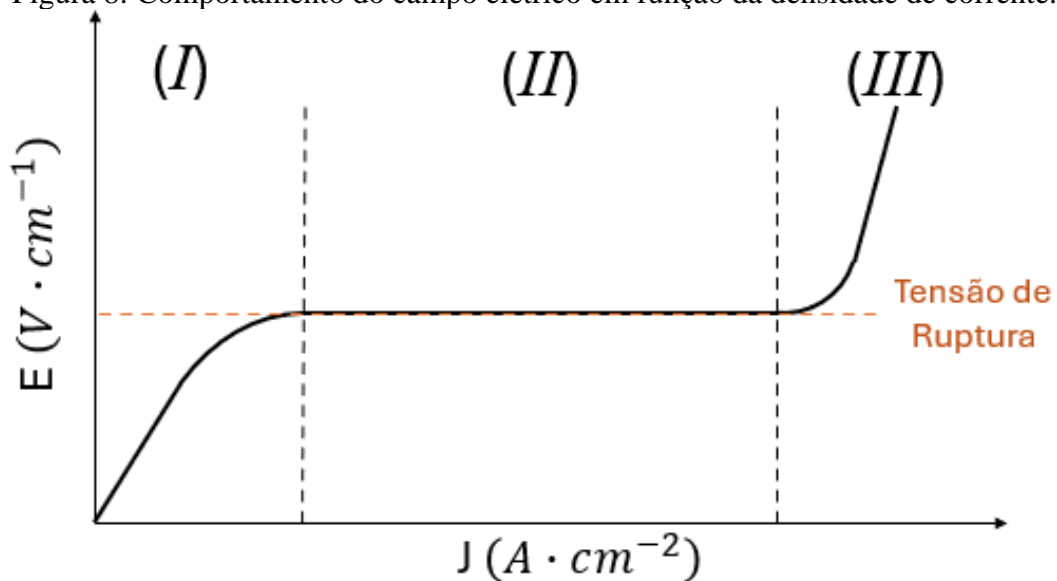
Sendo J a densidade de corrente, K uma constante que está relacionada com a microestrutura do material e E o campo elétrico, o coeficiente de não linearidade α refere-se à qualidade da resposta varistora do material – como tempo de resposta para um estado condutor

– de modo que, quanto maior o valor de α , melhor é a sua propriedade não ôhmica (RAMIREZ et al, 2013). No limite em que $\alpha \rightarrow 1$ a equação 2 retoma, juntamente as dimensões do componente analisado, a lei de ohm, descrita na equação 1.

Materiais utilizados em varistores exibem uma resposta não ôhmica, característica necessária para que sua resistividade varia de acordo com a tensão aplicada. Esses materiais podem apresentar regiões de comportamento linear (região ôhmica) e regiões de comportamento não linear (região não ôhmica), onde a resistência varia abruptamente com a tensão aplicada.

A Figura 8 apresenta o comportamento do campo elétrico em função da densidade de corrente, que, de forma geral, são apresenta três regiões. A primeira (*I*), tem comportamento ôhmico. A segunda região (*II*) – comportamento condutivo – e a terceira (*III*), em que há novamente o comportamento ôhmico, porém com valor de resistência maior à que na primeira região.

Figura 8: Comportamento do campo elétrico em função da densidade de corrente.



Fonte: Autor.

O campo elétrico de ruptura é a intensidade do campo elétrico necessário para que o material atinja sua tensão de ruptura. Em materiais com resposta não ôhmica, o campo elétrico de ruptura está associado à transição do material de um estado de alta resistência para um estado de baixa resistência. O tamanho dos grãos e a presença de defeitos no material podem influenciar a distribuição do campo elétrico e afetar a tensão de ruptura. Em materiais policristalinos, por exemplo, os contornos de grão e as interfaces entre os grãos podem atuar como locais preferenciais para a formação de barreiras de potencial, afetando a resposta não ôhmica e a resistência do material (CLARKE, 1999).

2.1.4. Resposta capacitiva

A resposta capacitiva em materiais, conforme descrita pelas equações de Maxwell para o eletromagnetismo, está intrinsecamente ligada à capacidade do material de armazenar carga elétrica em resposta a um campo elétrico externo. A Lei de Gauss, para um dielétrico, relaciona o fluxo elétrico (\vec{E}) através de uma superfície fechada (s) à carga elétrica – sendo Q a carga líquida imersa e Q_p a carga de polarização – contida dentro dessa superfície, expressa pela Equação 3.

$$\oint \vec{E} \cdot d\vec{s} = (Q + Q_p)/\epsilon_0 \quad (3)$$

A polarização (\vec{P}) do material pode ser descrita por meio de diferentes mecanismos, que podem ocorrer simultaneamente em um material dielétrico, com um ou mais deles predominando dependendo da estrutura do material, da frequência do campo elétrico aplicado e das condições ambientais (REITZ, et al, 1982, p. 91-110). Sendo que seu comportamento eletrostático é caracterizado pelo momento dipolar por unidade de volume.

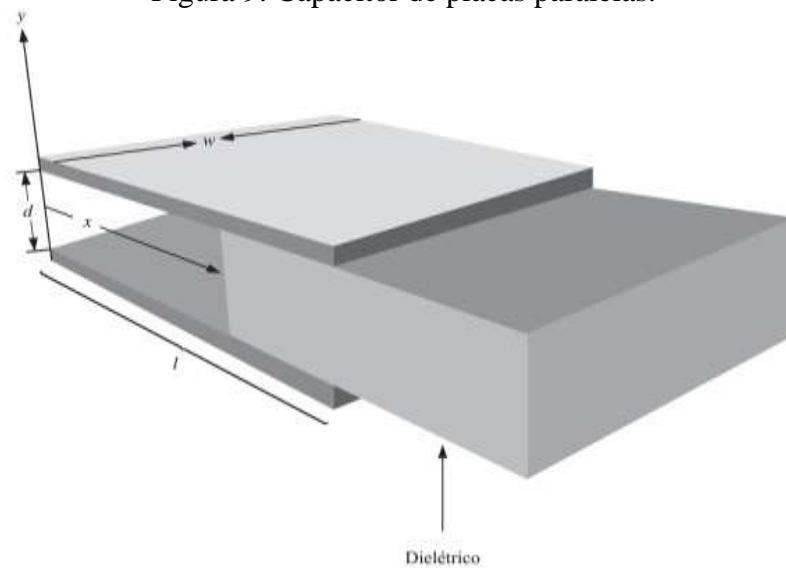
A polarização de dipolos ocorre quando dipolos permanentes ou induzidos no material são alinhados com o campo elétrico aplicado. Na polarização eletrônica, os elétrons ao redor dos átomos ou moléculas do material dielétrico são deslocados em resposta ao campo elétrico externo, resultando na formação de dipolos elétricos no material. Isso é expresso pela Equação 4 do vetor de polarização.

A polarização iônica envolve o deslocamento dos íons no material em resposta à excitação gerada por um campo elétrico. Esse movimento de cargas cria dipolos que contribuem de forma global para a polarização do material.

$$\vec{P} = \epsilon(\chi_e + \chi_i)\vec{E} \quad (4)$$

No qual ϵ é a constante dielétrica (relacionada à permissividade elétrica), χ_e é a susceptibilidade eletrônica e χ_i a susceptibilidade iônica, as quais são características de cada material sofre polarizações de seus elétrons e íons. Para materiais dielétricos, a resposta capacitiva está relacionada à capacidade do material de se polarizar em resposta a um campo elétrico externo, armazenando energia na forma de energia potencial elétrica. A Figura 9 apresenta uma configuração de capacitores de placas paralelas e suas dimensões, que são úteis para determinação das características do capacitor.

Figura 9: Capacitor de placas paralelas.



Fonte: GRIFFITHS, p. 136.

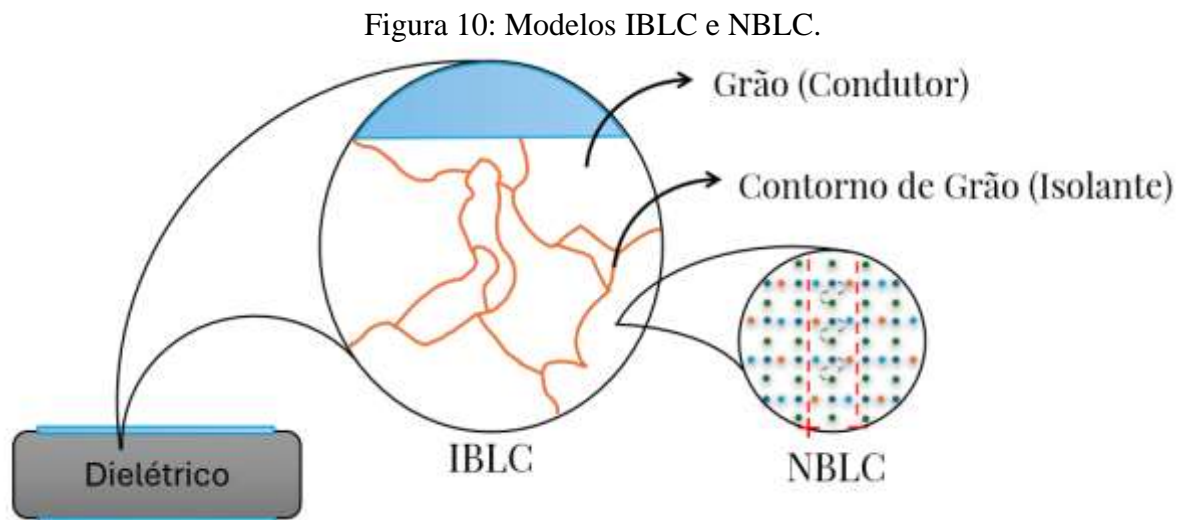
A capacitância (C) de um capacitor, que é uma medida da capacidade do dispositivo de armazenar carga elétrica, está diretamente relacionada à permissividade dielétrica do material, à distância (d) entre as placas paralelas e a sua área da seção transversal (A), como a figura anterior apresenta. A permissividade dielétrica afeta diretamente a capacitância, com materiais de alta permissividade dielétrica sendo capazes de armazenar mais carga elétrica para um dado campo elétrico aplicado. De modo que, quando o espaço entre as placas é totalmente preenchido pelo dielétrico, temos que a capacitância é dada por:

$$C = \frac{w \cdot l}{d} \epsilon = \frac{A}{d} \epsilon \quad (5)$$

Considerar os efeitos da polarização de dielétricos para o armazenamento de carga fazem luz aos mecanismos intrínsecos, referentes ao ordenamento de cargas do material. Já os mecanismos de armazenamento de energia ditos extrínsecos podem ser relacionados a partir da microestrutura dos materiais, como é o caso dos modelos IBLC e NBLC.

No modelo de Camada Capacitiva de Barreira Interna – *Internal Barrier Layer Capacitor* (IBLC) – o material é considerado como tendo uma estrutura de grão semiconductor, onde a condutividade é principalmente limitada pelo contorno de grão. A camada de bloqueio interna atua como um isolante que contribui para a constante dielétrica do material (SINCLAIR et al, 2002). A ideia básica por trás do modelo IBLC é que o grão do material atua como um semiconductor, e a condutividade é principalmente impedida pelo contorno de grão, que funciona como uma camada fina de bloqueio e isolante. Essa camada de bloqueio interna é responsável por contribuir para a constante dielétrica.

O modelo de Camada Capacitiva de Nanobarreira (*Nano Barrier Layer Capacitor* – *NBLC*) descreve um fenômeno em materiais onde pequenas barreiras internas de ordem nanométrica e defeitos polarônicos resultam na formação de uma camada capacitiva dentro da estrutura do material. Essa camada atua como um capacitor em miniatura, permitindo que o material armazene mais carga elétrica em um determinado campo elétrico (BUENO et al, 2009). O aumento do tamanho de grão do material está intimamente relacionado à formação e eficácia dessa camada. A Figura 10 apresenta os mecanismos descritos para os modelos IBLC e NBLC anteriormente citados.



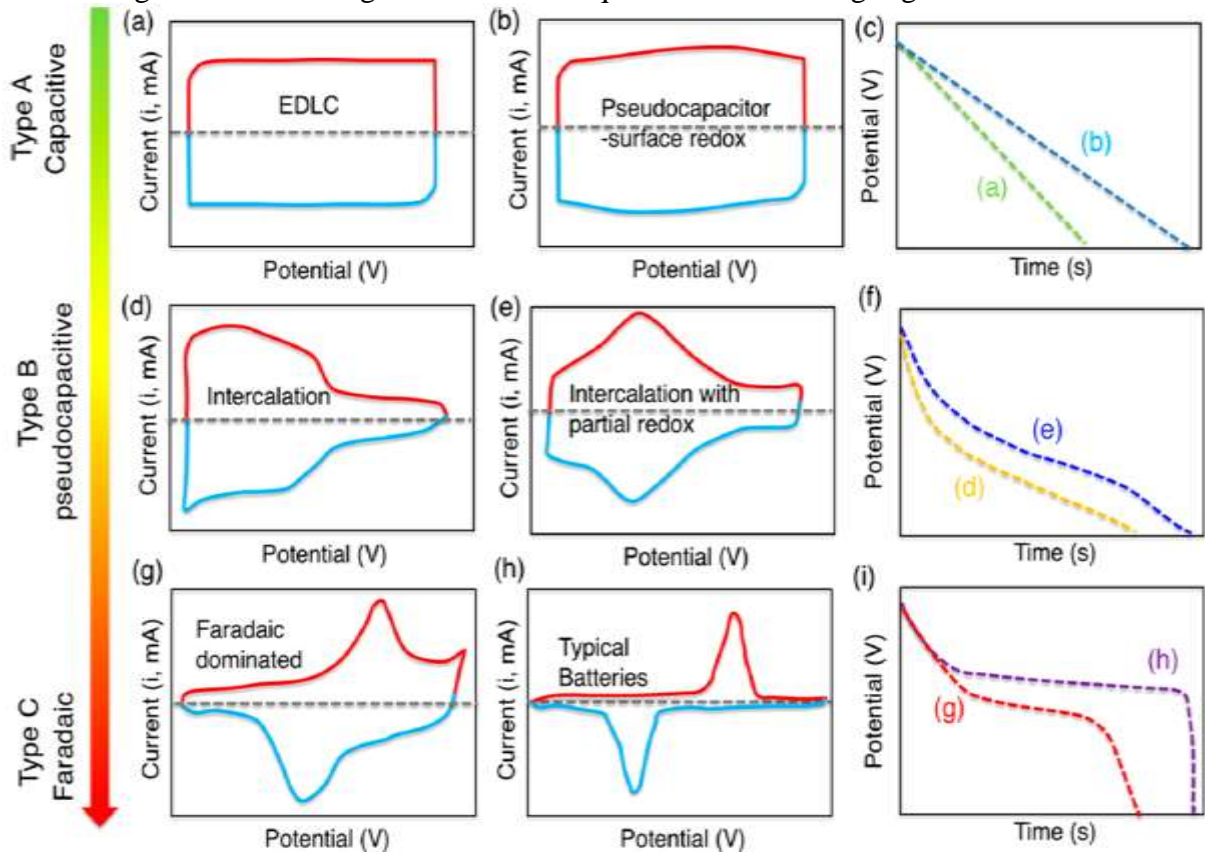
Fonte: Autor.

Outros estudos realizados para o CCTO, os quais não são foco para este trabalho, são os supercapacitores e pseudocapacitores, que são dispositivos de armazenamento de energia que diferem dos capacitores convencionais e das baterias em seus mecanismos de armazenamento de carga. Também conhecidos como capacitores de camada dupla elétrica (EDLC – *electrical double-layer capacitors*), os supercapacitores armazenam energia puramente na camada dupla elétrica (YADAV et al, 2016). Capazes de carregar e descarregar rapidamente, eles são ideais para aplicações que exigem alta potência.

Os pseudocapacitores são materiais que exibem características intermediárias entre os capacitores de camada dupla eletroquímica e as baterias convencionais. Eles são capazes de armazenar energia tanto por transferência de elétrons por processos faradaicos quanto por armazenamento de carga não-faradaica na camada dupla elétrica (GOGOTSI and PENNER, 2018). Portanto, os supercapacitores e pseudocapacitores representam avanços na tecnologia de armazenamento de energia, oferecendo soluções eficientes para uma variedade de aplicações.

Yuri Gogotsi e Reginald M. Penner apresentam na Figura 11 diferentes tipos de materiais ilustrativos com distintas respostas em suas análises. As características dos materiais tipo A, B e C refletem suas diferentes capacidades de armazenamento de energia e mecanismos de funcionamento, adequando-os para diferentes aplicações e requisitos de desempenho.

Figura 11: Voltamogramas cíclicos esquemáticos e descargas galvanostáticas.

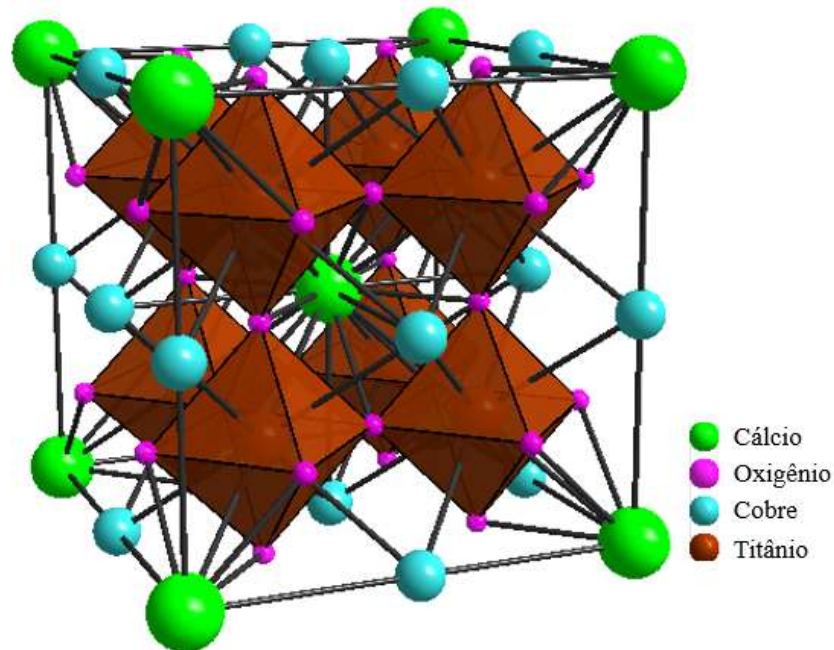


Fonte: GOGOTSI and PENNER, 2018.

2.2. O $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

O CCTO ($\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$) é um material cerâmico multifuncional que tem despertado grande interesse devido às suas propriedades dielétricas, varistoras, fotoluminescentes e sensoras. O CCTO pertence à família das perovskitas e possui uma estrutura cristalina complexa, composta por íons de cálcio (Ca^{2+}), cobre (Cu^{2+}) e titânio (Ti^{4+}) organizados em uma estrutura pseudocúbica do tipo $(A'A'')\text{BO}_3$. Sua formação apresenta três diferentes tipos de poliedros de coordenação, sendo eles: dodecaedros de cálcio (CaO_{12}), octaedros de titânio (TiO_6) – evidenciados na figura 12 – e quadrados planares de cobre (CuO_4).

Figura 12: Estrutura do CCTO.



Fonte: Autor.

O CCTO desperta o interesse científico por diversos motivos. Sua permissividade extremamente alta, da ordem de 10^4 , em uma ampla faixa de frequência ($10^3 - 10^6$ Hz) e temperatura ($100 - 600$ K), foram evidenciadas a priori por Subramanian et al (2000). Esse comportamento dielétrico excepcional torna o CCTO um material promissor para aplicações em dispositivos eletrônicos e de armazenamento de energia.

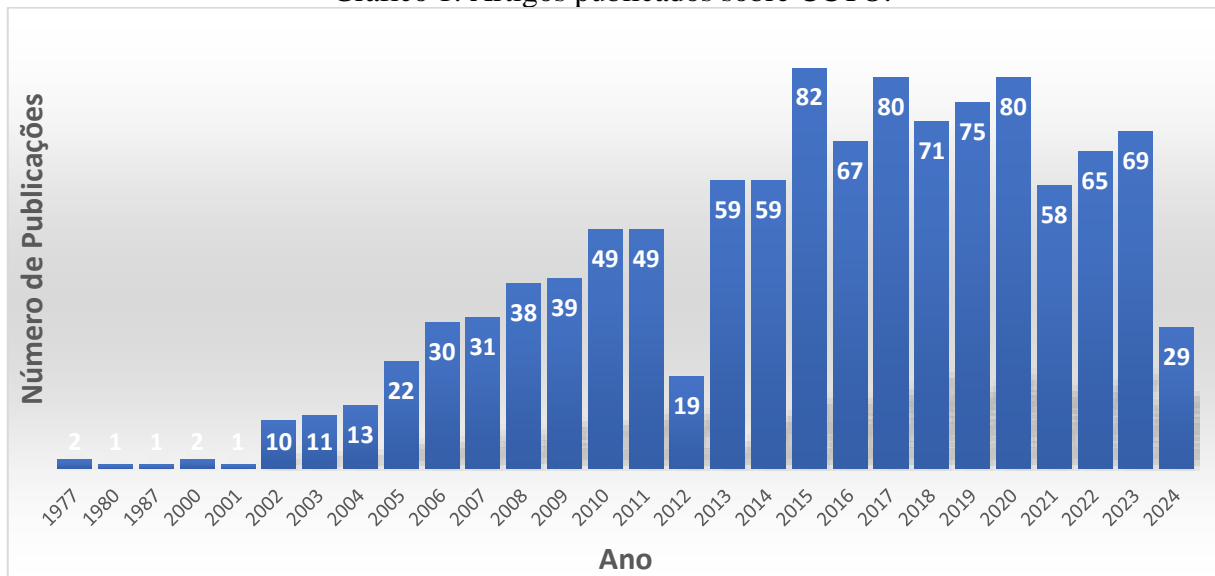
Somando-se a isto, o CCTO também possui comportamento não-ôhmico, que, segundo Chung et al (2004), apresenta um coeficiente de não linearidade significativo (912) em certas faixas de corrente ($5 - 100$ mA). Isso o torna adequado para aplicações em varistores e dispositivos de proteção contra sobretensão.

A estrutura cristalina do CCTO contribui para a polarização elétrica do material. Os dipolos elétricos formados pelos íons de cálcio, cobre e titânio na estrutura perovskita podem contribuir na permissividade dielétrica do CCTO. As interações dipolares entre os íons e a polarização iônica resultante dessas interações podem contribuir para a permissividade dielétrica do material (KAO, 2004, p. 41-110). Esses fenômenos podem ocorrer em diferentes escalas de tempo e frequência, contribuindo para a resposta dielétrica do CCTO em uma ampla faixa de frequência.

Além dos mecanismos intrínsecos de polarização, o CCTO pode apresentar mecanismos extrínsecos de polarização (ALMEIDA-DIDRY et al, 2018), como a IBLC. Esse mecanismo envolve a presença de camadas finas de bloqueio e isolamento nos contornos de grão do material, o que pode contribuir para a alta constante dielétrica.

Fazendo uso da plataforma digital Scopus (palavra-chave para busca $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$), é possível observar o desenvolvimento referente aos estudos de sistemas cerâmicos a base de CCTO. O Gráfico 1 apresenta a relação de artigos publicados por ano, totalizando 1112 trabalhos desenvolvidos sobre este sistema. Apesar da existência de alguns artigos prévios ao de Subramanian et al (2000), é seu trabalho o responsável por desencadear o interesse acadêmico para este material.

Gráfico 1: Artigos publicados sobre CCTO.



Fonte: Autor.

Desde 2018, um total de 415 artigos sobre o sistema a base de CCTO foram publicados. Somando-se a isto, alguns trabalhos tratam especificamente sobre as respostas sensora (21 artigos), supercapacitiva (8 artigos), fotoluminescente (12 artigos) e varistora (42 artigos).

2.3. ESTUDOS DO CCTO DOPADO COM ALUMÍNIO

A dopagem com Al^{3+} tem sido objeto de estudo em cerâmicas de CCTO devido aos seus potenciais efeitos nas propriedades elétricas e dielétricas desses materiais. Foi identificado que a dopagem com Al^{3+} levou não apenas ao aumento da resistência da fronteira de grão ($13,55 \text{ M}\Omega$), mas também à supressão efetiva da condutividade tipo CC em baixas frequências para amostras de 8% (JIA et al, 2014). Além disso, observaram a formação de uma fase secundária, o CuAl_2O_4 , que influenciou o tamanho de grão e contribuiu para um maior campo elétrico de ruptura em baixas frequências ($21 \text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1}$).

Os estudos de Zhang et al. (2019) também apontaram melhorias nas propriedades dielétricas com a dopagem de Al^{3+} , incluindo um aumento da constante dielétrica e uma redução das perdas dielétricas. Eles destacaram ainda a estabilidade aprimorada das propriedades dielétricas em uma ampla faixa de temperatura (20 – 200 °C) e frequência (100 Hz – 1 MHz), sugerindo um elevado potencial para aplicações em dispositivos eletrônicos.

Somando-se a isto, foi observado também uma complexa influência da dopagem com Al^{3+} nas propriedades estruturais e dielétricas dos cerâmicos CCTO. Enquanto a constante dielétrica inicialmente aumentava com a dopagem de Al^{3+} , atingindo um máximo em certo ponto, as perdas dielétricas aumentavam continuamente, indicando um comportamento não linear (KOTB et al, 2019). Além disso, a resistividade dos grãos e a constante dielétrica foram influenciadas tanto pela dopagem de Al^{3+} quanto pelo ambiente de sinterização (moagem mecânica e sinterização por plasma).

Phromviyo et al (2020) corroboraram essas conclusões, observando aumentos significativos no campo de ruptura (43 – 1859 V · cm⁻¹), nas propriedades dielétricas e na resposta não-ôhmica dos materiais dopados com Al^{3+} . Eles também ressaltaram que o alumínio contribui para aprimorar a estabilidade térmica e reduzir as perdas dielétricas em fator 10, destacando-a como uma estratégia eficaz para melhorar as propriedades elétricas e dielétricas desses materiais.

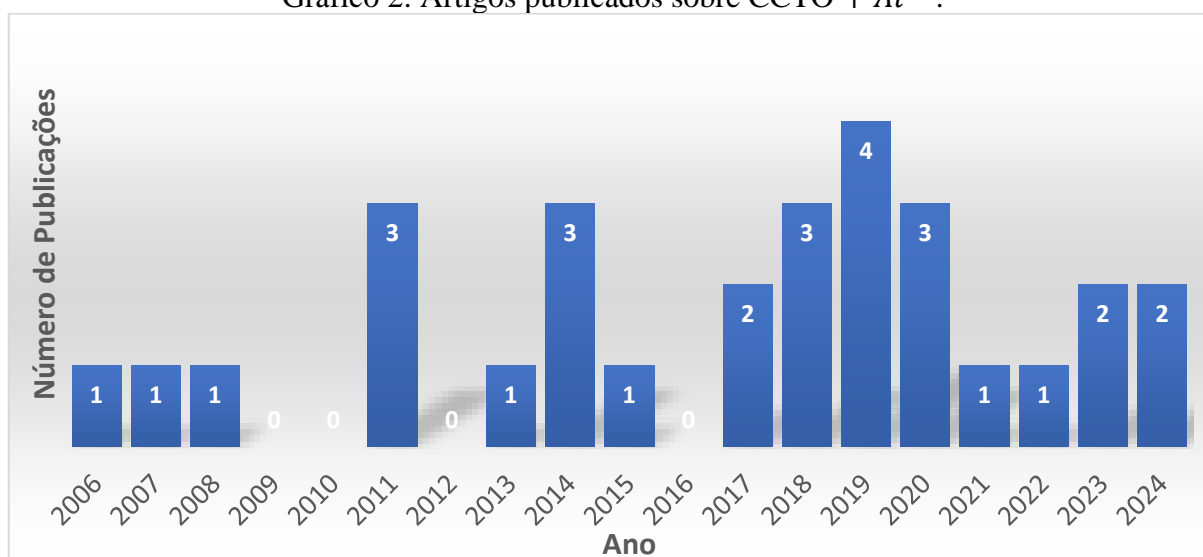
Pal et al. (2020) destacaram a multifuncionalidade – a partir de estudo das propriedades antiferromagnéticas, dielétricas, elétricas, formação de barreiras Schottky, dentre outras – do material dopado com alumínio, ressaltando seu potencial em diversas áreas, como dispositivos optoeletrônicos e catalíticos. Eles observaram uma redução na perda dielétrica sem comprometer a alta constante dielétrica, além de melhorias na resistividade da fronteira de grãos e no desempenho como diodo de barreira Schottky.

Os resultados obtidos por Boonlakhorn et al. indicam uma redução no fator de dissipação ($\tan\delta$) com a dopagem de Al^{3+} , alcançando um valor em torno de 0,017, além de uma permissividade colossal (ϵ') da ordem de 10^4 (BOONLAKHORN et al, 2021). Os autores também destacaram um aumento notável na resistência na fronteira de grãos (GBR – *Grain Boundary Resistance*) em duas ordens de magnitude, sugerindo um efeito positivo na diminuição do $\tan\delta$. A proximidade dos íons Al^{3+} nos sítios octaédricos foi relacionada a um efeito de auto-compensação de carga, contribuindo para a melhoria das propriedades elétricas das cerâmicas.

Os estudos indicam que a adição de alumínio tem um impacto nas propriedades elétricas e dielétricas dos cerâmicos CCTO, com melhorias observadas na resistência na fronteira de grãos, campo de ruptura, estabilidade térmica e resposta não-ôhmica. No entanto, a complexidade desses efeitos ressalta a importância de uma abordagem integrada para melhor compreensão do comportamento desses materiais dopados.

De igual modo ao que fora apresentado sobre os trabalhos desenvolvidos para sistemas a base de CCTO, utilizando-se das palavras-chave “CaCu₃Ti₄O₁₂ + Al³⁺”, o número de artigos publicados utilizando alumínio como elemento dopante ao sistema cerâmico supracitado totalizam 28 artigos. Sendo que destes, 16 foram publicados a partir do ano de 2018, como é evidenciado no Gráfico 2.

Gráfico 2: Artigos publicados sobre CCTO + Al³⁺.



Fonte: Autor.

Tendo em vista o contexto abordado anteriormente, onde foram exploradas diversas questões relacionadas ao tema em análise, evidencia-se o interesse de uma investigação mais aprofundada. Diante disso, os objetivos deste trabalho são delineados como uma busca por soluções para os desafios identificados. A luz das discussões destacadas, emerge a motivação para a realização deste estudo.

Portanto, o trabalho não apenas prossegue com a investigação do CCTO, mas também adota uma abordagem integrada para entender mais abrangentemente os efeitos da adição com Al³⁺ nas propriedades elétricas desses materiais, alinhando-se com os estudos anteriores. Assim, este estudo representa uma tentativa de contribuir para o progresso do conhecimento na área, enquanto explora aplicações práticas potenciais nas áreas de engenharia e desenvolvimento científico.

3. OBJETIVOS

3.1. OBJETIVO PRINCIPAL

Sintetizar cerâmicas à base de $CaCu_3Ti_4O_{12}$ com adição de 0%; 1%; 3% e 5% de Al^{3+} em proporção de massa pelo método de reação em estado sólido na forma de pó e *bulk*. Bem como estudar as respostas elétricas a partir da influência dos defeitos gerados na adição do material.

3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar cerâmicas na forma de pó e *bulk* do sistema de $CaCu_3Ti_4O_{12}$ com adição de 0%; 1%; 3% e 5% em massa de Al^{3+} .
- Analisar e comparar a estrutura obtida nos diferentes tipos de amostra a partir da difratometria de raios X, fazendo uso do refinamento Rietveld.
- Analisar por microscopia eletrônica de varredura – dos pós e *bulks* – a morfologia das partículas, no caso dos pós; dos grãos em pastilhas cerâmicas.
- Analisar a resposta dielétrica mediante a técnica de espectroscopia de impedância com variação da temperatura e a propriedade varistora mediante a construção de curvas J vs E para as pastilhas cerâmicas.

4. METODOLOGIA

4.1. PÓS CERÂMICOS

4.1.1. Síntese dos pós cerâmicos

Para a produção do sistema cerâmico à base de titanato de cobre e cálcio (CCTO) com adição de Al^{3+} foi conduzida seguindo uma série de etapas. Os reagentes utilizados foram $CaCO_3$ (Synth), CuO (Êxodo Científica), TiO_2 (Êxodo Científica) e Al_2O_3 (Sigma Aldrich), todos com pureza acima de 98%, dispostos na Imagem 1.

Inicialmente, as amostras foram pesadas em balança analítica de acordo com a estequiometria necessária para produzir 20 gramas de amostra. Foram preparadas diferentes amostras, com adição de 0%; 1%; 3%; e 5% em massa de Al^{3+} .

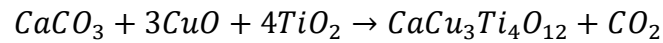


Imagem 1 – Reagentes: em (a) $CaCO_3$, em (b) CuO , em (c) TiO_2 , em (d) Al_2O_3 .



Fonte: Autor.

Em seguida, os reagentes pesados foram adicionados, junto as esferas de moagem de zircônia estabilizadas com ítrio e álcool isopropílico (99% de pureza) em um vaso de moagem polimérico, para moagem em meio líquido. A mistura e moagem dos reagentes ocorreram em um moinho de bolas por 12 horas, com de 500 rotações por minuto (*rpm*) – 1350 *rpm* do equipamento – em um moinho para jarros Marconi, modelo MA500.

Vale ressaltar que os moinhos de bolas de baixa energia comerciais são fornecidos com vasos de moagem com volume maiores, e conseqüentemente desproporcional à quantidade de amostra produzida neste processo. Dada esta dificuldade, foi elaborado o design de um vaso de moagem de menor volume, apresentado na Imagem 2, adaptado para uso nos processos de mistura e moagem.

Imagem 2 – Vaso de moagem adaptado.



Fonte: Autor.

Após o processo de moagem, os reagentes misturados e moídos foram, inicialmente, deixados em repouso em uma capela até a evaporação completa do álcool. Posteriormente, foram transferidos para uma estufa a 100 °C para secagem. Após a secagem, a mistura dos reagentes foi desaglomerada em um almofariz de ágata e passados por uma peneira de 200 *mesh* (74 μm), de modo a garantir a homogeneidade da amostra, vide Imagem 3.

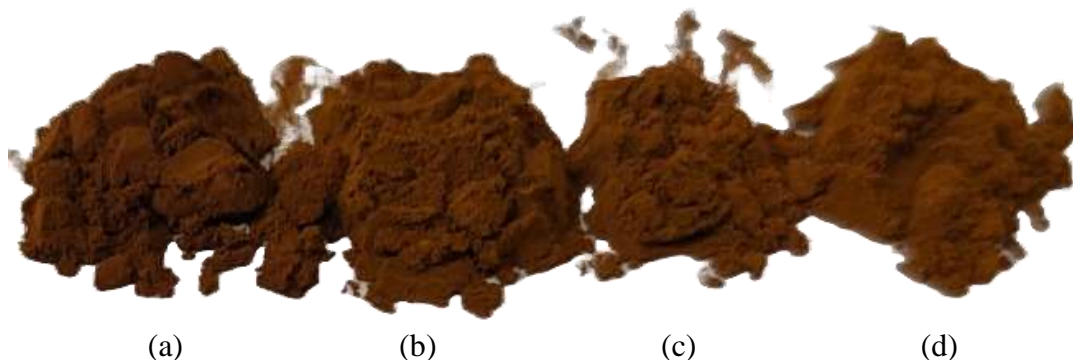
Imagem 3 – Reagentes misturados.



Fonte: Autor.

O processo de calcinação, crucial para a formação do CCTO, foi conduzido em um forno mufla – Jung, modelo LF00614. Durante o processo, uma rampa lenta (3 horas) de temperatura foi aplicada, elevando de forma gradual até 900 °C, mantendo-se nessa temperatura por 12 horas (BOONLAKHORN et al, 2023). Um indicativo da possível formação do CCTO pode ser observado notando a mudança de cor da mistura dos reagentes, de cinza para uma tonalidade marrom, característica do CCTO, como indica a imagem 4.

Imagem 4 – Amostras em pó de CCTO com adição de (a) 0%; (b) 1%; (c) 3%; e (d) 5% em proporção de massa de Al^{3+} .



Fonte: Autor.

Entre as etapas de preparo das amostras, o vaso polimérico e as esferas de moagem foram submetidos a uma limpeza no moinho por 2 horas, em meio líquido contendo ácido acético glacial e água destilada na proporção 2: 1, processo essencial para garantir a proporção estequiométrica correta dos reagentes. Após o processo de calcinação, a amostra é novamente submetida ao processo de moagem e peneiramento para homogeneização das partículas, devido a possível coalescência durante o processo de calcinação.

4.1.2. Caracterizações dos pós cerâmicos

A caracterização por difração de raios X (DRX) é fundamental para entender a estrutura cristalina dos materiais cerâmicos. Neste estudo, utilizou-se um difratômetro com uma configuração específica para análise de amostras sólidas. O difratômetro – PANanalytical, modelo Empyrean – opera em modo de reflexão-transmissão, utilizando um porta amostras giratório para medição dos exemplares. Como fonte de raios X, utilizou-se um ânodo de cobre, que emite raios X com comprimentos de onda de 1.540598 Å ($K\alpha_1$) e 1.544426 Å ($K\alpha_2$).

Durante as medidas, a abertura da fenda de divergência foi mantida fixa em 1/2 e 1/4, garantindo uma distribuição mais uniformizada dos raios X sobre a amostra. Foi utilizado um monocromador, permitindo uma análise filtrando $K\alpha_2$. A tensão aplicada ao gerador de raios X foi de 40 kV, com uma corrente de tubo de 20 mA. Os dados foram coletados em uma faixa angular de 20° a 100°, com um tamanho de passo de varredura de aproximadamente 0.026°.

A caracterização por DRX utilizando esta configuração assegura dados com boa estatística para realização do refinamento Rietveld (RIETVELD, 1969), utilizando-se do software GSAS (EXPGUI) – desenvolvido por Emad Ghanem. A identificação das fases obtidas foi realizada a partir das fichas da *Crystallography Open Database* (COD).

Alguns parâmetros obtidos pelo refinamento são importantes para determinar uma boa qualidade dos dados. O R_{wp} (R – *weighted pattern*) mede a discrepância entre os dados observados e os calculados após o refinamento Rietveld.

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum \omega_i (Y_{obs,i} - Y_{calc,i})^2}{\sum \omega_i Y_{obs,i}^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

Sendo Y_{obs} os valores observados, Y_{calc} valores calculados e ω o erro experimental. O parâmetro R_p (R – *pattern*) também é uma medida da diferença dos erros entre os dados observados e os calculados, porém, não são considerado os erros experimentais.

$$R_p = \left[\frac{\sum (Y_{obs,i} - Y_{calc,i})^2}{\sum Y_{obs,i}^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (7)$$

O parâmetro χ^2 (chi-quadrado) é uma medida estatística que indica o quão bem ajustado estão os dados experimentais em relação ao modelo teórico. Menores valores para χ^2 indicam uma boa aproximação dos dados observados aos dados calculados.

$$\chi^2 = \frac{\sum \left[\omega_i \cdot \frac{(Y_{obs,i} - Y_{calc,i})^2}{\sigma_i^2} \right]}{N - P} \quad (8)$$

Somando-se a isto, foram realizadas análises por microscopia eletrônica de varredura dos pós para obtenção de informações sobre a morfologia e tamanho das partículas. Foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura – Zeiss, modelo Evo MA10 – obtendo imagens por elétrons retroespalhados (BSE) e elétrons secundários (SE).

4.2. BULKS CERÂMICOS

4.2.1. Síntese dos *bulks* cerâmicos

A partir dos pós cerâmicos a base de CCTO com adição de 0%; 1%; 3% e 5% em proporção de massa de Al^{3+} obtidos a partir da metodologia descrita no item 4.1.1 são preparadas as amostras em sua forma *bulk*. Os pós foram conformados fazendo uso da técnica de prensagem uniaxial, aplicando uma pressão equivalente à 120 MPa sobre o material.

Para a formação das pastilhas cerâmicas utilizou-se uma prensa hidráulica com capacidade de carga de até 30 toneladas em uma área de aproximadamente 6,5 cm². Os pistões utilizados para a conformação mecânica dispostos na Imagem 5, apresentam diâmetro de 8,0 mm, e, para obtenção de cada pastilha, de aproximadamente 3,0 mm de espessura, foi necessário 0,5 mg dos pós cerâmicos.

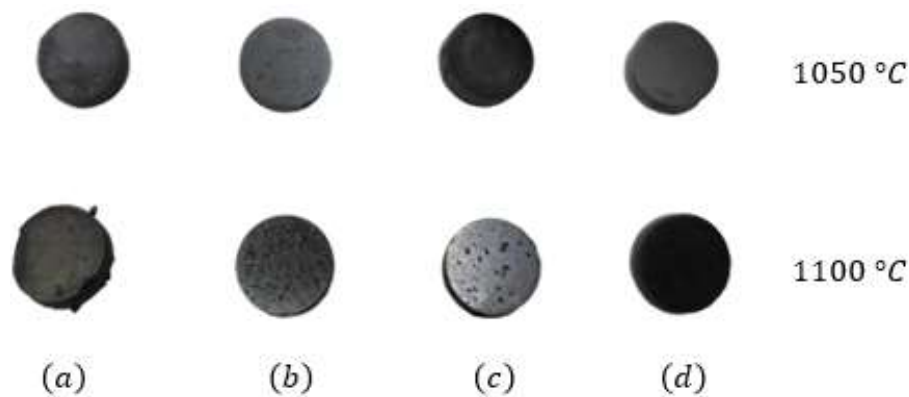
Imagem 5: Matriz de conformação mecânica.



Fonte: Autor.

Posteriormente, os corpos cerâmicos foram levados ao forno mufla para a etapa de sinterização. As pastilhas foram levadas à temperatura de 1100 °C por quatro horas (JIA et al, 2014), com uma rampa de 3 °C · min⁻¹. Isto também garante a eliminação de possíveis contaminações de elementos orgânicos durante o preparo da amostra. Somando-se a isto, também foram sinterizadas amostras em temperatura de 1050 °C, nas mesmas condições anteriormente citadas, devida à observação de uma possível sinterização líquida e pela formação de macroporos nas amostras. A Imagem 6 apresenta as amostras em sua forma *bulk*.

Imagem 6: Pastilhas cerâmicas de CCTO com adição de (a) 0%, (b) 1%, (c) 3% e (d) 5% de Al³⁺, calcinados à temperatura de 1050 °C e 1100 °C.



Fonte: Autor.

Outra etapa de preparo das amostras para análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) se dá pelo processo de embutimento e lixamento das pastilhas com lixas de SiC de diferentes granulometrias (de 300 até 1500), seguido de um polimento realizado com alumina em suspensão de 3 μm a 0,5 μm. Realizou-se um ataque térmico à uma temperatura de 950°C e 1000 °C (100 °C abaixo da temperatura de sinterização), para que fossem revelados os grãos do material.

4.2.2. Caracterizações dos *bulks* cerâmicos

A caracterização estrutural e morfológica das pastilhas cerâmicas de CCTO com adição de 0%; 1%; 3% e 5% em massa de Al³⁺ foram feitas por DRX e MEV nas mesmas condições descritas no item 4.1.2. Para determinação dos tamanhos médios dos grãos dos corpos cerâmicos foi utilizado o software *ImageJ* em sua versão livre, após a calibração da escala, a imagem é convertida para binário (8 bits) e posteriormente invertida, para que o software conte os pixels referentes aos grãos. Utiliza-se a relação de Feret para determinação do diâmetro médio das amostras (tanto para os pós, quanto para os *bulks*).

Somando-se a isto, foi realizada a espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDS) – Oxford Instruments – para estudar a composição química de forma qualitativa e a adição de Al^{3+} que, de acordo com (JIA, 2014), produz fases secundárias que desempenham um importante papel no controle do crescimento dos grãos.

A permissividade elétrica (ϵ') e a perda dielétrica ($\tan \delta$), assim como a impedância real e imaginária dos *bulks*, foram determinadas a partir da espectroscopia de impedância fazendo uso de um analisador de resposta em frequência – Metrohm AutoLab, modelo PGSTAT204 – em uma faixa de 1 Hz até 1 MHz com tensão de 5 V e corrente de 10 mA. Somando-se a isto, as medidas foram realizadas para diferentes temperaturas (30 °C, 50 °C, 75 °C, 100 °C, 125 °C e 150 °C). Para isto, fez-se necessário uniformizar as amostras com uma mesma espessura de 2,5 mm e com a mesma área do eletrodo – $A = 37,83 \text{ mm}^2$ – para a análise comparativa entre as amostras.

A impedância complexa (Z^*) é a medida da oposição que um determinado sistema apresenta frente a uma corrente alternada (AC). Sendo Z a combinação de sua parte real (Z') e imaginária (Z''), expressa na forma:

$$Z^* = Z' + jZ'' \quad (9)$$

Ou seja:

$$|Z^*|^2 = Z'^2 + Z''^2 \quad (10)$$

A partir da relação entre a função de impedância complexa em termos de seu módulo complexo (M^*), que em sua representação polar é expressa por:

$$Z^* = |Z^*| \angle \delta \quad (11)$$

Logo, são obtidas as seguintes relações:

$$Z^* = \frac{M^*}{j\omega} \quad (12)$$

$$Z^* = \frac{1}{j\omega C^*} \quad (14)$$

No qual C^* é a função da capacitância no plano complexo e f a frequência. Assim, as capacitâncias real e imaginária do sistema podem ser determinadas pelas equações 15 e 16.

$$C' = \frac{Z''}{2\pi f |Z^*|} \quad (15)$$

$$C'' = \frac{Z'}{2\pi f|Z^*|} \quad (16)$$

A permissividade dielétrica real e complexa também são determinadas a partir das impedâncias no plano de Bode, sendo elas definidas por:

$$\varepsilon' = \frac{|Z'|^2}{|Z^*|^2} \quad (17)$$

$$\varepsilon'' = \frac{|Z''|^2}{|Z^*|^2} \quad (18)$$

Somando-se a isto, a determinação da perda dielétrica ($\tan \delta$) se dá a partir do ângulo do fasor δ apresentado na equação 11, de modo que:

$$\delta = \arctan\left(\frac{Z''}{Z'}\right)$$

Logo:

$$\tan \delta = \frac{Z''}{Z'} \quad (19)$$

Por fim, para a resposta varistora, determinou-se da tensão de ruptura, corrente de fuga e coeficiente de não linearidade do material por meio de uma análise de análises em corrente contínua. Para isso, foi utilizando uma fonte de tensão – Keithley, 2400 Standard Series Source Meter Unit (SMU) – com máxima tensão DC de 210 V – visando determinar relação entre a tensão aplicada (V) e a corrente (I) que fluí na amostra. Aplica-se linearmente uma tensão até o limite máximo corrente (10 mA). Assim, a tensão de ruptura do CCTO com diferentes teores de Al^{3+} é obtida a partir da análise dos dados obtidos.

A partir da equação (2), que apresenta a relação entre a densidade de corrente e campo elétrico para sistemas não ôhmicos, é possível determinar qual o coeficiente de não linearidade.

$$J = KE^\alpha$$

$$\log J = \log K + \alpha \log E \quad (20)$$

Que, por regressão linear, α é expresso por:

$$\alpha = (\log J_2 - \log J_1) \cdot (\log E_2 - \log E_1)^{-1} \quad (21)$$

Deste modo, para a determinação do campo elétrico (E) e densidade de corrente (J) em termos dos parâmetros a serem medidos, deve-se levar em conta a espessura (d) da amostra e a área (A) do eletrodo depositado na superfície. Logo:

$$E = V \cdot d^{-1} \quad (22)$$

$$J = I \cdot A^{-1} \quad (23)$$

Determina-se como campo elétrico de ruptura (E_r) o ponto em que a densidade de corrente seja igual à $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. A corrente de fuga (I_f) do sistema cerâmico é equivalente ao valor da corrente para uma tensão igual à 70 % da tensão de ruptura (V_r) – determinada a partir do campo elétrico de ruptura e espessura da amostra.

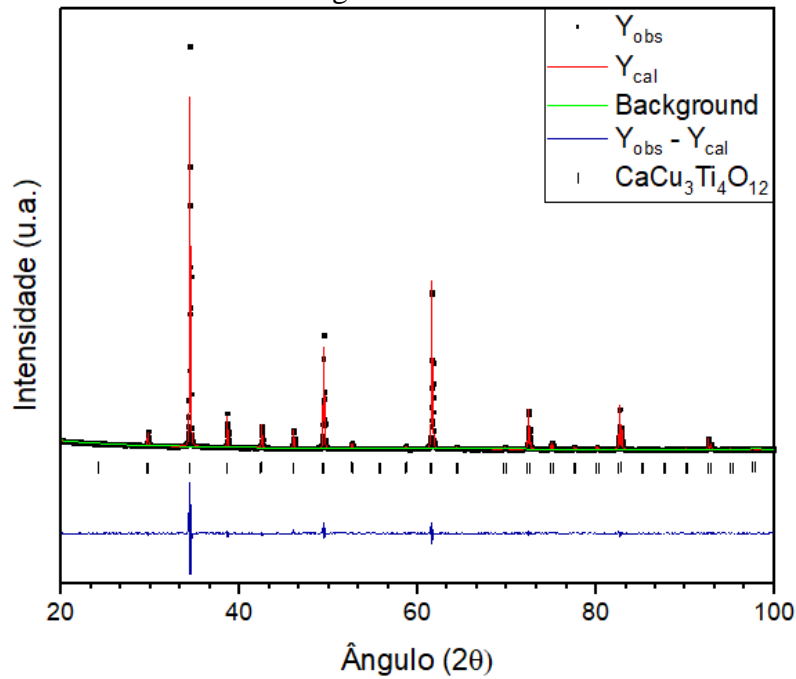
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. PÓS CERÂMICOS

Nesta seção, são apresentados os resultados das análises realizadas pelas amostras cerâmicas na forma de pó do sistema de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ com adição de 0%; 1%; 3% e 5% em proporção de massa de Al^{3+} . As análises foram conduzidas utilizando-se das técnicas de difratometria de raios X – com realização de refinamento Rietveld – e microscopia eletrônica de varredura. Estas técnicas permitem investigar a estrutura cristalina e morfologia dos materiais sintetizados, auxiliando na compreensão da influência do material adicionado (Al^{3+}) nas propriedades a serem estudadas.

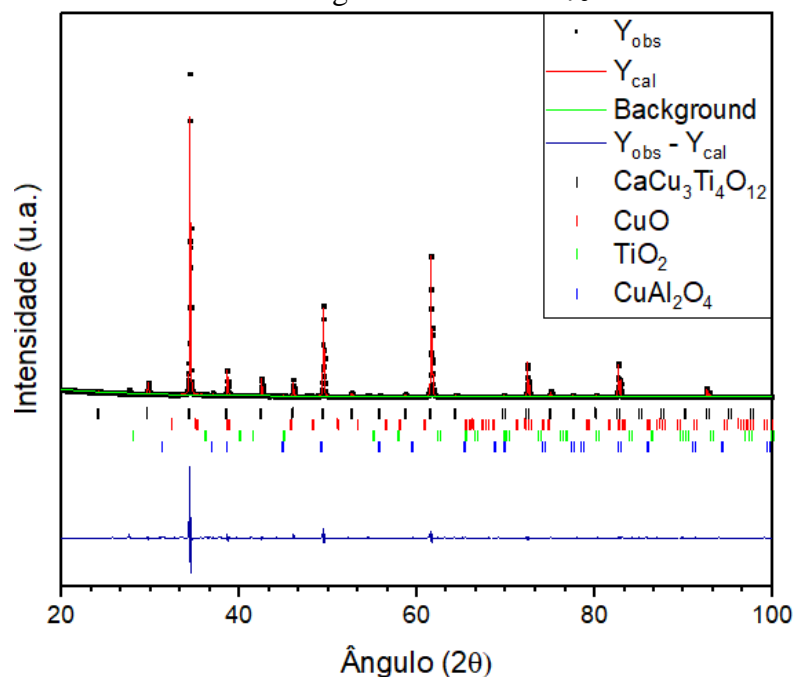
5.1.1. Difratometria de Raios X

Os gráficos a seguir apresentam o refinamento Rietveld e os padrões de difração. É possível de se observar o erro relativo (azul) entre os resultados obtidos experimentalmente e dados teóricos calculados, com base nas fichas cristalográficas COD ($\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: 1008180; CuO : 1011194; CuAl_2O_4 : 1010128; TiO_2 : 1530150; Al_2O_3 : 1000017). A primeira amostra (Gráfico 3), referente a adição de 0% de Al^{3+} , apresenta a formação de uma fase única – Titanato de Cobre e Calcio – de estrutura perovskita cúbica, cujo grupo espacial é $Im - 3$. As amostras apresentaram alta cristalinidade – evidenciados pela presença de picos finos.

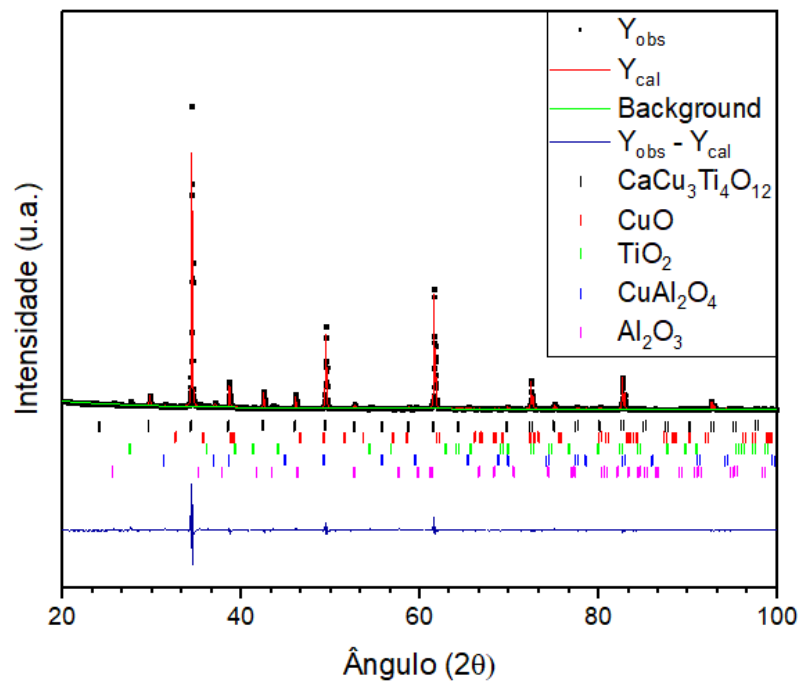
Gráfico 3: Difratoograma CCTO + 0% de Al^{3+} .

Fonte: Autor.

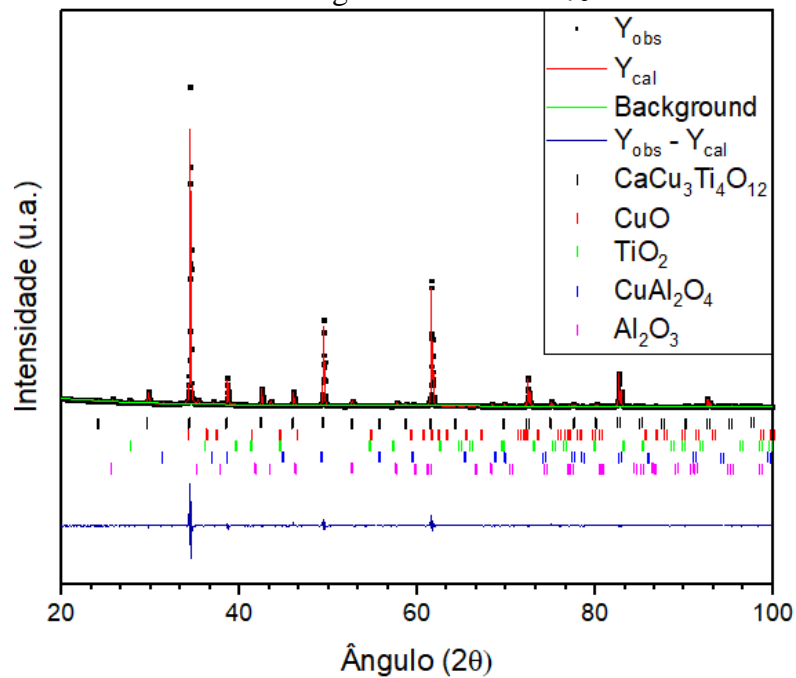
Os demais difratogramas são referentes as amostras com adição de Al^{3+} de 1%, 3% e 5% em massa no sistema cerâmico a base de CCTO. A adição de Al^{3+} no sistema favorece a formação de fases, sendo elas: CuO ($R - 3c$), $CuAl_2O_4$ ($Fd - 3$), TiO_2 ($P42/mnm$) e Al_2O_3 ($R - 3c$). Ressaltando que a presença de alumina só é observada para as amostras com teores mais altos.

Gráfico 4: Difratoograma CCTO + 1% de Al^{3+} .

Fonte: Autor.

Gráfico 5: Difratoograma CCTO + 3% de Al^{3+} .

Fonte: Autor.

Gráfico 6: Difratoograma CCTO + 5% de Al^{3+} .

Fonte: Autor.

O quadro 1 apresenta parâmetros R_{pw} , R_p e χ^2 , que determinam a qualidade do refinamento Rietveld para cada amostra utilizando-se do software GSAS. Embora o valor de χ^2 esteja baixo, sugerindo um ajuste razoável, esforços para refinar ainda mais o modelo são essenciais para chegar mais próximo ao valor ideal de 1.

Quadro 1: Parâmetros do refinamento Rietveld para as amostras em pó de CCTO com adição de 0%, 1%, 3% e 5% em massa de Al^{3+} .

Composição	Parâmetros Rietveld		
	R_{wp}	R_p	χ^2
$x = 0\%$	0,0554	0,0344	5,217
$x = 1\%$	0,0576	0,0363	5,704
$x = 3\%$	0,0547	0,359	5,100
$x = 5\%$	0,0505	0,0341	4,04

Fonte: Autor.

Outras informações importantes obtidas a partir do refinamento Rietveld são os parâmetros de rede das estruturas cristalinas formadas nos sistemas cerâmicos, bem como o volume das células unitárias e a quantidade de cada uma das fases formadas no processo de síntese das amostras apresentadas. O quadro 2 apresenta os parâmetros obtidos para cada uma das diferentes composições de CCTO com adição de alumínio.

Quadro 2: Resultados obtidos a partir do refinamento Rietveld para os pós cerâmicos a base de CCTO com adição de 0%, 1%, 3% e 5% em massa de Al^{3+} .

Composição	$CaCu_3Ti_4O_{12}$			CuO			$CuAl_2O_4$		
	Porcentagem (%)			Porcentagem (%)			Porcentagem (%)		
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	a (Å)	b (Å)	c (Å)
	Volume (Å ³)			Volume (Å ³)			Volume (Å ³)		
$x = 0\%$	100			0			0		
	7,389	7,389	7,389	–	–	–	–	–	–
	403,420			–			–		
$x = 1\%$	$98,50 \pm 0,03$			$0,63 \pm 0,01$			$0,81 \pm 0,01$		
	7,386	7,386	7,386	4,708	3,436	5,193	8,077	8,077	8,077
	402,928			84,006			526,927		
$x = 3\%$	$89,926 \pm 0,03$			$0,378 \pm 0,008$			$1,392 \pm 0,007$		
	7,387	7,387	7,387	4,674	3,430	5,174	8,078	8,078	8,078
	403,092			82,948			527,122		
$x = 5\%$	$91,843 \pm 0,002$			$0,52 \pm 0,01$			$0,960 \pm 0,007$		
	7,386	7,386	7,386	4,958	3,386	5,207	8,077	8,077	8,077
	402,928			87,414			526,927		

Fonte: Autor.

Somando-se a isto, a fase TiO_2 foi determinada em percentual menos significativo (0,05%) para amostra com adição de 1% com valor médio dos parâmetros de rede $a = 4,626 \text{ \AA}$; $b = 4,626 \text{ \AA}$; $c = 2,981 \text{ \AA}$ e volume de $63,793 \text{ \AA}^3$. A amostra de 3% apresenta também $4,92 \pm 0,02\%$ da fase de TiO_2 , e valores dos parâmetros de $a = 5,036 \text{ \AA}$; $b = 5,036 \text{ \AA}$; $c = 2,768 \text{ \AA}$ e volume de $70,200 \text{ \AA}^3$. A fase de Al_2O_3 é equivalente à $3,376 \pm 0,002\%$ da amostra de 3% e, $a = 4,758 \text{ \AA}$; $b = 4,758 \text{ \AA}$; $c = 12,989 \text{ \AA}$ e volume de $294,052 \text{ \AA}^3$. Amostra de 5% não apresentou a fase TiO_2 , somando-se a isto, temos a presença de $6,678 \pm 0,002\%$ de Al_2O_3 com $a = 4,758 \text{ \AA}$; $b = 4,758 \text{ \AA}$; $c = 12,988 \text{ \AA}$ e volume de $294,030 \text{ \AA}^3$.

Durante o processo de refinamento, ao propor a substituição dos cátions do CCTO pelo alumínio, notou-se que o fator de ocupação, tanto do íon de titânio, quanto para o íon cálcio, excedeu o valor de 1,0. O fator de ocupação representa a fração da posição cristalina ocupada por um determinado íon, e quando maior que 1,0, indica que foi superada capacidade de ocupação das posições cristalinas disponíveis na estrutura, o que não se faz possível.

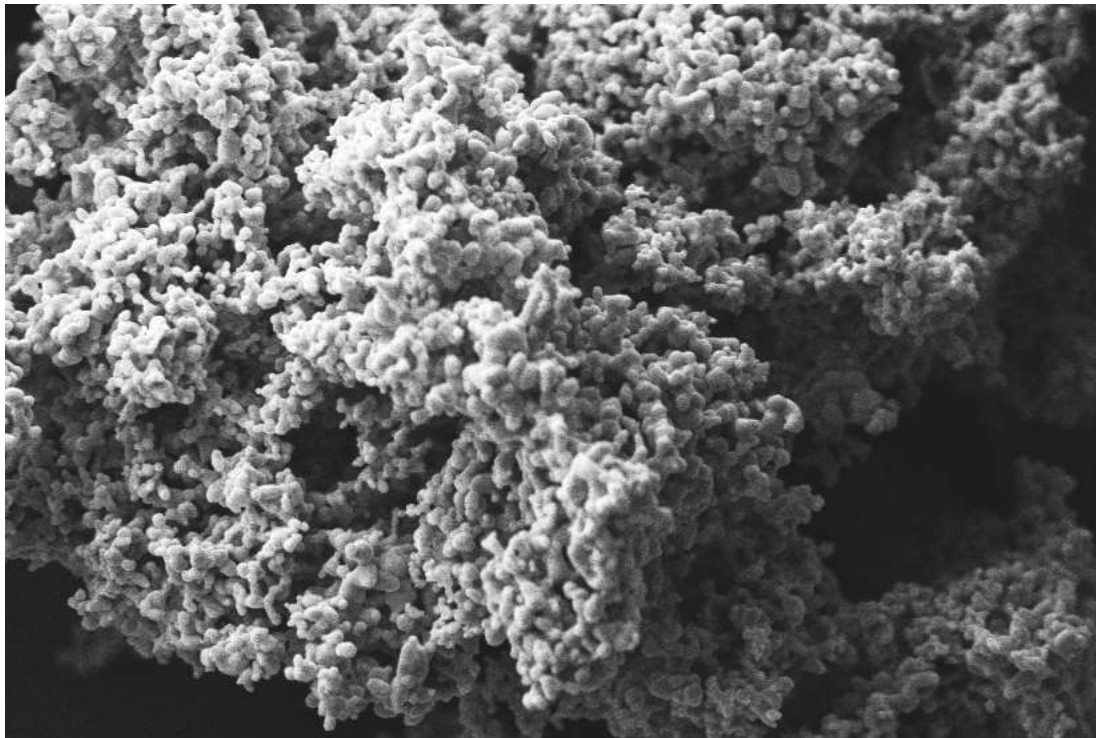
Diante dessa limitação, a análise se concentrou na substituição do cobre pelo alumínio. Nas amostras com 1%, 3% e 5% de Al^{3+} , foi observada uma substituição parcial do Cu^{2+} pelo Al^{3+} , seguindo parcialmente as regras de Home-Rothery. Essa troca permitiu a incorporação do alumínio na estrutura cristalina do CCTO, resultando em uma nova estequiometria representada pela fórmula $CaCu_{3-x}Al_xTi_4O_{12}$, de modo que $x = 0,0; 0,0138; 0,0795; 0,1224$ correspondem respectivamente as porcentagens de 0%, 1%, 3% e 5% de Al^{3+} adicionado.

A entrada de Al^{3+} no sistema faz que a fase de CuO comece a ser evidenciada, a qual interage com o Al^{3+} e formando a fase $CuAl_2O_4$. Já para valores altos de Al^{3+} a quantidade de CuO não é suficiente para formar a fase espinélio de óxido de cobre e alumínio ($CuAl_2O_4$), e, por consequência, observa-se a fase de Al_2O_3 .

5.1.2. Microscopia Eletrônica de Varredura

As análises microestruturais dos pós cerâmicos foram conduzidas fazendo uso de MEV. As imagens foram obtidas utilizando-se de elétrons secundários, examinando as amostras de CCTO com diferentes teores de Al^{3+} adicionados. Para cada uma das amostras foram obtidas imagens em diferentes ampliações – apresentadas nas imagens 7 até 14 – visando obter melhores informações sobre a influência da adição de alumínio na morfologia das partículas de CCTO.

Imagem 7: Pó de CCTO com adição de 0% de Al^{3+} com ampliação de 5 mil vezes.

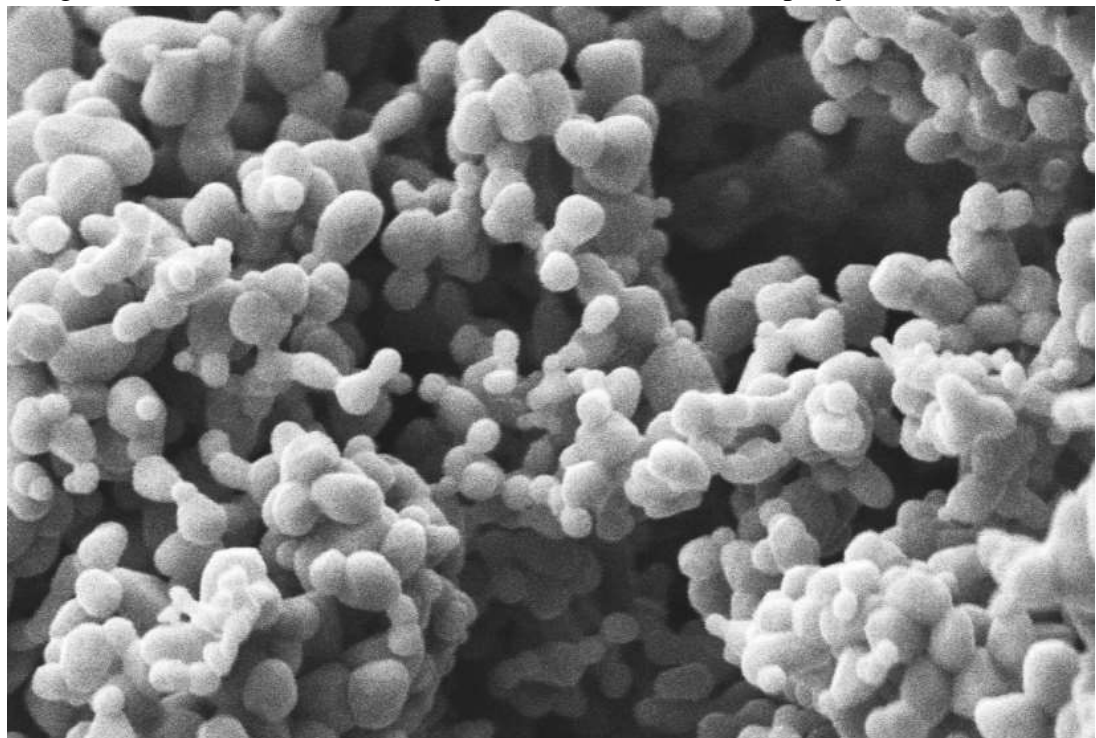


2 μ m Detector = SE1 EHT = 10.00 kV I Probe = 50 pA Date : 4 Apr 2024
 └───┬───┘ Spot Size = 351 WD = 7.5 mm Aperture Size = 30.00 μ m Time : 17:11:39
 Mag = 5.00 K X Fil I = 2.460 A Beam Current = 30.0 μ A



Fonte: Autor.

Imagem 8: Pó de CCTO com adição de 0% de Al^{3+} com ampliação de 20 mil vezes.

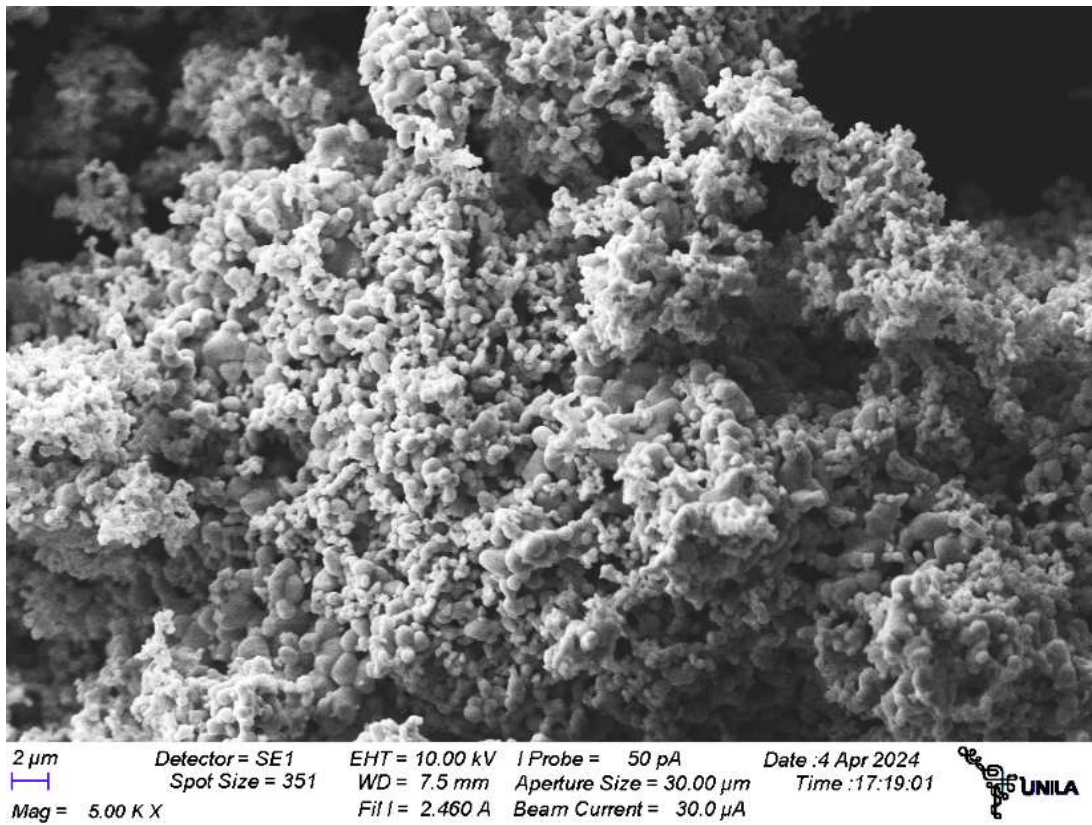


1 μ m Detector = SE1 EHT = 10.00 kV I Probe = 50 pA Date : 4 Apr 2024
 └───┬───┘ Spot Size = 351 WD = 7.5 mm Aperture Size = 30.00 μ m Time : 17:09:31
 Mag = 20.00 K X Fil I = 2.460 A Beam Current = 30.0 μ A



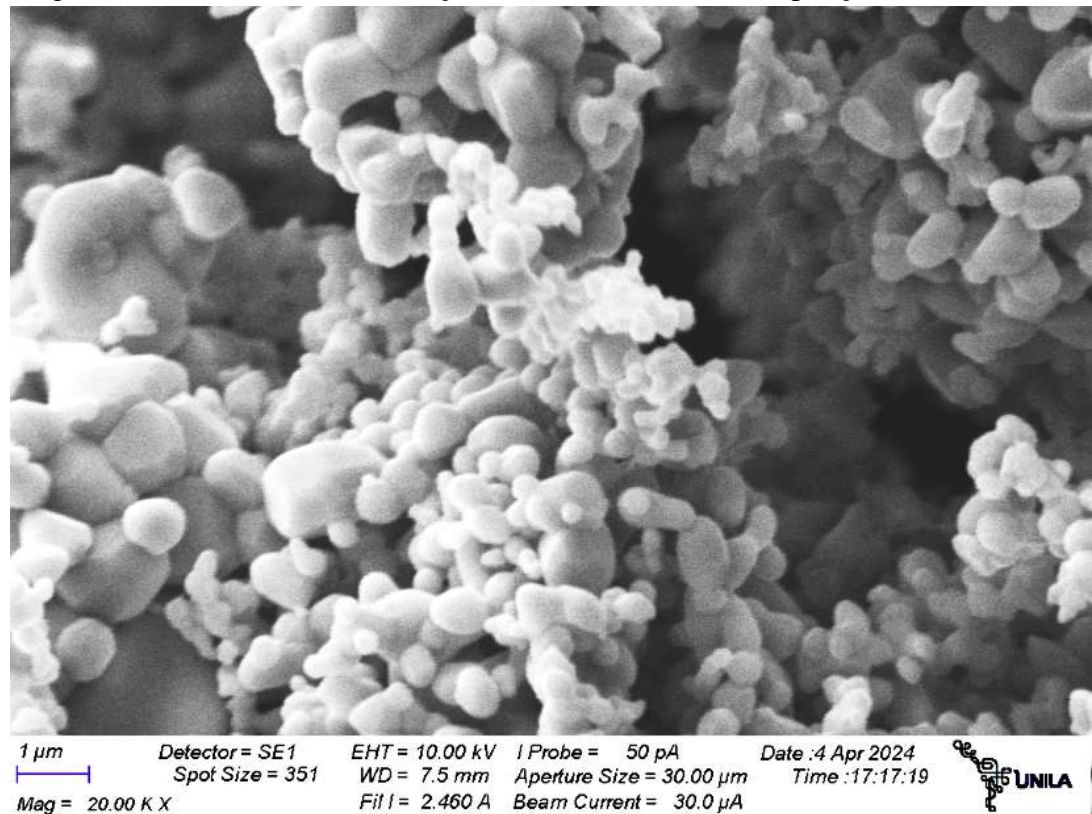
Fonte: Autor.

Imagem 9: Pó de CCTO com adição de 1% de Al^{3+} com ampliação 5 mil vezes.



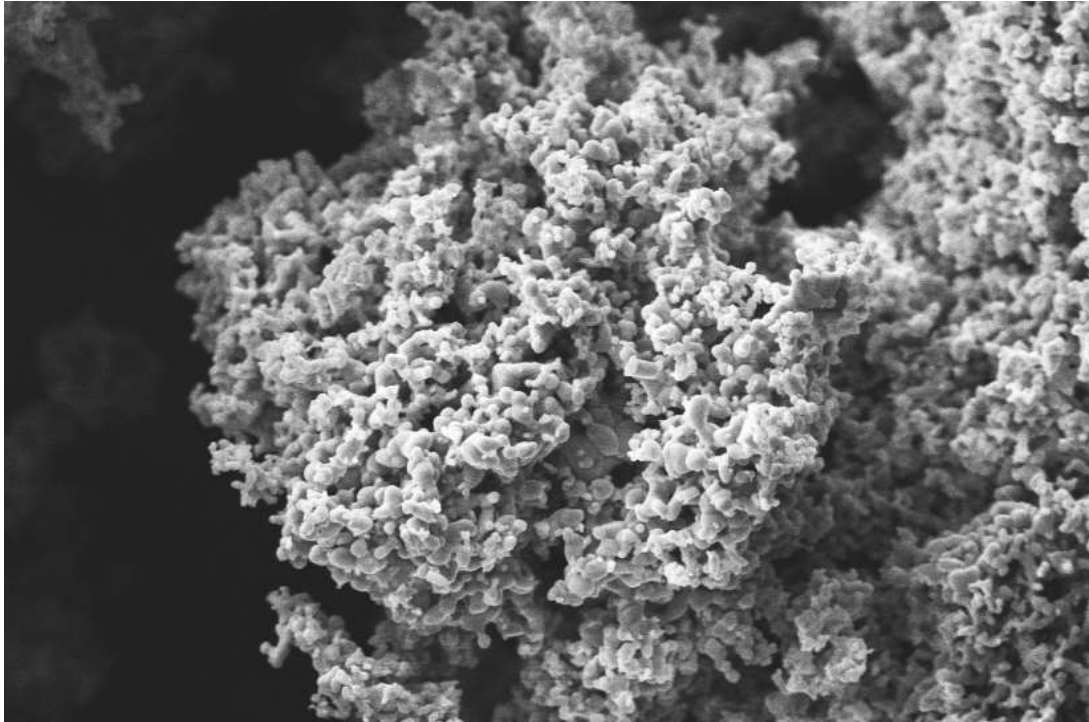
Fonte: Autor.

Imagem 10: Pó de CCTO com adição de 1% de Al^{3+} com ampliação de 20 mil vezes.



Fonte: Autor.

Imagem 11: Pó de CCTO com adição de 3% de Al^{3+} com ampliação de 5 mil vezes.

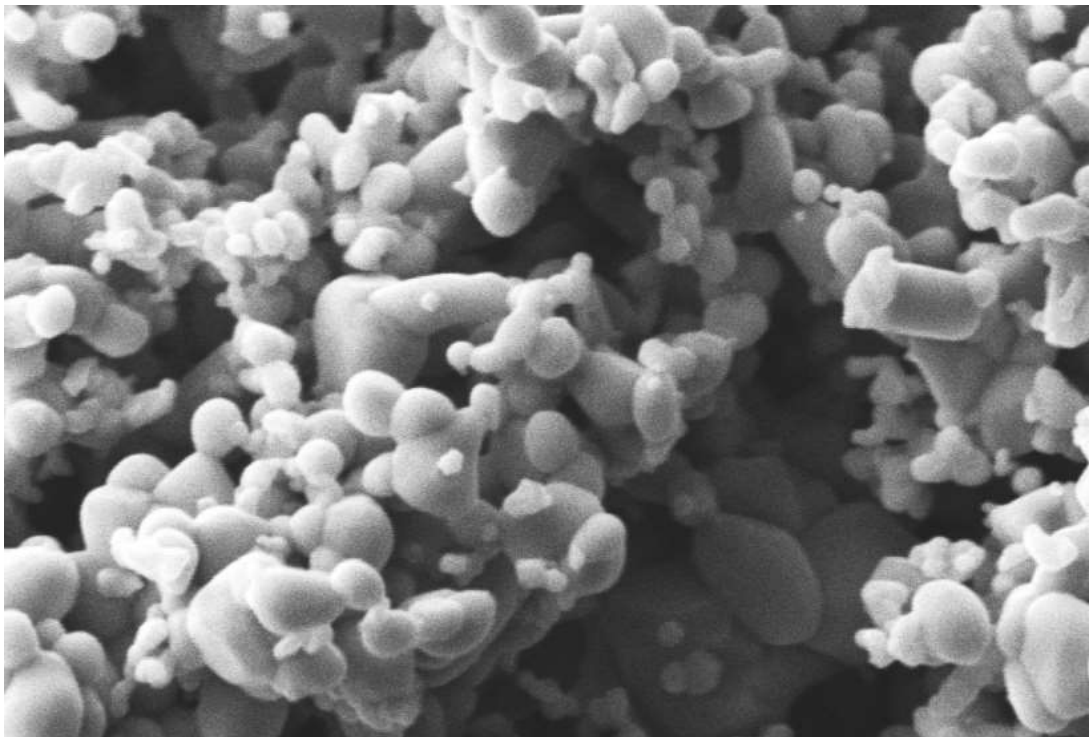


2 μ m Detector = SE1 EHT = 10.00 kV I Probe = 50 pA Date : 4 Apr 2024
 ─── Spot Size = 351 WD = 7.5 mm Aperture Size = 30.00 μ m Time : 17:23:53
 Mag = 5.00 K X Fil I = 2.460 A Beam Current = 30.0 μ A



Fonte: Autor.

Imagem 12: Pó de CCTO com adição de 3% de Al^{3+} com ampliação de 20 mil vezes.

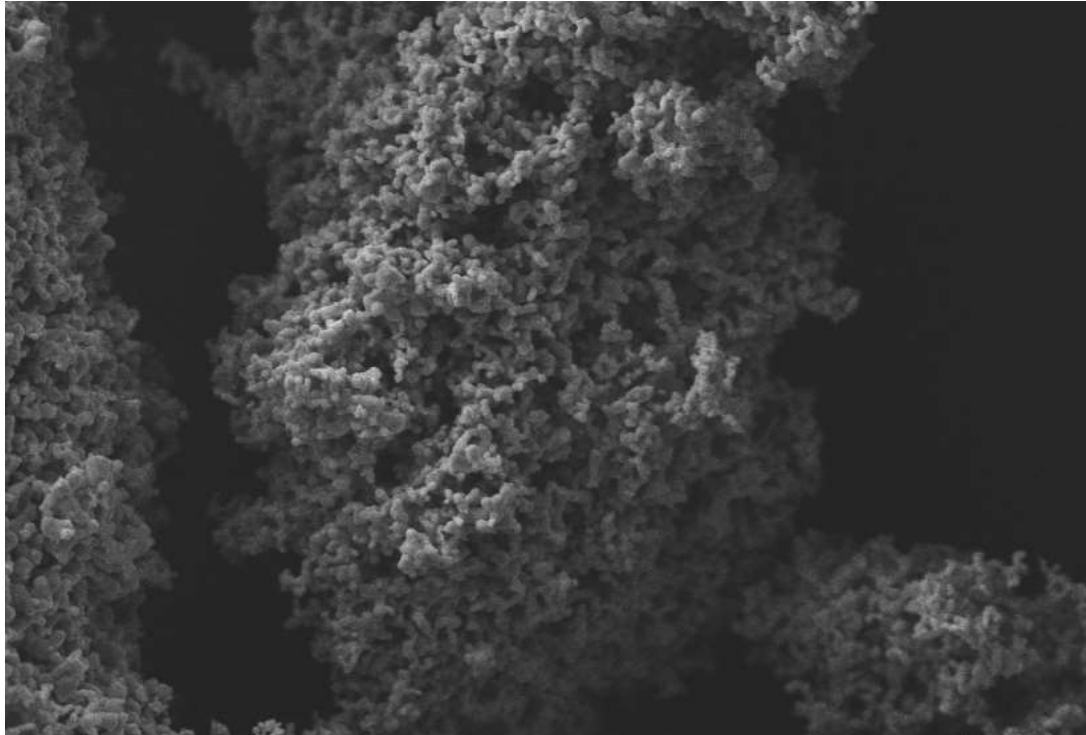


1 μ m Detector = SE1 EHT = 10.00 kV I Probe = 50 pA Date : 4 Apr 2024
 ─── Spot Size = 351 WD = 7.5 mm Aperture Size = 30.00 μ m Time : 17:22:52
 Mag = 20.00 K X Fil I = 2.460 A Beam Current = 30.0 μ A



Fonte: Autor.

Imagem 13: Pó de CCTO com adição de 5% de Al^{3+} com ampliação de 5 mil vezes.

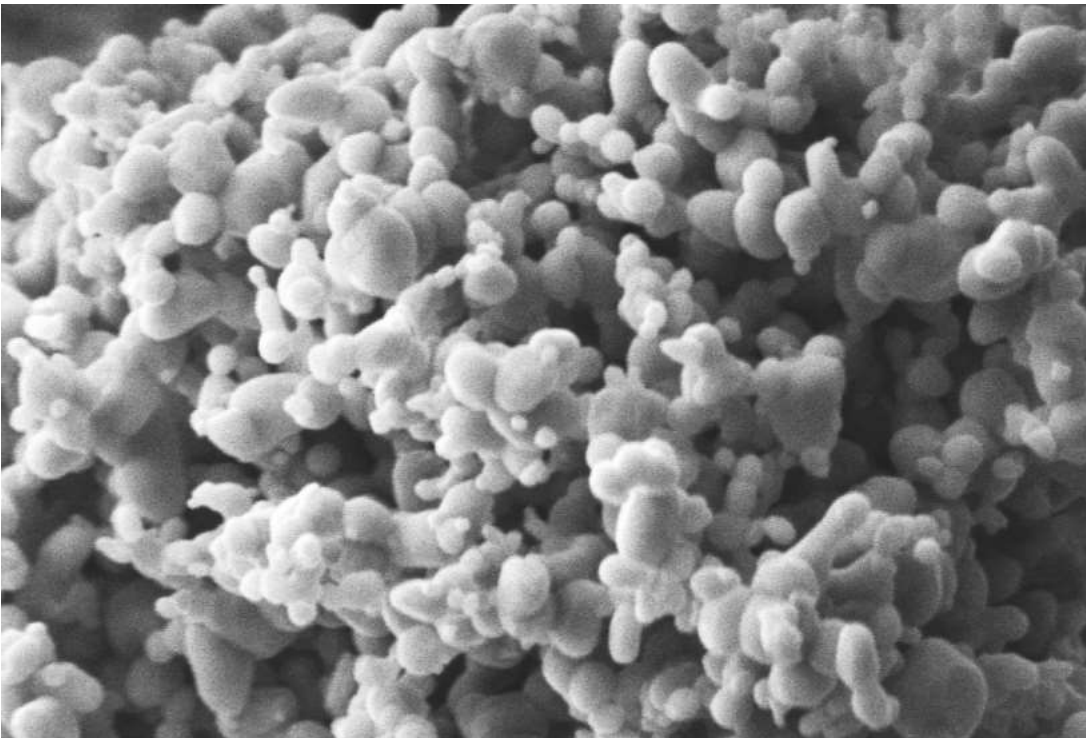


2 μ m Detector = SE1 EHT = 10.00 kV I Probe = 50 pA Date : 4 Apr 2024
 ─── Spot Size = 351 WD = 7.5 mm Aperture Size = 30.00 μ m Time : 17:31:43
 Mag = 5.00 K X Fil I = 2.460 A Beam Current = 30.0 μ A



Fonte: Autor.

Imagem 14: Pó de CCTO com adição de 5% de Al^{3+} com ampliação 20 mil vezes.



1 μ m Detector = SE1 EHT = 10.00 kV I Probe = 50 pA Date : 4 Apr 2024
 ─── Spot Size = 351 WD = 7.5 mm Aperture Size = 30.00 μ m Time : 17:27:52
 Mag = 20.00 K X Fil I = 2.460 A Beam Current = 30.0 μ A



Fonte: Autor.

Os resultados da análise morfológica das diferentes amostras dos pós cerâmicos revelam variações no tamanho e na distribuição das partículas e aglomerados. Utilizando-se do software ImageJ, foi possível determinar o tamanho médio das partículas em cada uma das composições de CCTO com adição de Al^{3+} .

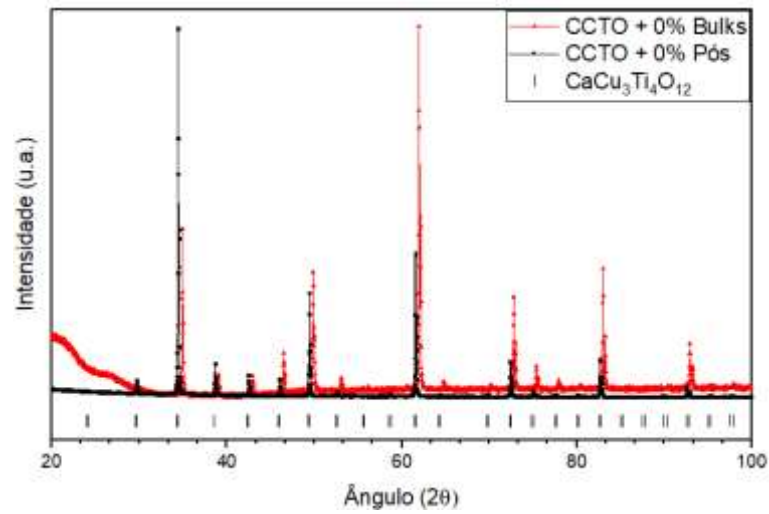
Observou-se um aumento progressivo no tamanho médio das partículas à medida que a concentração de Al^{3+} aumenta. A amostra de CCTO com adição de 0% de alumínio apresentam tamanho médio de partículas $0,517 \mu m$. Para a amostra com adição de 1%, foram obtidas partículas de $0,633 \mu m$. Amostras de CCTO + 3% de Al^{3+} apresentam $0,731 \mu m$, enquanto as amostras com 5% o valor aumentou para $0,766 \mu m$. Estes resultados indicam a influência direta do teor de Al^{3+} na morfologia das partículas de CCTO.

5.2. BULKS CERÂMICOS.

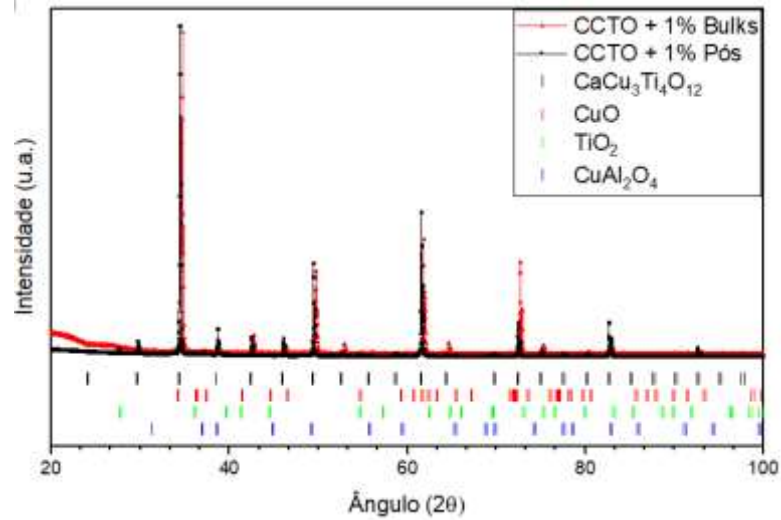
Nesta seção serão explorados os resultados das análises para os *bulks* dos sistemas cerâmicos de CCTO. Dentre as técnicas utilizadas, a difração de raios x visa confirmar as fases formadas e observar as mudanças causadas mediante o processo de sinterização das amostras *bulk*, enquanto a microscopia eletrônica de varredura visa compreender o papel da adição de alumínio na formação dos grãos nas amostras preparadas à diferentes temperaturas e com diferentes concentrações. As análises de impedância e de resposta varistora são essenciais para compreender o comportamento não-ôhmico e como o íon de alumínio atua nas mudanças das propriedades elétricas do material.

5.2.1. Difratomia de Raios X

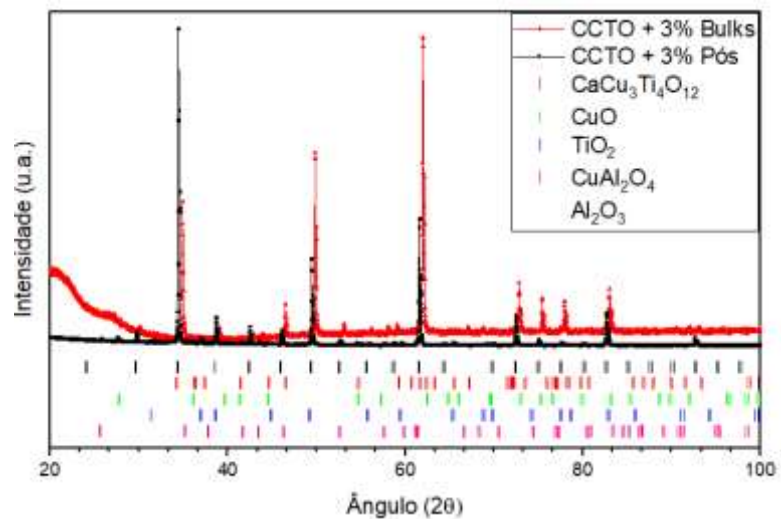
A análise comparativa dos difratogramas de raios X das pastilhas de CCTO com diferentes concentrações de Al^{3+} revelou variações nas intensidades dos picos, especialmente notáveis nas amostras de 0% e 3% de Al^{3+} . Essa variação sugere uma possível influência no ordenamento dos planos cristalinos, possivelmente atribuída ao processo de conformação mecânica, que difere das amostras de 1% e 5%. Ao comparar os difratogramas das pastilhas com os difratogramas das amostras em pó de CCTO, observou-se uma coerência nas posições dos picos entre as amostras *bulk* e as amostras em pó, indicando uma consistência das fases formadas, mesmo após o processo de sinterização.

Gráfico 7: Difratoograma comparativo das pastilhas e pós de CCTO com 0% de Al^{3+} .

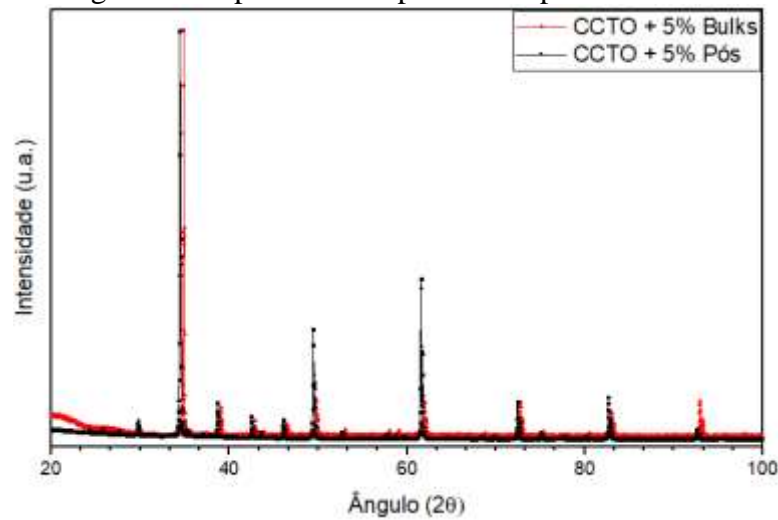
Fonte: Autor.

Gráfico 8: Difratoograma comparativo das pastilhas e pós de CCTO com 1% de Al^{3+} .

Fonte: Autor.

Gráfico 9: Difratoograma comparativo das pastilhas e pós de CCTO com 3% de Al^{3+} .

Fonte: Autor.

Gráfico 10: Difratograma comparativo das pastilhas e pós de CCTO com 5% de Al^{3+} .

Fonte: Autor.

O porta amostras é responsável pelo alargamento de alguns picos nos difratogramas, especialmente nas regiões próximas a 20° , onde são observadas características de materiais amorfos, como a alta dispersão em baixos ângulos devido a não cristalinidade do material.

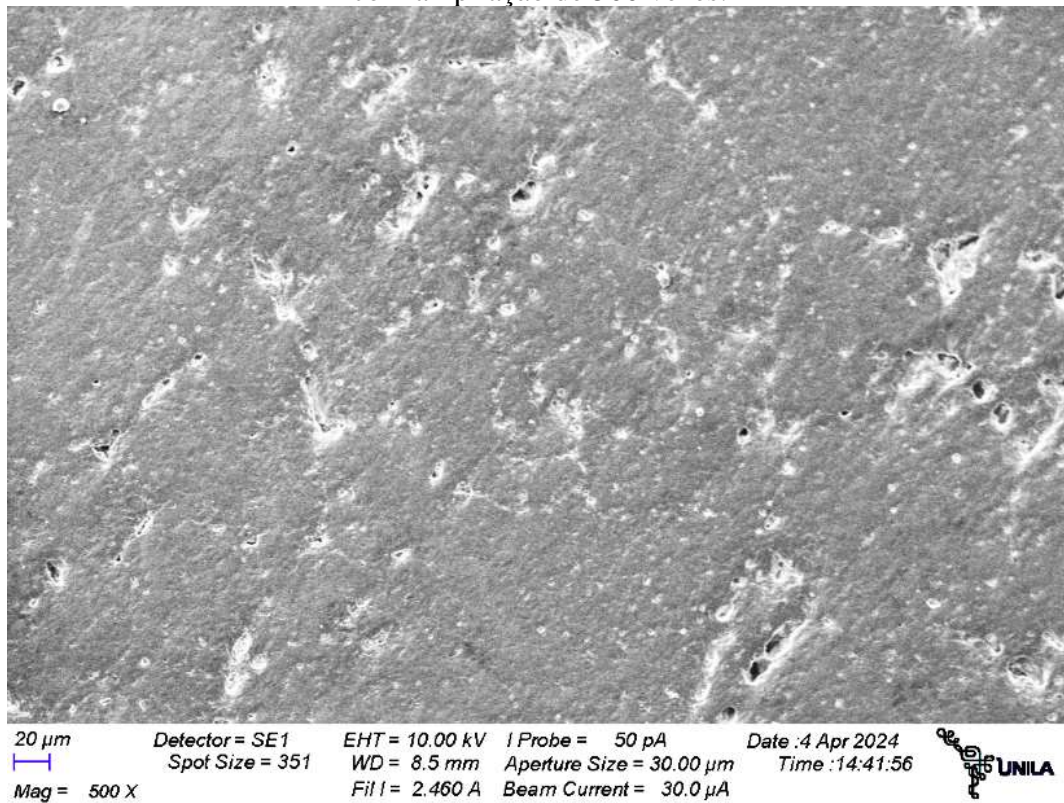
5.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura

As análises microscópicas das amostras em forma bulk foram realizadas utilizando detecção por elétrons secundários. Foram examinadas amostras representativas dos sistemas cerâmicos de CCTO com diferentes teores de Al^{3+} , sinterizadas a $1050^\circ C$ e $1100^\circ C$ (dispostas no apêndice A).

Nas microscopias pode ser observado que o ataque térmico usado para revelar a microestrutura foi mais eficiente para as amostras com 1% e 5% de Al^{3+} , no entanto nas outras amostras consegue-se ver que a microestrutura é diferenciada. Na amostra com $x = 0\%$ consegue-se observar uma cerâmica densa, com presença de alguns poros os quais podem ter sido criados no processo de lixamento. As imagens 15 a 22 apresentam as micrografias para os bulks cerâmicos com diferentes teores de Al^{3+} sinterizadas à $1050^\circ C$.

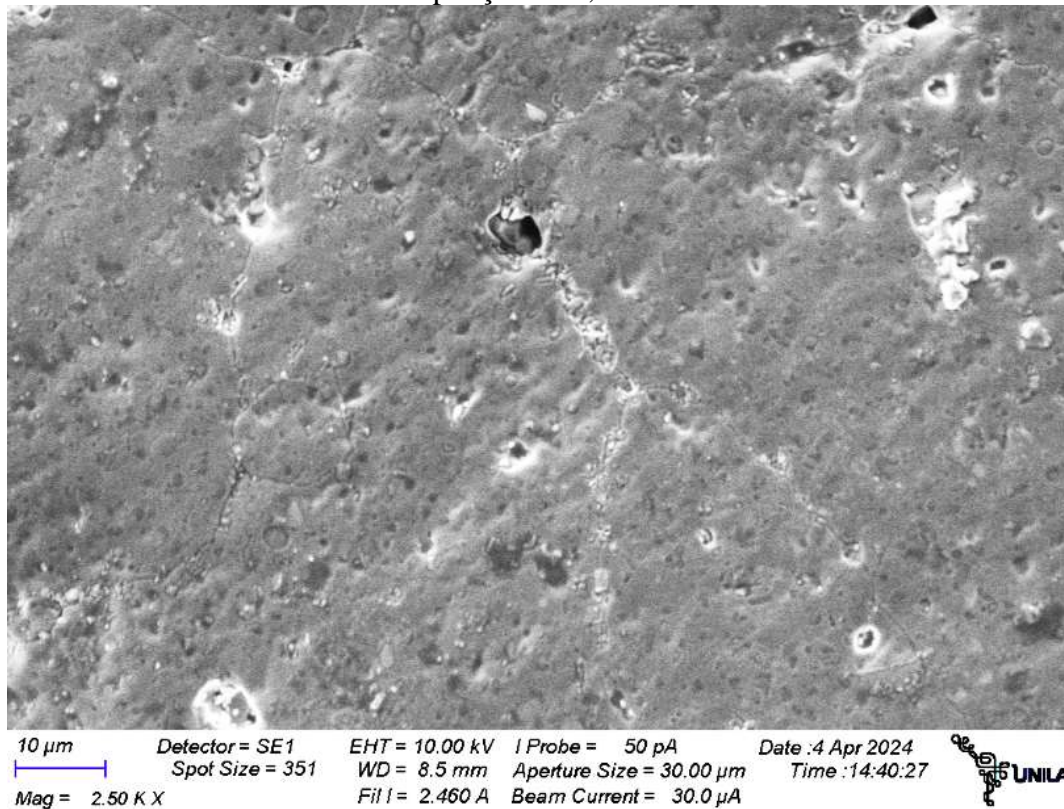
A temperatura de ataque térmico para revelar os grãos do material foi de $950^\circ C$, o que não necessariamente é o parâmetro ótimo para todas as amostras, uma vez que elas apresentam composição distintas. Isto fica evidente ao notar que amostras como as de 0% e 3% não tiveram grãos tão bem revelados como as demais.

Imagem 15: *Bulk* cerâmico de CCTO com adição de 0% de Al^{3+} e sinterização à 1050°C com ampliação de 500 vezes.



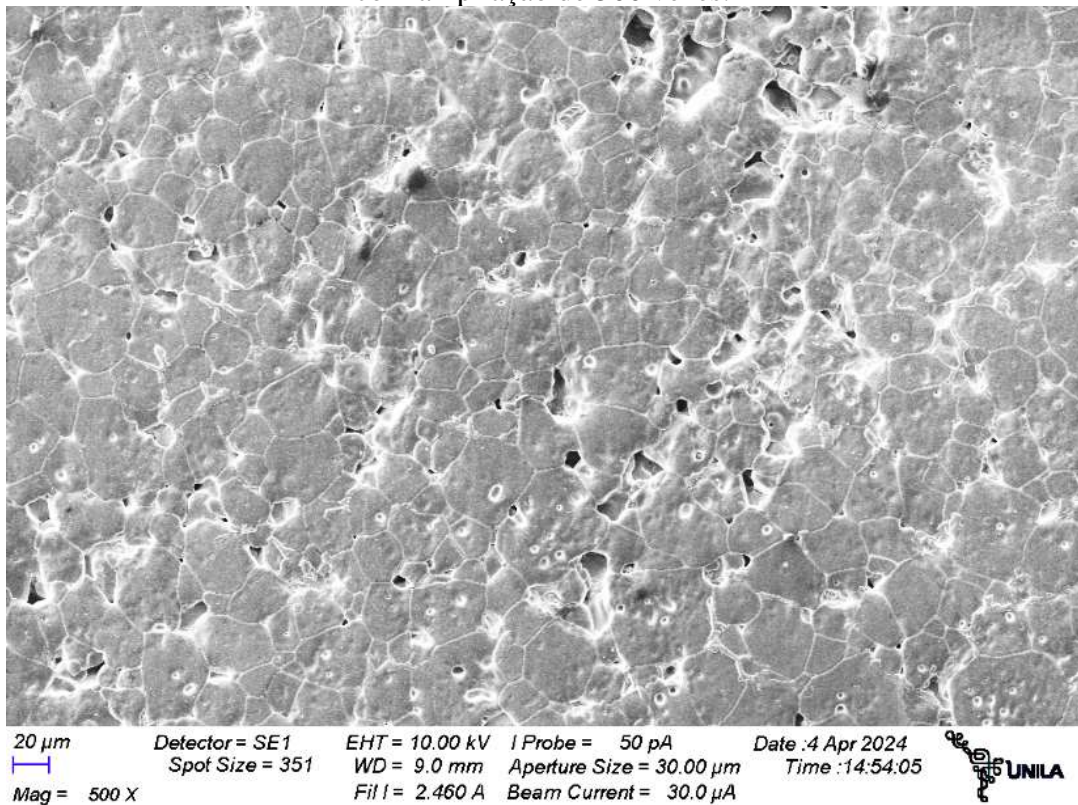
Fonte: Autor.

Imagem 16: *Bulk* cerâmico de CCTO com adição de 0% de Al^{3+} e sinterização à 1050°C com ampliação de 2,5 mil vezes.



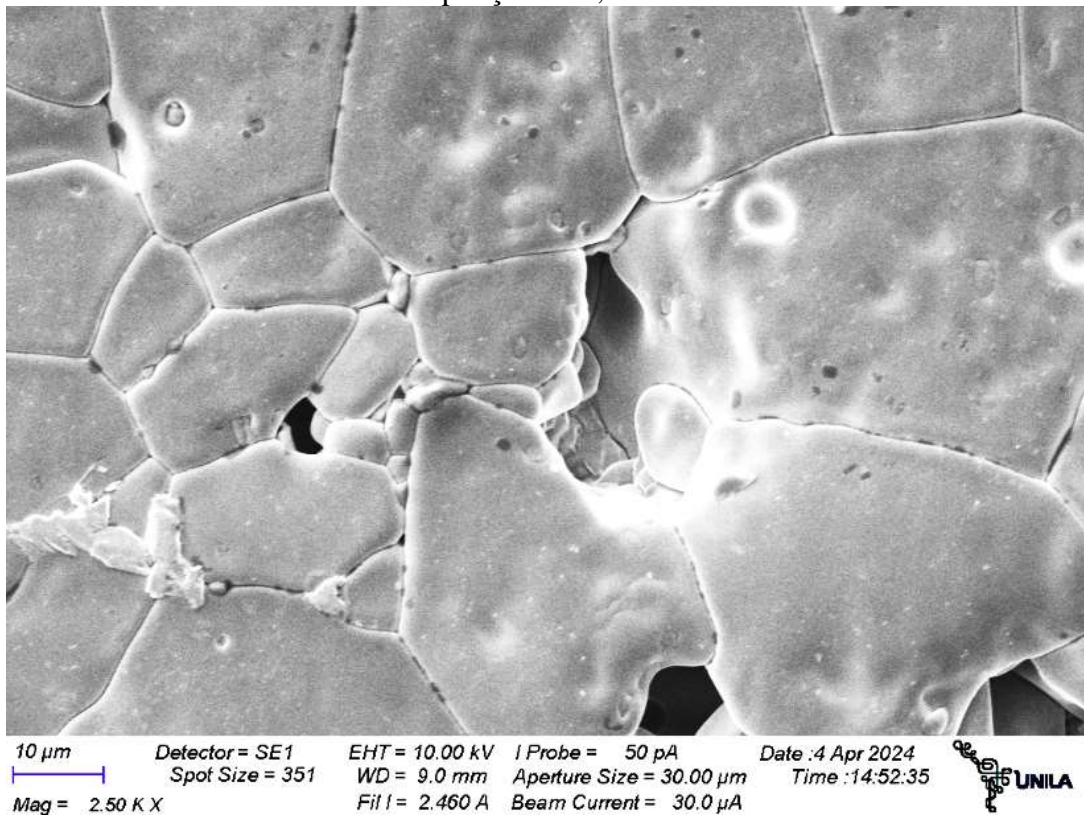
Fonte: Autor.

Imagem 17: *Bulk* cerâmico de CCTO com adição de 1% de Al^{3+} e sinterização à 1050°C com ampliação de 500 vezes.



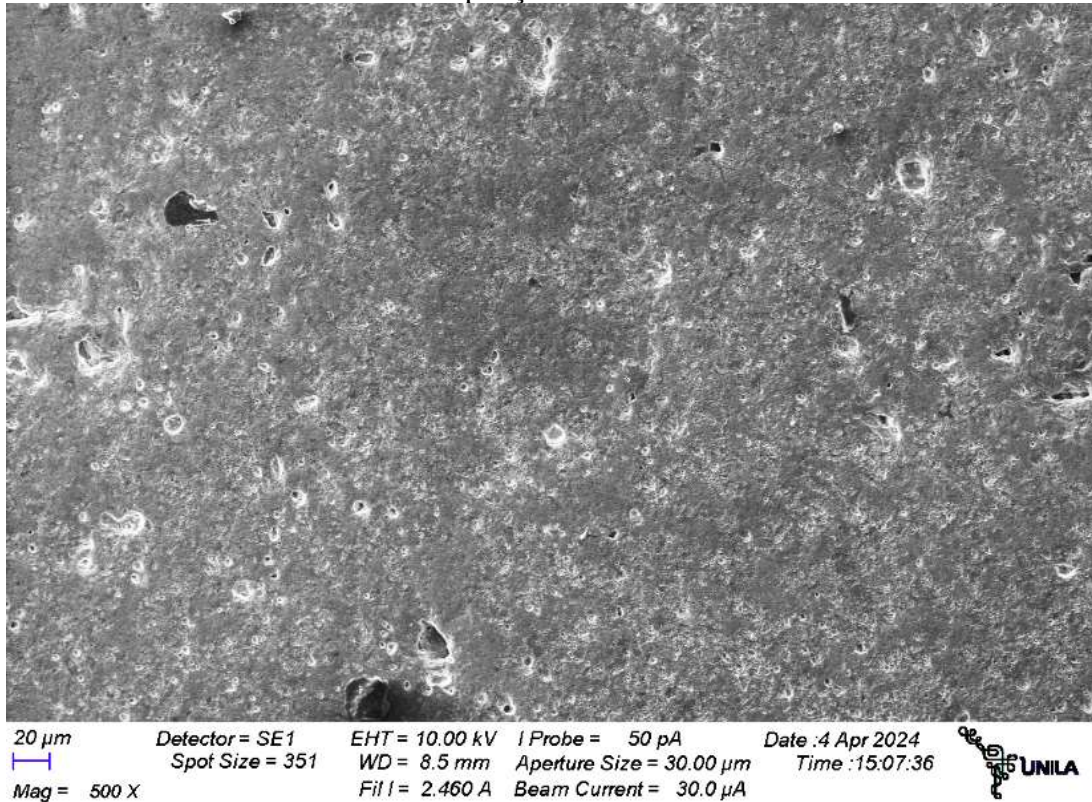
Fonte: Autor.

Imagem 18: *Bulk* cerâmico de CCTO com adição de 1% de Al^{3+} e sinterização à 1050°C com ampliação de 2,5 mil vezes.



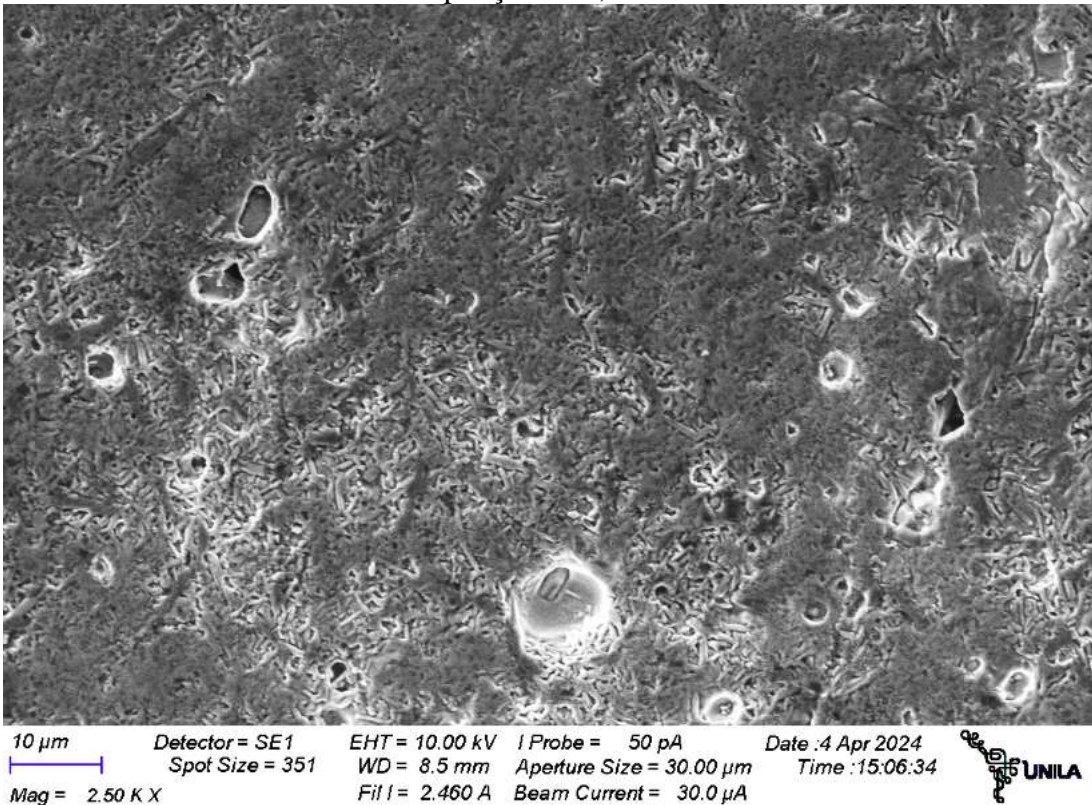
Fonte: Autor.

Imagem 19: *Bulk* cerâmico de CCTO com adição de 3% de Al^{3+} e sinterização à 1050°C com ampliação de 500 vezes.



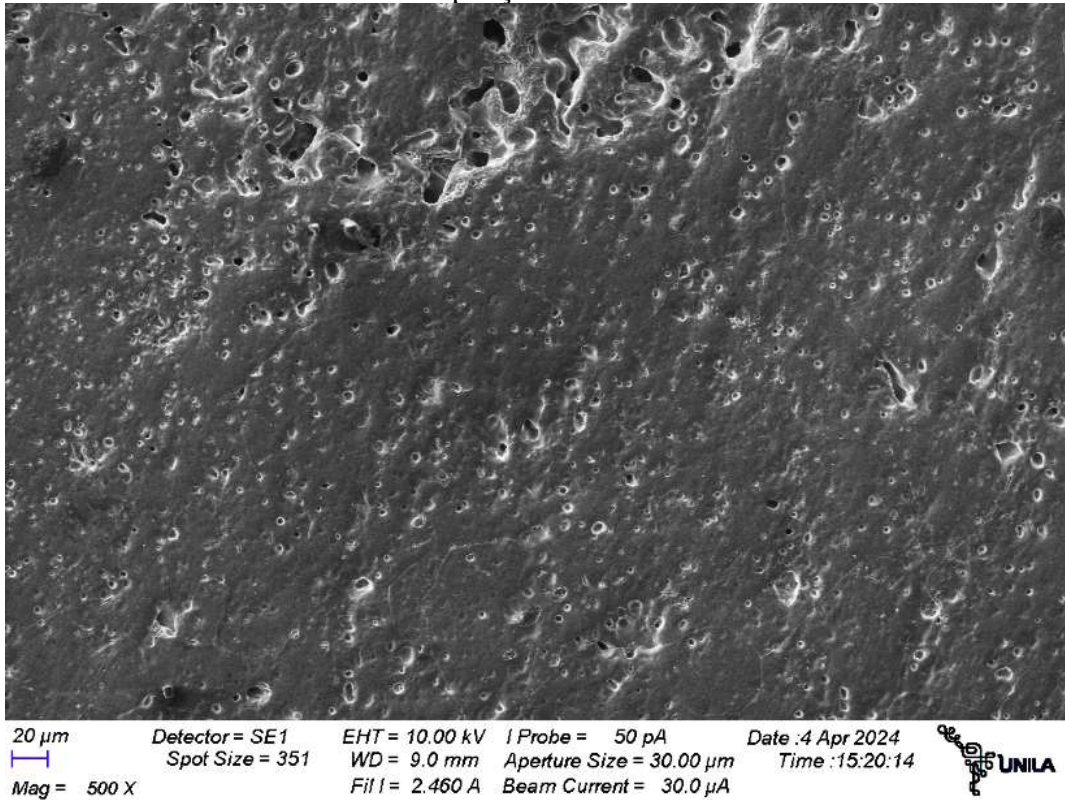
Fonte: Autor.

Imagem 20: *Bulk* cerâmico de CCTO com adição de 3% de Al^{3+} e sinterização à 1050°C com ampliação de 2,5 mil vezes.



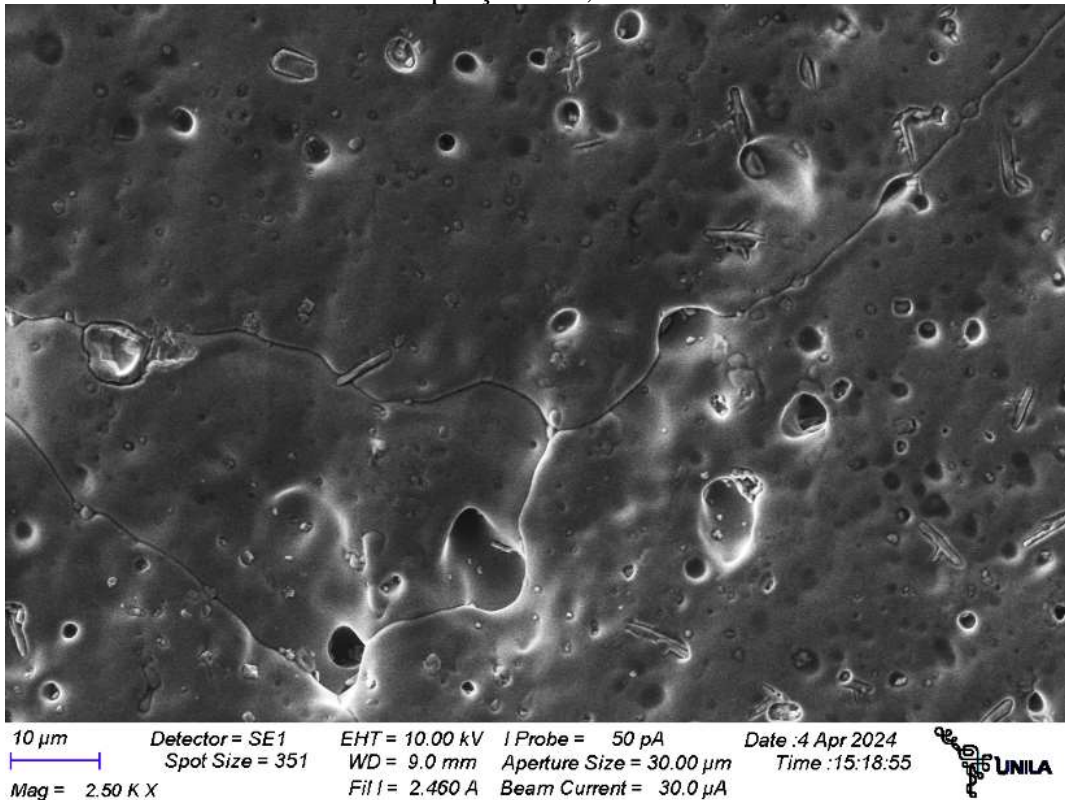
Fonte: Autor.

Imagem 21: *Bulk* cerâmico de CCTO com adição de 5% de Al^{3+} e sinterização à 1050°C com ampliação de 500 vezes.



Fonte: Autor.

Imagem 22: *Bulk* cerâmico de CCTO com adição de 5% de Al^{3+} e sinterização à 1050°C com ampliação de 2,5 mil vezes.



Fonte: Autor.

As imagens de MEV também revelam uma diminuição no tamanho dos grãos -ara as amostras com $x = 1\%$ e 3% , quando comparada com a amostra de 0% , o qual pode ser associado ao efeito de *pining*, devido a presença de fases secundárias que se alocam entre os interstícios de uma fase específica, inibindo o crescimento dela (KIM et al, 2007). Contudo, a amostra com 5% apresentou um tamanho maior que as demais, como está disposto a seguir. Os valores médios do tamanho dos grãos são apresentados no quadro 3.

Quadro 3: Tamanho médio dos grãos.

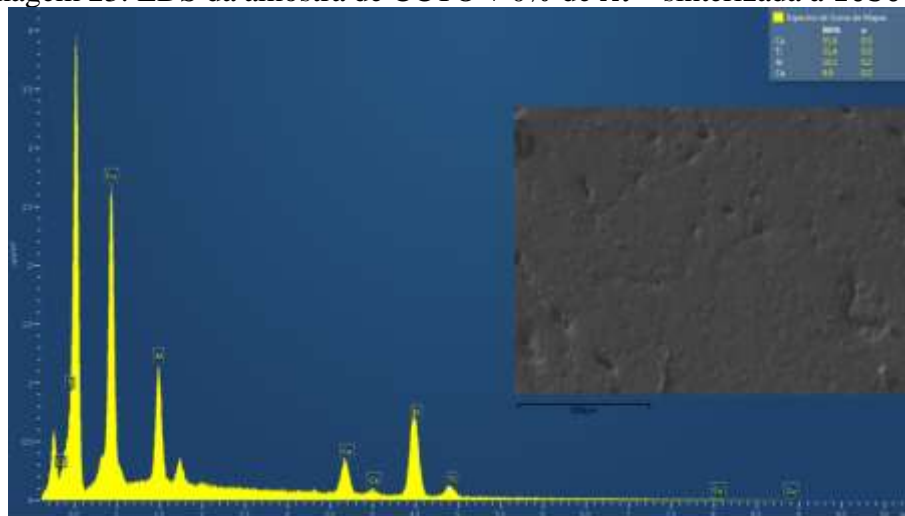
Amostra	Tamanho médio do grão
$CCTO + 0\% Al^{3+} - 1050\text{ }^{\circ}C$	$10,439\ \mu m$
$CCTO + 1\% Al^{3+} - 1050\text{ }^{\circ}C$	$9,409\ \mu m$
$CCTO + 3\% Al^{3+} - 1050\text{ }^{\circ}C$	$6,283\ \mu m$
$CCTO + 5\% Al^{3+} - 1050\text{ }^{\circ}C$	$12,714\ \mu m$

Fonte: Autor.

5.2.3. Espectroscopia por Energia Dispersiva

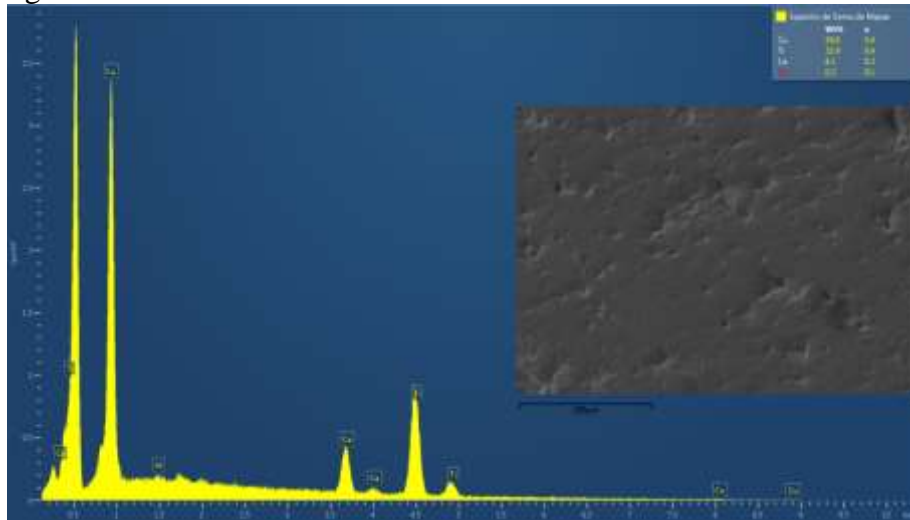
A análise por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) revelou variações na composição química das amostras de CCTO com diferentes teores de Al^{3+} e condições de sinterização, como sugerem as imagens a seguir. Além disso, em alguns casos, foi possível observar uma maior concentração de cobre nos contornos de grão, conforme indicado pelos mapas de EDS.

Imagem 23: EDS da amostra de CCTO + 0% de Al^{3+} sinterizada à $1050\text{ }^{\circ}C$.



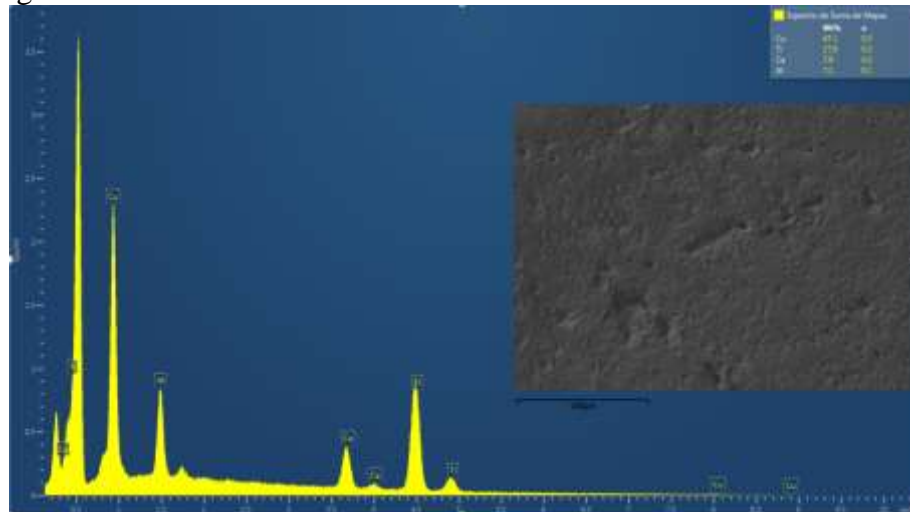
Fonte: Autor.

Imagem 24: EDS da amostra de CCTO + 1% de Al^{3+} sinterizada à 1050 °C.



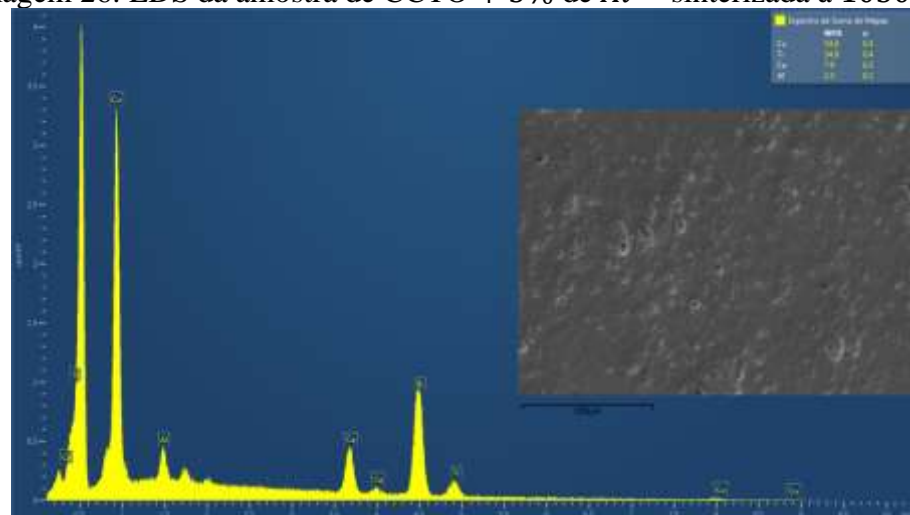
Fonte: Autor.

Imagem 25: EDS da amostra de CCTO + 3% de Al^{3+} sinterizada à 1050 °C.



Fonte: Autor.

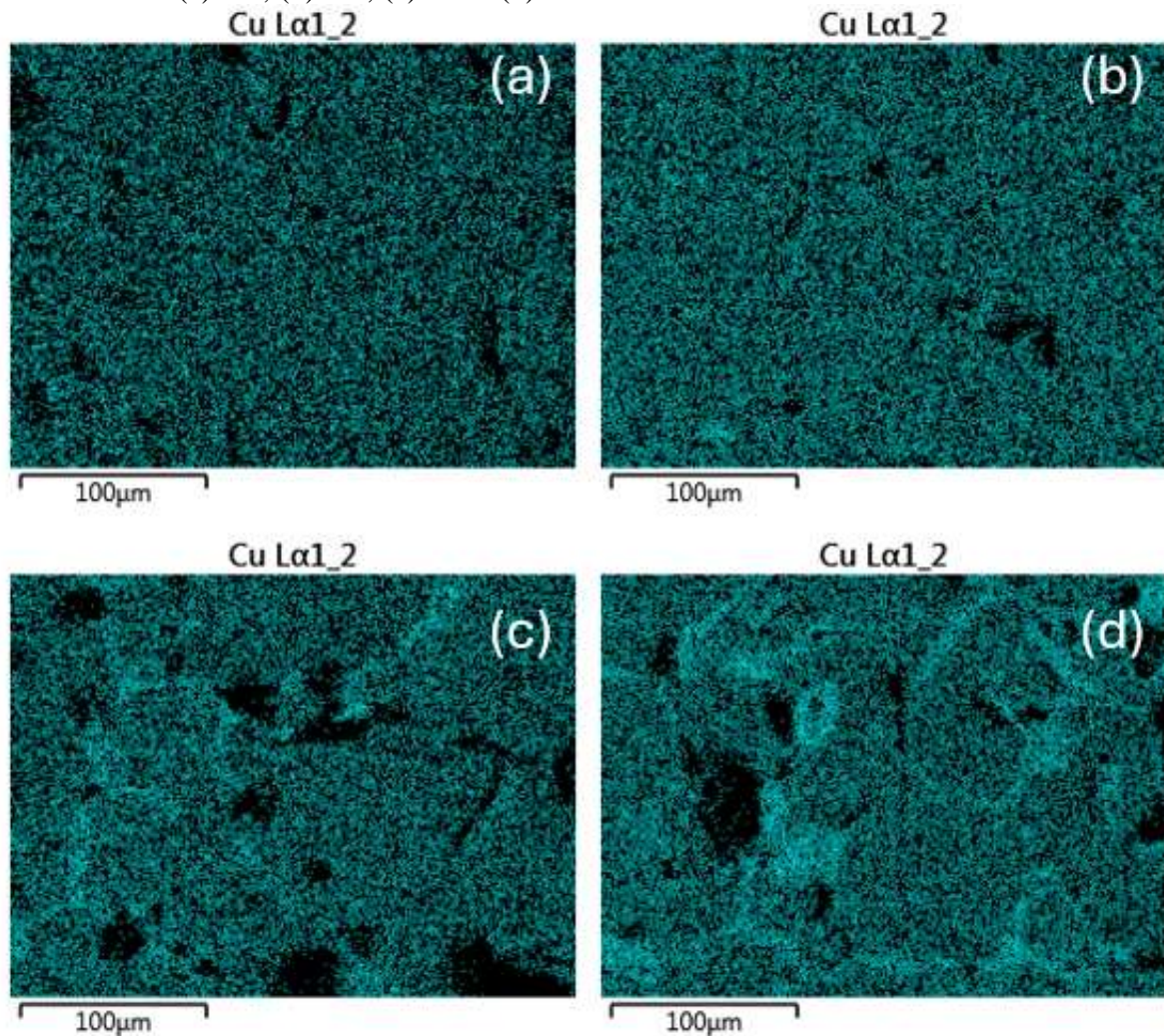
Imagem 26: EDS da amostra de CCTO + 5% de Al^{3+} sinterizada à 1050 °C.



Fonte: Autor.

Essa segregação de Cu^{2+} , normalmente é relatada na literatura quando se trata de $CaCu_3Ti_4O_{12}$, e de alguma forma está coerente com nossa proposição na análise de DRX, como retrata a imagem 27. No entanto, vale a pena mencionar que este resultado é qualitativo devido que não há certeza de existir uma calibração equipamento, e será necessário em trabalhos futuros verificar se estas hipóteses estão certas.

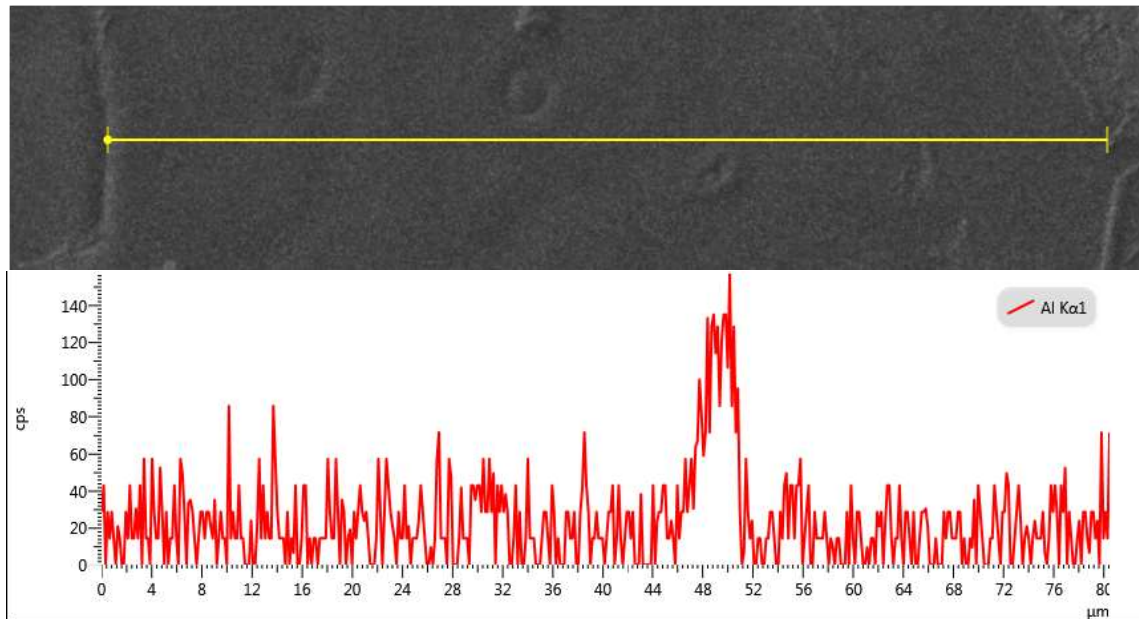
Imagem 27: Mapa comparativo da distribuição de cobre em amostra de CCTO com adição de (a) 0%, (b) 1%, (c) 3% e (d) 5% de Al^{3+} sinterizadas à 1050 °C.



Fonte: Autor.

Uma análise em linha revelou uma contagem relativamente maior de Al^{3+} em áreas que apresentavam pequenas estruturas sobre os grãos das amostras de 3% e 5%, possivelmente formações da fase de alumina estimada pelo refinamento Rietveld, como apresenta a imagem 28. Essas estruturas podem ser relacionadas a fases adicionais ou segregação localizada de elementos durante o processo de sinterização. Os resultados ressaltam a importância de investigar a distribuição dos elementos a nível microscópico para uma compreensão mais profunda das propriedades e comportamentos dos materiais cerâmicos.

Imagem 28: EDS em linha da distribuição de alumínio ao longo do grão de amostra de CCTO com adição de 5% de Al^{3+} sinterizada à 1050 °C.



Fonte: Autor.

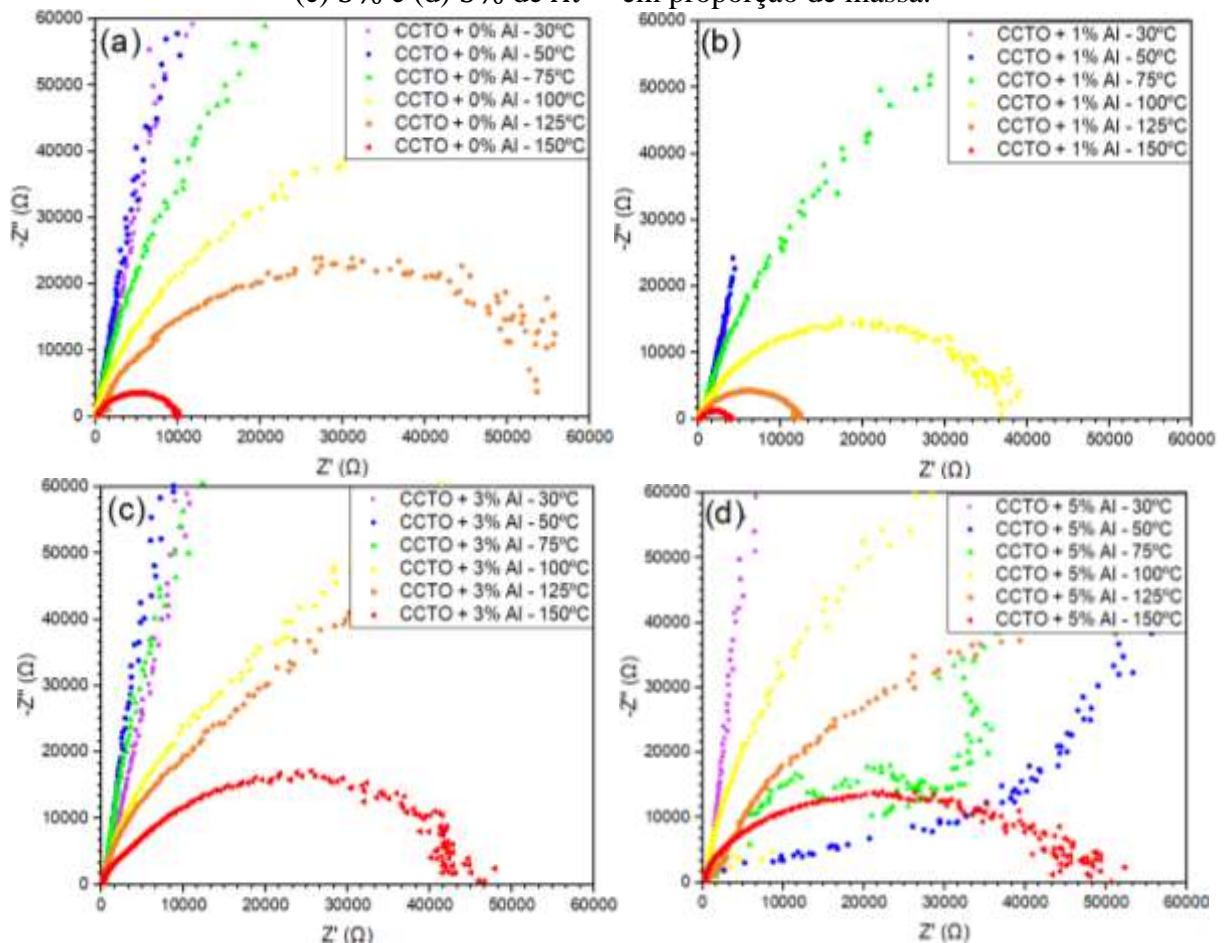
5.2.4. Análise de Impedância

Para a obtenção da resposta em frequência das pastilhas, a análise de impedância é realizada em diferentes temperaturas – 30, 50, 75, 100, 125 e 150 °C – para as amostras com adições de 0%, 1%, 3% e 5% de Al^{3+} em proporção de massa e temperatura de sinterização de 1050 °C.

Ao plotar os dados obtidos no gráfico de Nyquist, apresentados no gráfico 11, é possível notar com maior clareza a resposta resistiva e capacitiva das amostras, e como a adição de Al contribui para cada uma delas. Este resultado envolve a resistência e capacitância equivalentes correspondentes ao eletrodo, grão e contorno de grão. Além disso, devido a todas as amostras apresentarem altas resistências, realizou-se medidas com diferentes valores de temperatura.

Nas curvas de Nyquist, observa-se que a adição de alumínio altera os mecanismos de condução do sistema, embora sem uma regularidade aparente. O que se pode inferir é que a amostra com 1% de alumínio demonstrou ser a menos resistiva a baixa frequência o que está relacionado com a resistência do contorno de grão, o qual está conexo com a segregação de Cu^{2+} , e que pode ser observado pelo ponto em que o arco de impedância intercepta o eixo da resistência real, especialmente a uma temperatura de 100°C. Esta amostra é seguida pelo CCTO puro, e posteriormente pelas amostras com 3% e 5% de alumínio, respectivamente.

Gráfico 11: Curvas de Nyquist para amostras de CCTO com adição de (a) 0%, (b) 1%, (c) 3% e (d) 5% de Al^{3+} em proporção de massa.

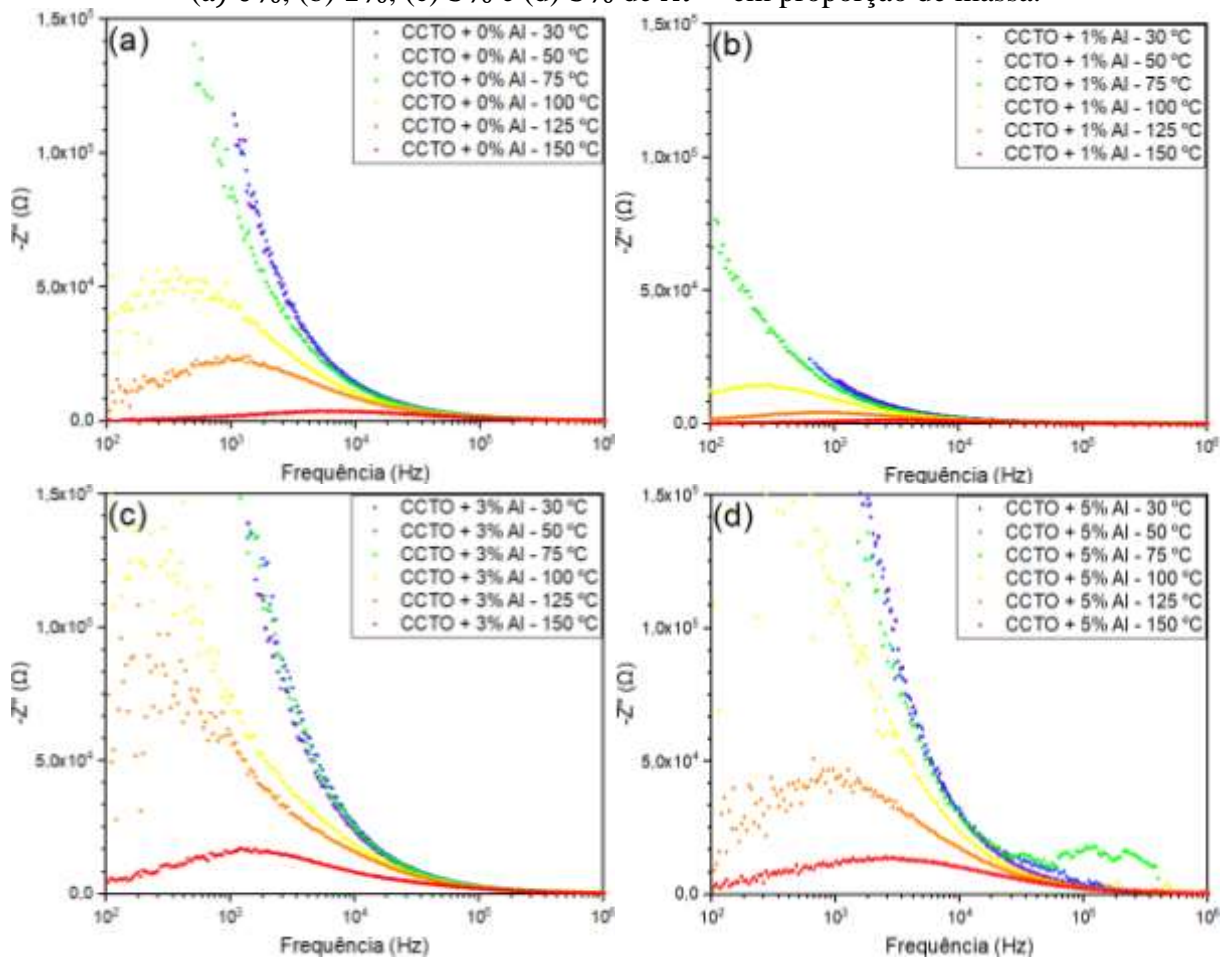


Fonte: Autor.

Além disso, nenhuma das amostras apresenta semicírculos concêntricos, o que sugere a contribuição de diferentes mecanismos de relaxação e, inclusive, a presença de distintas fases nos sistemas e heterogeneidade na microestrutura, como foi evidenciado com as técnicas anteriores. Em particular, a amostra com 5% de alumínio, nas temperaturas de $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $75\text{ }^{\circ}\text{C}$, parece exibir dois semicírculos, possivelmente associados às fases majoritárias da amostra: um correspondente ao CCTO e outro ao Al_2O_3 , que se unificam em temperaturas mais elevadas devido ao maior número de cargas ativas do sistema.

A partir do gráfico de Bode para impedância complexa (Gráfico 12), é possível identificar características importantes do sistema, como a frequência de corte e o comportamento capacitivo. Isto posto, para as amostras analisadas à temperatura de $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ foi possível de se observar que a amostra com teor de 1% de alumínio apresenta a menor resposta capacitiva dentre as demais. Somando-se a isto, as amostras com adição de 3% e 5% apresentam um aumento da impedância complexa em baixas frequências (100 Hz até 10 kHz) quando comparadas com a amostra pura de CCTO.

Gráfico 12: Resposta em frequência para impedância imaginária de CCTO com adição de (a) 0%, (b) 1%, (c) 3% e (d) 5% de Al^{3+} em proporção de massa.



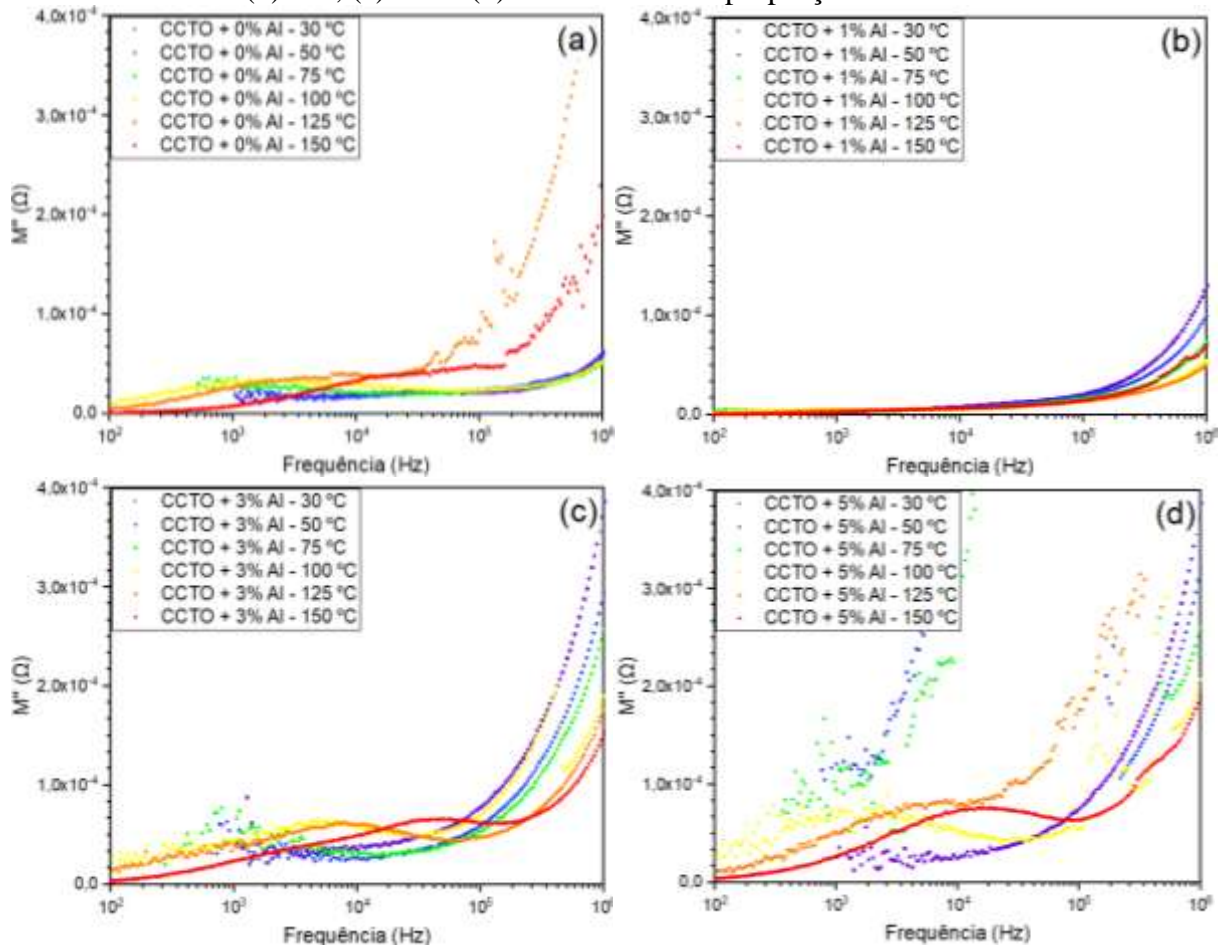
Fonte: Autor.

Os gráficos de Bode, que apresentam a impedância imaginária em função da frequência para as amostras de CCTO com diferentes teores de Al^{3+} e analisadas à diferentes temperaturas, revelam que a adição de íons Al^{3+} afeta de forma distinta as características dielétricas do material. Nota-se que a amostra com 1% de Al^{3+} exibe frequências de relaxação mais baixas (próximas a 10^2 Hz) em comparação com a amostra pura (próxima a 10^3 Hz) e as amostras com 3% e 5% de Al (próximas a 10^4 Hz). Isso sugere diferentes mecanismos de polarização por saltos (*hopping polarization*) atuando para cada faixa de frequência (KAO et al, 2004).

A amostra com 1% de Al^{3+} aparenta ter uma resposta de relaxação mais influenciada pelo contorno de grão, enquanto nas amostras com concentrações maiores de Al^{3+} , o mecanismo de relaxação é mais dependente do próprio grão. Adicionalmente, observa-se que a impedância imaginária é menor na amostra com 1% de Al^{3+} do que nas demais, indicando uma perda dielétrica reduzida quando adicionada essa proporção de Al^{3+} , o que pode estar associado a uma diminuição da corrente de fuga no material.

O anterior, é ratificado com os gráficos (Gráfico 13) apresentados correspondente ao módulo complexo da impedância, em que novamente observa-se a dependência com a frequência para cada uma das amostras. A amostra com $x = 1\%$ apresenta um comportamento mais tardio de aumento com a frequência, o que induz que seu caráter capacitivo não é tão eficiente como com as outras três amostras, que apresentam comportamentos diferentes em relação a frequência e temperatura.

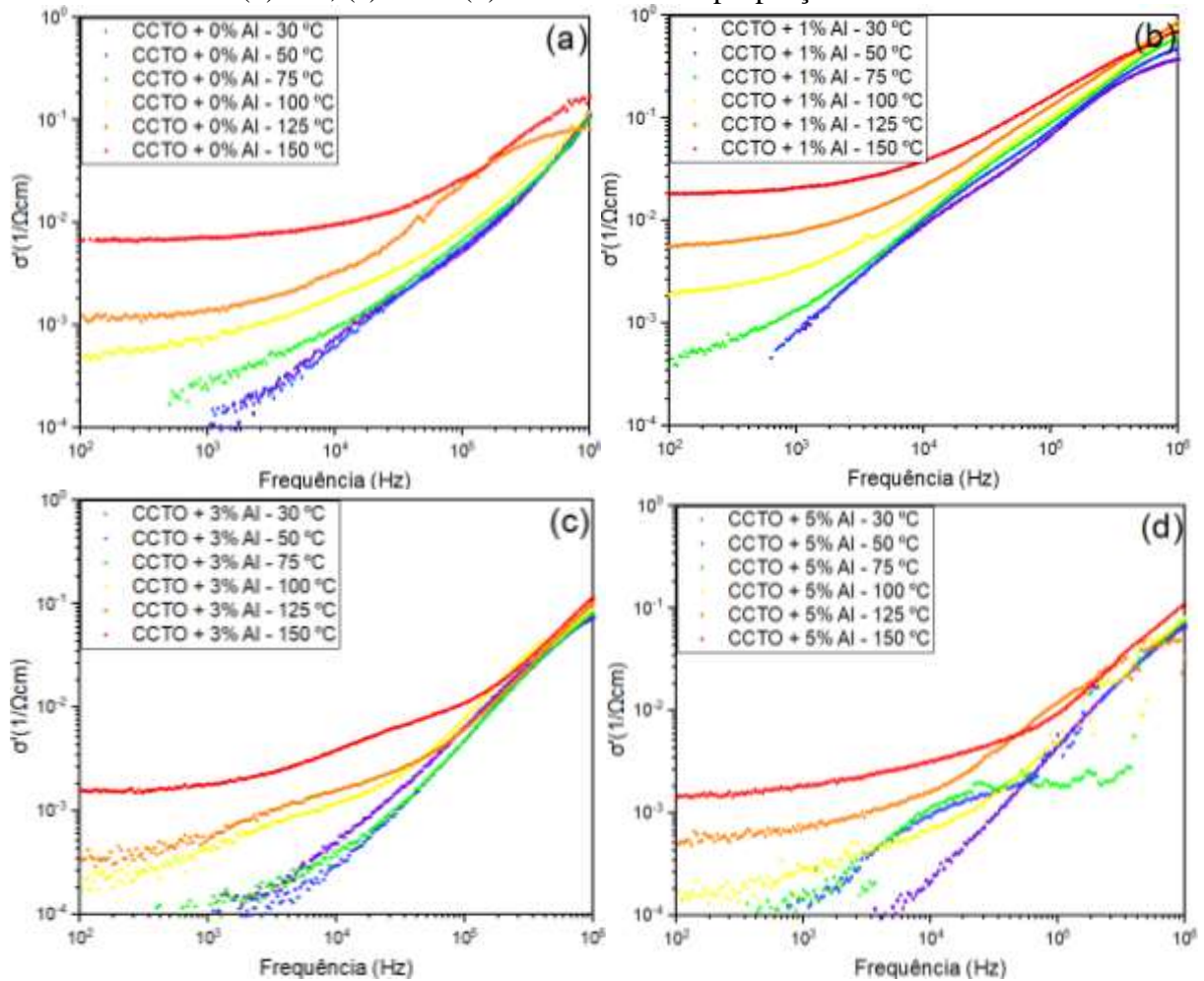
Gráfico 13: Módulo complexo em função da frequência de CCTO com adição de (a) 0%, (b) 1%, (c) 3% e (d) 5% de Al^{3+} em proporção de massa.



Fonte: Autor.

O gráfico 14 apresenta a resposta em frequência da condutividade do CCTO com Al^{3+} , indicando que a presença de regiões planas (platôs) nos gráficos sugere que existe uma condutividade DC que não varia significativamente com a frequência. Esta é a condutividade real do material sem os efeitos da resposta em frequência, a qual se vê aumentada com o aumento em frequência, bem como com o aumento da temperatura, devido ao aumento de portadores de carga.

Gráfico 14: Resposta em frequência da condutividade de CCTO com adição de (a) 0%, (b) 1%, (c) 3% e (d) 5% de Al^{3+} em proporção de massa.



Fonte: Autor.

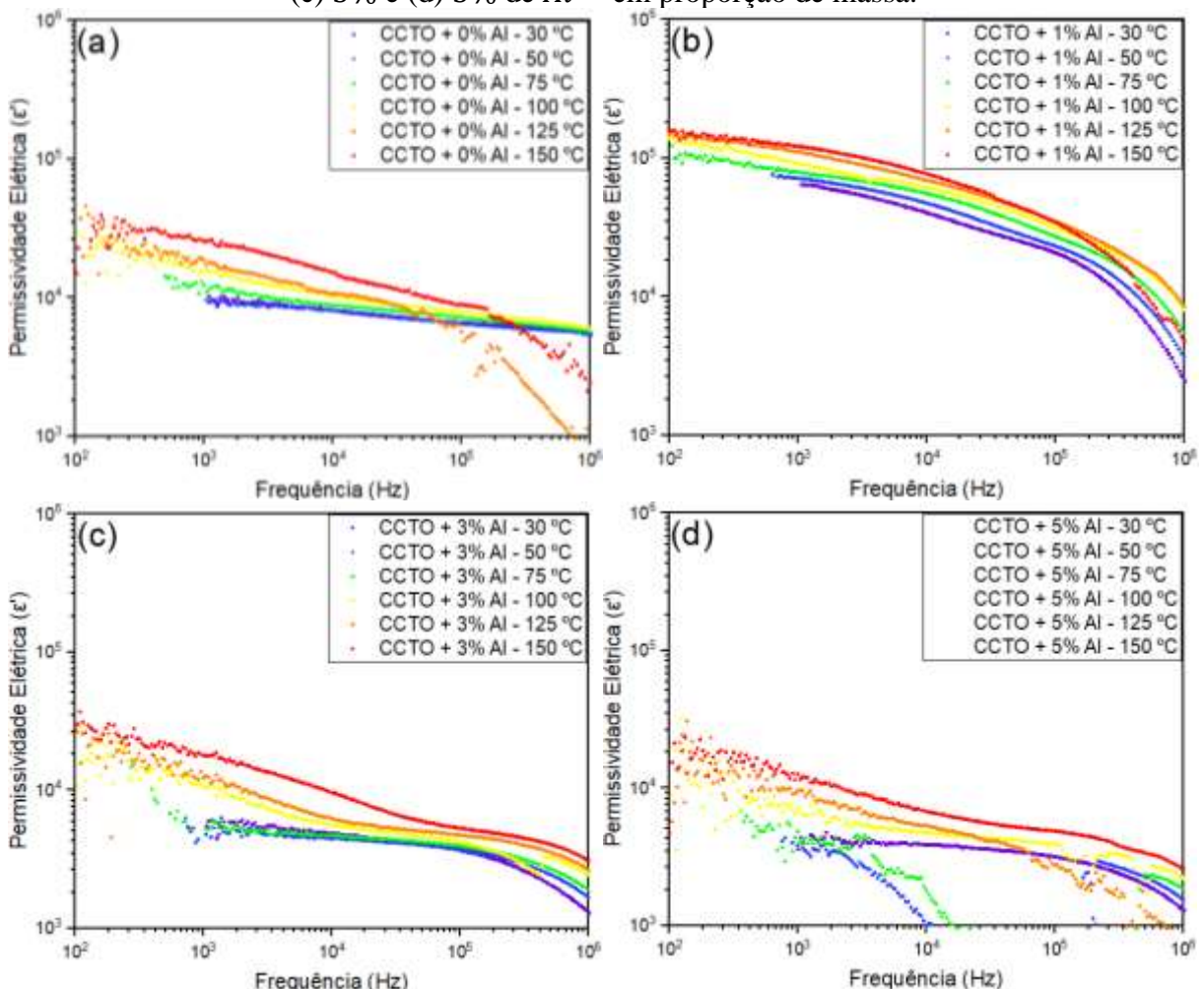
Isto posto, é possível obter uma visão detalhada dos processos elétricos no CCTO com diferentes teores Al^{3+} . As análises anteriores nos mostram que adição de Al^{3+} no sistema de CCTO produz diferentes mecanismos de polarização, sendo mais comum a polarização dipolar (PANDA et al, 2014) e de polarização por saltos (CHENG et al, 2017) sendo evidenciadas nos gráficos de impedância imaginária. Além disso vemos que as amostras apresentam tipo de relaxamento não-Debye, devido a presença de várias fases, e que é esclarecido quando são apresentados semicírculos não simétricos e achatamento, permitindo afirmar que há diferentes tipos de condução no sistema como já citado por outros autores (RIBEIRO, 2010).

Em materiais dielétricos, a permissividade dielétrica pode ser decomposta em duas componentes: a permissividade dielétrica real (ϵ') e a permissividade dielétrica imaginária (ϵ''). A permissividade dielétrica real está relacionada à capacidade do material de armazenar energia

elétrica, enquanto a permissividade dielétrica imaginária tem relação com as perdas dielétricas no material.

O gráfico 15 ilustra a permissividade elétrica das distintas amostras de CCTO com adição de alumínio medidas em função da frequência. Nota-se que as amostras com 1% de *Al* exibem valores extraordinariamente elevados de permissividade, na ordem de 10^5 , mantendo-se notavelmente estáveis mesmo diante de variações de temperatura. Por outro lado, as amostras com 0%, 3% e 5% de *Al* apresentam permissividades menores, embora ainda substanciais, da ordem de 10^4 .

Gráfico 15: Permissividade dielétrica à temperatura de CCTO com adição de (a) 0%, (b) 1%, (c) 3% e (d) 5% de Al^{3+} em proporção de massa.



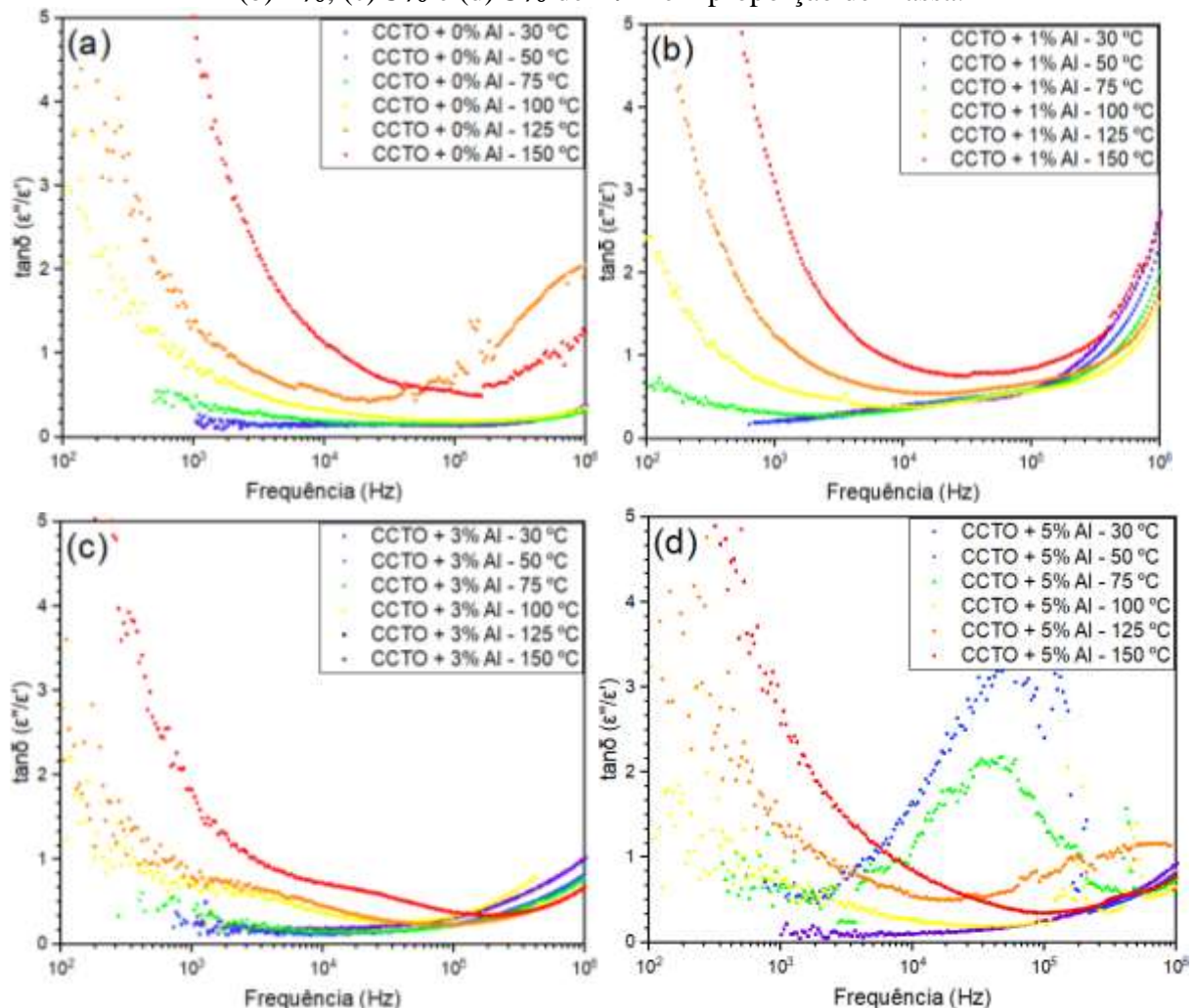
Fonte: Autor.

Essa elevada permissividade indica o potencial dos materiais para miniaturização de dispositivos eletrônicos, devido a maior capacidade de armazenamento de cargas. Observa-se também uma diminuição moderada da permissividade dielétrica com o aumento da frequência em todas as amostras, exceto na amostra pura (0% de *Al*) à temperatura ambiente.

Isso pode ser atribuído à ausência de relaxamento Debye, que é induzido pela incorporação de íons Al^{3+} ao sistema, sugerindo que diferentes mecanismos de polarização podem estar ativos nessas condições.

A perda dielétrica, apresentada no Gráfico 16, é quantificada a partir fator de dissipação ($\tan \delta$), é uma medida da dissipação de energia em um material dielétrico quando submetido a um potencial elétrico alternado. Ela está relacionada à eficiência com que o material é capaz de armazenar e liberar energia elétrica em resposta a um campo elétrico variável em frequência.

Gráfico 16: Perda dielétrica em função da frequência de CCTO com adição de (a) 0%, (b) 1%, (c) 3% e (d) 5% de Al^{3+} em proporção de massa.



Fonte: Autor.

A perda dielétrica é expressa pela tangente do ângulo de defasagem entre a componente real (resistiva) e a componente imaginária (reativa) da impedância do material. Em outras palavras, $\tan \delta$ é a relação entre a potência dissipada (perda de energia) e a potência total fornecida ao material. Materiais com alta perda dielétrica dissipam mais energia na forma de

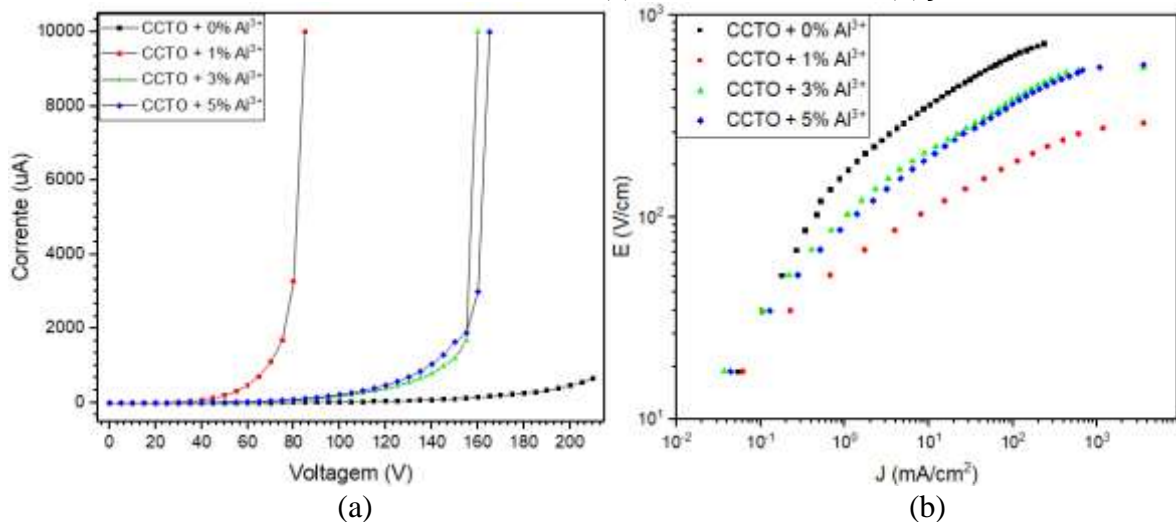
calor quando submetidos a um campo elétrico alternado, enquanto materiais com baixa perda dielétrica são mais eficientes na conservação da energia elétrica.

O gráfico anterior mais uma vez comprova o que fora discutido anteriormente em relação a impedância das amostras, mostrando que todas as amostras apresentaram baixa perda dielétrica, a qual foi aumentando com o aumento da temperatura e a frequência, o qual é esperado devido ao fato da temperatura e a frequência favorecem o número de portadores de carga.

5.2.5. Análise de Resposta Varistora

No gráfico 17 são apresentadas as curvas de J vs. E das amostras de CCTO com 0%, 1%, 3% e 5% de Al^{3+} . Neste pode ser observado que todas as amostras apresentaram resposta varistora, inclusive o CCTO que por limitações da fonte não permitiu atingir a região de corte. Cada curva mostra um ponto distinto onde a corrente começa a aumentar rapidamente, conhecida como região *II* ou de condução. A amostra com 1% de Al^{3+} atinge essa região em uma tensão mais baixa em comparação com as outras, o que pode indicar uma tensão de limiar menor ou uma maior sensibilidade varistora.

Gráfico 17: Análise varistora: em (a) curva V vs. I e em (b) J vs. E .



Fonte: Autor.

Além disso, a amostra com 1% de Al^{3+} apresentou um coeficiente de não linearidade α maior que as outras amostras, aproximadamente de 3,8 o qual ainda é baixo quando comparado com varistores de ZnO ou SnO₂ (DHAVALA, et al, 2023), mais próximo aos valores de coeficiente de não-linearidade já relatados para o CCTO (BOONLAKHORN et

al, 2023). Já as amostras $x = 0\%$, e 3% e 5% também apresentaram resposta varistora, porém ainda menor que a amostra $x = 1\%$, com campos elétricos de ruptura maiores como apresentado no quadro 4.

Quadro 4: Dados obtidos em análises elétricas para amostras de CCTO à 30 °C e frequência de 1 kHz.

Amostra	E_r (Vcm^{-1})	I_f (μA)	α	ϵ'	$\tan \delta$
CCTO + 0%	165,94	1,22	3,00	8119,32	0,16
CCTO + 1%	40,74	0,37	3,80	40440,23	0,40
CCTO + 3%	100,06	0,91	3,05	4915,35	0,18
CCTO + 5%	90,47	0,88	3,02	3852,55	0,10

Fonte. Autor.

A diferenças no comportamento varistor entre as amostras com e sem a adição de Al^{3+} podem estar relacionadas com a formação de barreiras de Schottky ou interfaces intergranulares modificadas pela presença do Al^{3+} , que afeta as propriedades de condução de corrente, e que está relacionado com a discussão da espectroscopia de impedância.

Além disso, é fundamental considerar como o ordenamento dos planos cristalinos pode afetar as propriedades elétricas das pastilhas (especialmente nas amostras de 0% e 1%). A presença de orientações preferenciais nos cristais pode afetar a mobilidade dos portadores de carga, exercendo uma influência direta nas propriedades elétricas das pastilhas, além de características anisotrópicas, que demandariam estudos mais aprofundados.

6. CONCLUSÕES

As amostras de $CaCu_3Ti_4O_{12}$ com adição de Al^{3+} em diferentes proporções foram preparadas pelo processo de reação em estado sólido e foram sinterizadas em forma *bulk* para análises elétricas. Os resultados obtidos fornecem informações sobre a influência do dopante na estrutura, morfologia e propriedades elétricas desses materiais, fornecendo o direcionamento de futuras análises.

A análise por difratometria de raios X, aliada à técnica de refinamento Rietveld, revelou que a adição de Al^{3+} afeta a estrutura cristalina das cerâmicas. Observou-se variações nos padrões de difração relacionadas aos diferentes teores de Al^{3+} , sugerindo variações nas

fases presentes e nos parâmetros de rede. Notavelmente, a amostra que apresenta teor de 1% de Al não apresentou formação de Al_2O_3 , um dos reagentes de partida.

A microscopia eletrônica de varredura revelou variações na morfologia das partículas dos pós cerâmicos, e nos grãos das pastilhas cerâmicas (que diminuem até $x = 3\%$), em função do teor de Al^{3+} . Essas mudanças morfológicas podem influenciar as propriedades elétricas, baseando-se nos modelos IBLC e NBLC, uma vez que a redução do tamanho do grão afeta sua capacidade de armazenamento de carga.

A análise da resposta dielétrica das cerâmicas mostrou uma clara influência das diferentes dopagens de Al^{3+} nas propriedades dielétricas. A amostra com $x = 1\%$ apresenta valores elevados de permissividade dielétrica (10^5) quando comparada com as demais (10^4), além de menor caráter capacitivo. Estes resultados ressaltam a necessidade de estudos mais detalhados das propriedades adquiridas para sistemas cerâmicos à base de CCTO com adições próximas aos valores de 1% em proporção de massa.

Por outro lado, a partir das curvas J vs E , foi possível avaliar a propriedade varistora das pastilhas cerâmicas. Verificou-se uma variação na resistência elétrica em função do teor de Al^{3+} ; Em especial, a redução da corrente de fuga da amostra com $x = 1\%$ para 0,37 e a conservação de uma alta permissividade demonstra o potencial desses materiais para aplicações em dispositivos varistores.

Em suma, os resultados obtidos destacam a importância do dopante Al^{3+} na modulação das propriedades das cerâmicas à base de $CaCu_3Ti_4O_{12}$. A compreensão dessas alterações estruturais e elétricas é fundamental para o desenvolvimento de novos materiais com aplicações em eletrônica, dispositivos de alta performance e outras áreas tecnológicas.

7. TRABALHOS FUTUROS

Seguem as propostas para trabalhos futuros:

Síntese e Caracterização de Amostras com Teores Próximos a 1%: Uma próxima etapa pode envolver a síntese e caracterização de amostras com teores de Al^{3+} próximos a 1% em proporção de massa, para uma comparação mais detalhada das influências da fase de $CuAl_2O_4$, sem a presença de Al_2O_3 no sistema. Isso pode ajudar a elucidar os efeitos específicos nas propriedades das cerâmicas.

Modelagem dos Sistemas: Realizar análises computacionais, como simulações de primeiros princípios ou modelagem molecular, para investigar mais profundamente os efeitos

do Al^{3+} na estrutura e nas propriedades das cerâmicas. Isso pode fornecer insights adicionais sobre as interações atômicas e os mecanismos subjacentes às mudanças observadas experimentalmente.

Proposição de Circuitos Equivalentes para Análises de Impedância: Propor circuitos equivalentes para descrever o comportamento elétrico das cerâmicas dopadas com Al^{3+} durante as análises de impedância. Isso permitiria uma interpretação mais precisa dos dados experimentais e uma melhor compreensão da influência das fases nos processos elétricos que ocorrem dentro do material.

Estudos das Respostas Fotoluminescentes: Realizar estudos das respostas fotoluminescentes das cerâmicas dopadas com Al^{3+} , explorando as emissões de luz induzidas por excitação por luz ou outras fontes de energia. Esses estudos podem fornecer informações sobre a estrutura eletrônica e os defeitos presentes nos materiais.

Estudos da Resposta Sensora: Investigar a resposta sensora das cerâmicas dopadas com Al^{3+} , explorando seu potencial para aplicações em sensores de gases, umidade, temperatura ou outras variáveis ambientais. Isso envolveria testes de desempenho em diferentes condições e a otimização das propriedades sensoras do material.

Estudos da Resposta Supercapacitiva/Pseudocapacitiva: Estudar a resposta supercapacitiva e/ou pseudocapacitiva das cerâmicas dopadas com Al^{3+} , explorando sua capacidade de armazenamento e liberação de energia. Esses estudos envolveriam a caracterização das propriedades eletroquímicas das cerâmicas em diferentes condições de operação, visando otimizar sua eficiência e estabilidade ao longo do ciclo de carga e descarga.

Essas propostas de trabalhos futuros podem ampliar o entendimento sobre as cerâmicas à base de $CaCu_3Ti_4O_{12}$ dopadas com Al^{3+} e abrir novas perspectivas para sua aplicação em diversas áreas tecnológicas.

8. REFERÊNCIAS

- ALMEIDA-DIDRY, S., et al. Control of grain boundary in alumina doped CCTO showing colossal permittivity by core-shell approach. **Journal of the European Ceramics Society**, v.38, 2018, p. 3182-3187.
- BENDER, B. a. & PAN, M. J. The effect of processing on the giant dielectric properties of $CaCu_3Ti_4O_{12}$. **Materials Science and Engineering: B**, v. 117, 2005, p. 339–347.
- BOONLAKHORN, J. & THONGBAI, P. Mg-doped $CaCu_3Ti_4O_{12}$ nanocrystalline powders prepared by a modified sol – gel method: Preparation, characterization, and their giant dielectric response. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 51, 2015, 06FJ06.
- BOONLAKHORN, J. et al. Effects of Charge Compensation on Colossal Permittivity and Electrical Properties of Grain Boundary of $CaCu_3Ti_4O_{12}$ Ceramics Substituted by Al^{3+} and Ta^{5+}/Nb^{5+} . **Molecules**, v.26, 2021, 3294.
- BOONLAKHORN, J. et al. Improving dielectric properties of (Zn^{2+} , Al^{3+}) Co-doped $CaCu_3Ti_4O_{12}$ perovskite ceramics by enhancing the grain boundary response. **Ceramics International**, v. 49, 2023, p. 23099 – 23109.
- BOYLESTAD, R. L. **Introdução à Análise de Circuitos**. 12ª edição. São Paulo: Pearson, 2012.
- BRANDENBURG, R. et al. Plasma-Based Pollutant Degradation in Gas Streams: Status, Examples and Outlook. **Contributions to Plasma Physics**, v. 54, 2014, p. 202–214.
- BUENO, P. R. et al. A polaronic stacking fault defect model for $CaCu_3Ti_4O_{12}$ material: an approach for the origin of the huge dielectric constant and semiconducting coexistent features. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 177, 2004, p. 1-10.
- CALLISTER, J. W. D & RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia de materiais: Uma Introdução**. 9ª edição. Rio de Janeiro: Gen LTC, 2016.
- CHENG, Y. et al. Dielectric polarization in electromagnetic wave absorption: Review and perspective. **Journal of Alloys and Compounds**. V. 3, 2004, p. 774-778.
- CHUNG, S. Y. et al. Stron nonlinear current-voltage behaviour in perovskite-derivative calcium copper titanate. **Nature materials**, v. 3, 2004, p. 774-778.
- CLARKE, D. R. Varistor Ceramics. **Journal American Ceramics Society**, v.82, 1999, p. 485-502.
- COLINGE, J. P. and COLINGE, C. A. **Physics of semiconductor devices**. 2002nd, edition, New York: Springer-Science, 2005.

- DHAVALA, L. et al. Superior dielectric and varistor properties of ZnO or SnO_2 diffused calcium copper titanate ceramics. **Journal of Applied Physics**, v. 133, 2023, 094103.
- DEY, A. Semiconductor metal oxide gas sensors: A review. **Materials Science and Engineering: B**, v. 229, 2018, p. 206-217.
- FANG, Z., et al. Experimental study on discharge characteristics and ozone generation of dielectric barrier discharge in a cylinder-cylinder reactor and a wire-cylinder reactor. **Journal of Electrostatics**, v. 66, 2008, p. 421–426.
- FELIX, A. A., et al. Multi-functional properties of $CaCu_3Ti_4O_{12}$ thin films. **Journal of Applied Physics**, v. 112, 2012, 054512.
- GEORGE, J., et al. The Limited Predictive Power of the Pauling Rules. **Angewandte Chemie: International Edition**, v. 59, 2020, p. 7569-7575.
- GOGOTSI, Y. and PENNER, R. M. Energy Storage in Nanomaterials – Capacitive, Pseudocapacitive, or Battery-like? **ACS Nano**, v. 12, 2018, p. 2081-2083.
- GRIFFITHS, D. J. **Eletrodinâmica**. 3ª edição. São Paulo: Pearson Addison Wesley, 2011.
- HUANG, Y. et al. Giant dielectric permittivity and non-linear electrical behavior in $CaCu_3Ti_4O_{12}$ varistors from the molten-salt synthesized powder. **Ceramics International**, v. 39, 2013, pag. 6063–6068.
- JESUS, L. M et al. Electrical microstructure Evolution of $CaCu_3Ti_4O_{12}$ (CCTO) ceramics: From resistive and core shell-like to semiconducting grains. **Ceramics International**, v. 49, 2023, p. 25594-25601.
- JIA, R., et al. Colossal breakdown electric field and dielectric response of Al -doped $CaCu_3Ti_4O_{12}$ ceramics. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, v. 185, 2014, p.79–85.
- KADHIM, I. H., et al. Hydrogen Gas Sensor Based on Nanocrystalline SnO_2 Thin Film Grown on Bare Si Substrates. **Nano-Micro Letters**, v. 8, 2015, p. 20-28.
- KAO, K. C. **Dielectric Phenomena in Solids: With Emphasis on Physical Concepts of Electronic Processes**. San Diego: Elsevier Academic Press, 2004.
- KIM, K. M. et al. Microstructural evolution and dielectric properties of SiO_2 – doped $CaCu_3Ti_4O_{12}$ ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v.27, 2007, p. 3991-3995.
- KIM, H. J. et al. Microbial safety and quality attributes of milk following treatment with atmospheric pressure encapsulated dielectric barrier discharge plasma. **Food Control**, v. 47, 2015, p. 451–456.

- KIM, I. D., et al. Microsphere templating as means of enhancing surface activity and gas sensitivity of $CaCu_3Ti_4O_{12}$ thin films. **Nano Letters**, v. 6, 2006, p. 193–198.
- KINGERY, W. D. et al. **INTRODUCTION TO CERAMICS**. 2nd edition. Toronto: John Wiley & Sons, Inc, 1976.
- KITTEL, C. **Introdução à Física do Estado Sólido**. 8ª edição. Rio de Janeiro: Gen LTC, 2013.
- KOTB, H. M., et al. Structural and dielectric behavior of Al-substituted $CaCu_3Ti_4O_{12}$ ceramics with giant dielectric constant by spark plasma sintering. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 30, 2019, p. 18259-18267.
- LEE, J. and KOH, J. Grain size effects on the dielectric properties of $CaCu_3Ti_4O_{12}$ ceramics for supercapacitor applications. **Ceramics International**, v. 41, 2015, p. 10442-10447.
- LI, T., et al. The effect of Ca-rich on the electric properties of $Ca_{1-x}Cu_{3-x}Ti_4O_{12}$ polycrystalline system. **Materials Science and Engineering: B**, v. 176, 2011, p. 171–176.
- LIU, L. et al. Dielectric and non-Ohmic properties of $CaCu_3Ti_4O_{12}$ ceramics modified with NiO , SnO_2 , SiO_2 , and Al_2O_3 additives. **Journal of Materials Science**, v. 47, 2012, p. 2294–2299.
- MOURA, F. et al. Intense photoluminescence emission at room temperature in calcium copper titanate powders. **Ceramics International**, v. 39, 2013, p. 3499–3506.
- MU, C. et al. An effective method to decrease dielectric loss of $CaCu_3Ti_4O_{12}$ ceramics. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 471, 2009, p. 137–141.
- OLIVEIRA, L. H. et al. Structural refinement and photoluminescence properties of irregular cube-like $(Ca_{1-x}Cu_x)TiO_3$ microcrystals synthesized by the microwave-hydrothermal method. **Materials Chemistry and Physics**, v. 136, 2012, p. 130-139.
- PADMINI, M. et al. Symmetric supercapacitor performances of $CaCu_3Ti_4O_{12}$ decorated polyaniline nanocomposite. **Electrochimica Acta**, v. 292, 2018, p. 558-567.
- PAISLEY, E. A., et al. Barrier layer mechanism engineering in calcium copper titanate thin film capacitors through microstructure control. **Journal of Applied Physics**, v. 104, 2008, 114110.
- PAL, K. et al. Citrate combustion synthesized Al-doped $CaCu_3Ti_4O_{12}$ quadruple perovskite: synthesis, characterization and multifunctional properties. **Royal Society of Chemistry**, v. 22, 2020, 3499.
- PANDA, D.; TSENG, T.-Y. Perovskite Oxides as Resistive Switching Memories: A review. **Ferroelectrics**, v.471, 2014, p. 23-64.
- PARRA, R. et al. Sol-gel synthesis of mesoporous $CaCu_3Ti_4O_{12}$ thin films and their gas sensing response. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 183, 2010, p. 1209–1214.

- PHROMVIYO, N. et al. Significantly improved non-ohmic and giant dielectric response in $CaCu_3Ti_4O_{12}$ ceramics incorporating Portland cement. **Materials Research Express**, v. 7, 2020, 066301.
- PONCE, M. A., et al. Impedance spectroscopy analysis of SnO_2 thick-films gas sensors. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 19, 2008, p. 1169-1175.
- PONCE, M. A. et al. Electrical behavior analysis of n-type $CaCu_3Ti_4O_{12}$ thick films exposed to different atmospheres. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 35, 2015, p. 153–161.
- RAMIREZ, M. A., et al. Degradation Analysis of the SnO_2 and ZnO – Based Varistors Using Electrostatic Force Microscopy. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 96, 2013, p. 1801-1809.
- REITZ, J. R. et al. **Fundamentos da Teoria Eletromagnética**. 3ª edição. Rio de Janeiro: Editora Campus LTDA, 1982.
- RIBEIRO, W. C. **Estudo da correlação entre propriedades não-ômicas, processos de relaxação dielétrica e microestrutura de cerâmicas policristalinas do tipo $(Ca_{\frac{1}{4}}Cu_{\frac{3}{4}})TiO_3$** . Dissertação (Mestrado), Instituto de Química. Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2010.
- RIETVELD, H. M. A profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures. **Journal of Applied Crystallography**, v. 2, 1969, p. 65-71.
- ROSE, R. M. et al. **Structure and Properties of Materials. Vol. 4: Electronic Properties**. New York: John Wiley & Sons Inc., 1966.
- SAVU, R. **Síntese de nanofios de óxidos semicondutores para aplicação em dispositivos ópticos e eletrônicos**. 2009, 288 f. Tese de doutorado. Universidade Estadual Paulista, Faculdade de ciências de Bauru, 2009.
- SCHIPANI, F., et al. Study of the oxygen vacancies changes in SnO_2 polycrystalline thick films using impedance and photoemission spectroscopies. **Journal of Applied Physics**, v. 116, 2014, 194502.
- SEEGER, K. **Semiconductor Physics: An Introduction**. 9th edition, New York: Springer, 2004.
- SEQUINEL, T. et al. Red shift and higher photoluminescence emission of CCTO thin films undergoing pressure treatment. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 583, 2014, p. 488–491.
- SHACKELFORD, J. F. **Ciência dos Materiais**. 8ª edição. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2008.

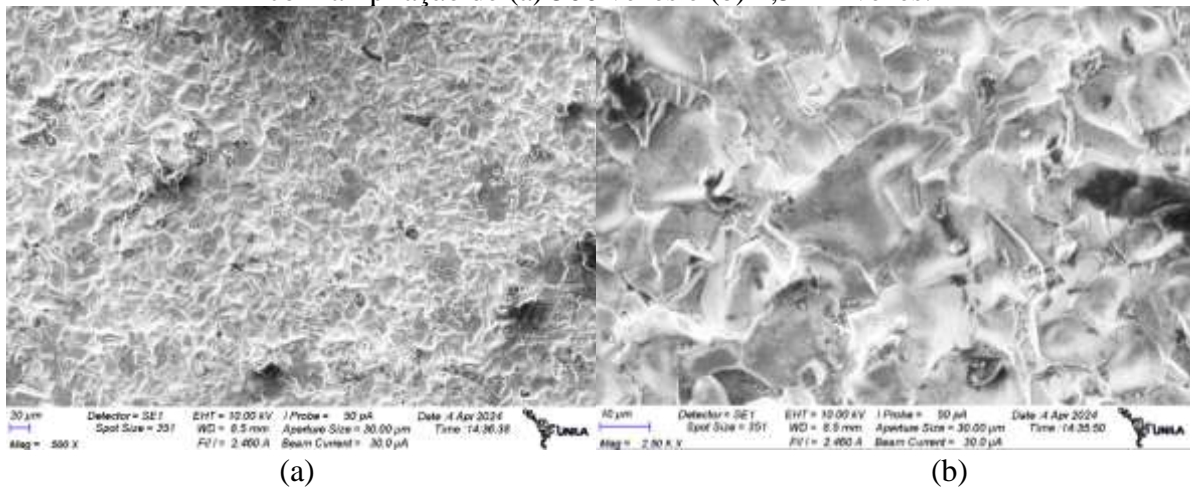
- SHIBATA, T. & NISHIYAMA, H. Acetic Acid Decomposition in a Coaxial Dielectric Barrier Discharge Tube with Mist Flow. **Plasma Chemistry and Plasma Processing**, v. 34, 2014, p. 1331–1343.
- SINCLAIR, D. C. et al. $CaCu_3Ti_4O_{12}$: One-step internal barrier layer capacitor. **Applied Physics Letters**, v. 80, 2002, p. 2153–2155.
- SINGH, D. P., et al. Dielectric and leakage current properties of sol-gel derived calcium copper titanate (CCTO) thin films and CCTO/ ZrO_2 multilayers. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, v. 157, 2009, p. 58–65.
- SINGH, L., et al. Progress in the growth of $CaCu_3Ti_4O_{12}$ and related functional dielectric perovskites. **Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials**, v. 60, 2014, p. 15–62.
- SUÁREZ, J. A. C. **Análise da resposta dielétrica e varistora de compostas cerâmicos multifásicos à base de $Ca_2Cu_2Ti_{4-x}Sn_xO_{12}$ ($0, 0 \leq x \leq 4, 0$)**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais). Faculdade de Ciências do Campus de Bauru. Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Guaratinguetá, 2019.
- SUÁREZ, J. A. C. **Estudo dos sistemas cerâmicos multifuncionais $CaCu_{3-x}Sr_xTi_4O_{12}$ ($x = 0, 00; 0, 15; 0, 30$ e $3, 00$) na forma de pós, bulks e filmes finos**. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais). Faculdade de Ciências do Campus de Bauru. Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2015.
- SUBRAMANIAN, M. A. et al. High Dielectric Constant in $ACu_3Ti_4O_{12}$ and $ACu_3Ti_3FeO_{12}$ Phases. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 151, 2000, p. 323–325.
- SUN, L. et al. Microstructure and enhanced dielectric response in Mg doped $CaCu_3Ti_4O_{12}$ ceramics. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 663, 2016, p. 345–350.
- SZE, S. M. & NG, K. K. **Physics of Semiconductor Devices**. 3rd edition. Hoboken: John Wiley & Sons Inc., 2007.
- THOMAS P. Dielectric properties of poly(vinylidene fluoride)/ $CaCu_3Ti_4O_{12}$ nanocrystal composite thick films. **Express Polymer Letters**, v. 4, 2010, p. 632–643.
- WANG, J., et al. Preparation and Dielectric Properties of $CaCu_3Ti_4O_{12}$ Ceramics with Different Additives. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 23, 2014, p. 3133–3140.
- WANG, M., et al. Oleic acid assisted synthesis of $CaCu_3Ti_4O_{12}$ powders and ceramics by sol-gel process. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 25, 2014, p. 3947–3952.

- WU, L. et al. Defect Structure of the High-Dielectric-Constant Perovskite $CaCu_3Ti_4O_{12}$. **Physical Review B**, v. 71, 2005, 14118.
- XU, C. et al. Enhanced electrical properties of $CaCu_3Ti_4O_{12}$ ceramics by spark plasma sintering: Role of *Zn* and *Al* co-doping. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 792, 2019, p. 1079-1087.
- YADAV, A. A. et al. Electrochemical supercapacitive performance of Hematite $\alpha - Fe_2O_3$ thin films prepared by spray pyrolysis from non-aqueous medium. **Thin Solid Films**, v. 616, 2016, p. 351-358.
- YANCHEVSKII, O. Z., et al. Microstructure, chemical composition, and dielectric response of $CaCu_3Ti_4O_{12}$ ceramics doped with *F*, *Al* and *Mg* ions. **Heliyon**, v. 9, 2023, e18523.
- ZHANG, J. et al. Mechanism of the effect of *Al* and *Sr* substitution on the electrical resistance in $CaCu_3Ti_4O_{12}$ ceramics. **Physica B: Condensed Matter**, v. 674, 2024, 415577.
- ZHANG, Y. et al. Dielectric properties of Al_2O_3 modified $CaCu_3Ti_4O_{12}$ ceramics. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 30, 2019, p. 13869-12876.
- ZHAO, Y. et al. Effect of dispersant on $CaCu_3Ti_4O_{12}$ powders synthesized by oxalate co-precipitation method. **Materials Letters**, v. 91, 2013, p. 187–190.

Apêndice A – MEV e EDS de amostras sinterizadas à 1100 °C.

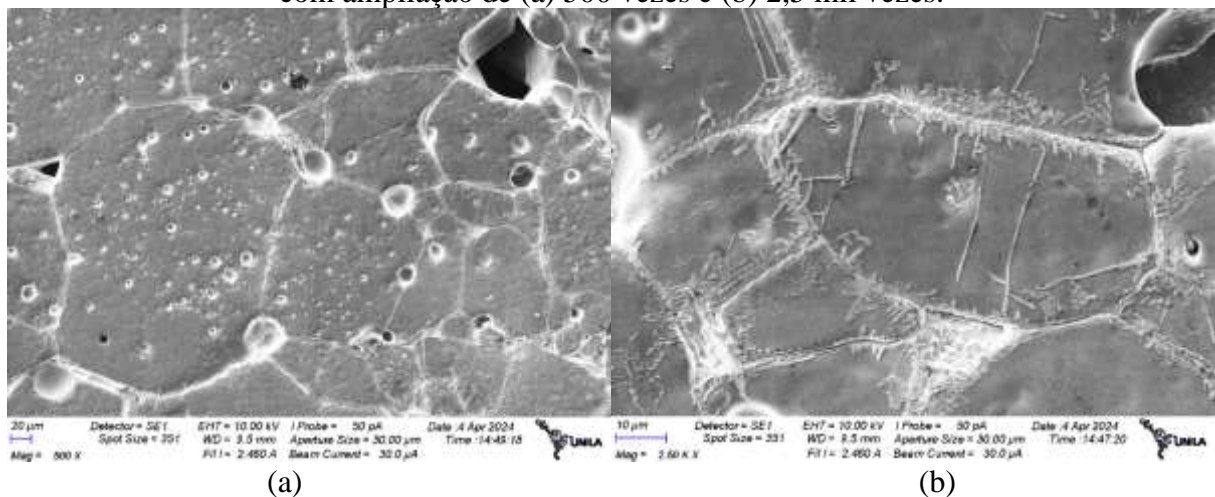
As análises de MEV e EDS evidenciam a presença de sinterização líquida nas amostras sinterizadas a 1100°C, o que contribuiu para a alteração morfológica dos grãos (em especial para a amostra sem adição de alumínio). O aumento da intensidade de cobre para as amostras sinterizadas à 1100 °C é um indicativo da fusão da amostra durante o processo.

Imagem A1: *Bulk* cerâmico de CCTO com adição de 0% de Al^{3+} e sinterização à 1100°C com ampliação de (a) 500 vezes e (b) 2,5 mil vezes.



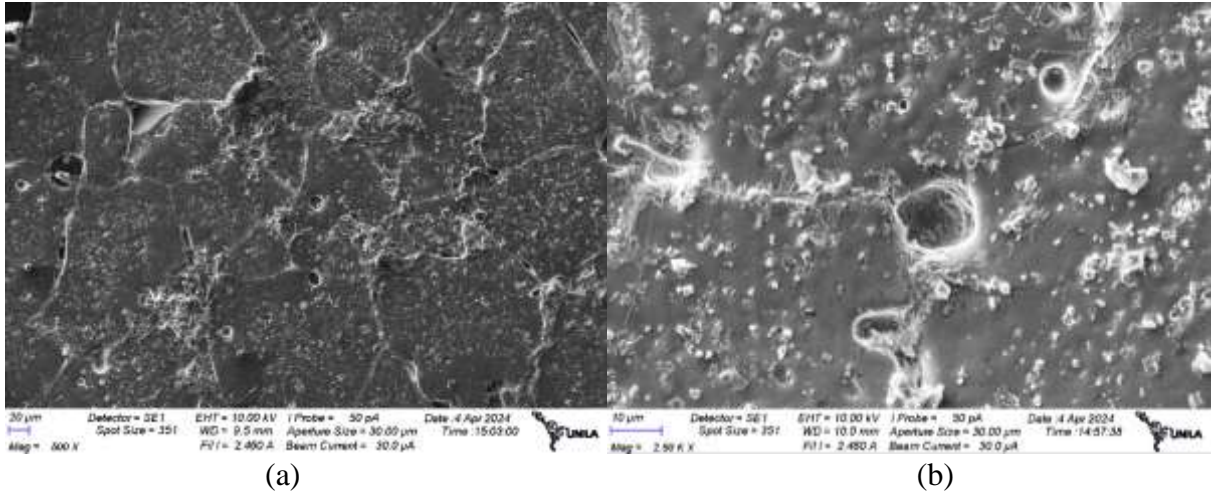
Fonte: Autor.

Imagem A2: *Bulk* cerâmico de CCTO com adição de 1% de Al^{3+} e sinterização à 1100°C com ampliação de (a) 500 vezes e (b) 2,5 mil vezes.



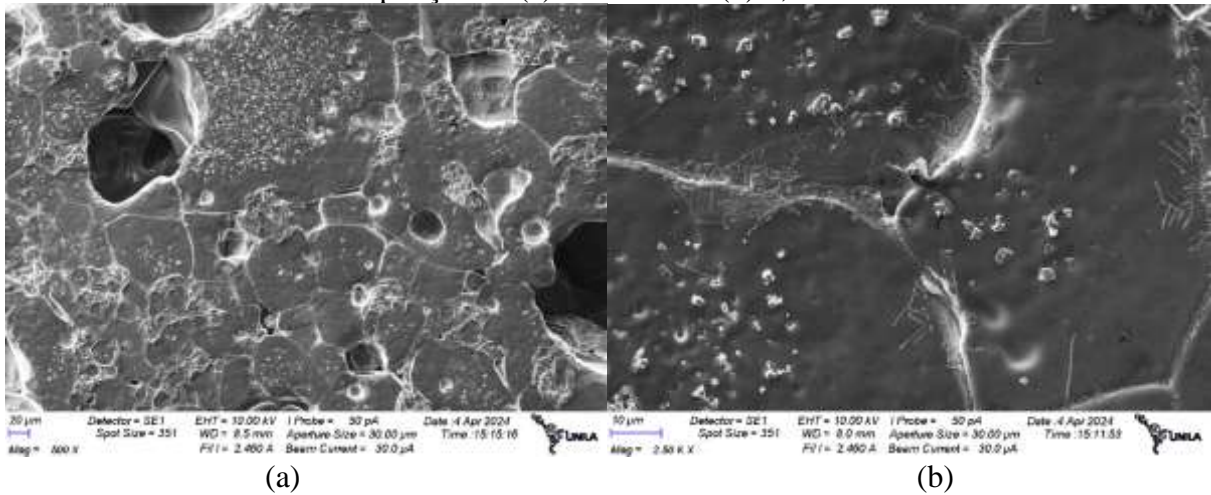
Fonte: Autor.

Imagem A3: *Bulk* cerâmico de CCTO com adição de 3% de Al^{3+} e sinterização à 1100°C com ampliação de (a) 500 vezes e (b) 2,5 mil vezes.



Fonte: Autor.

Imagem A4: *Bulk* cerâmico de CCTO com adição de 5% de Al^{3+} e sinterização à $1100^{\circ}C$ com ampliação de (a) 500 vezes e (b) 2,5 mil vezes.



Fonte: Autor.

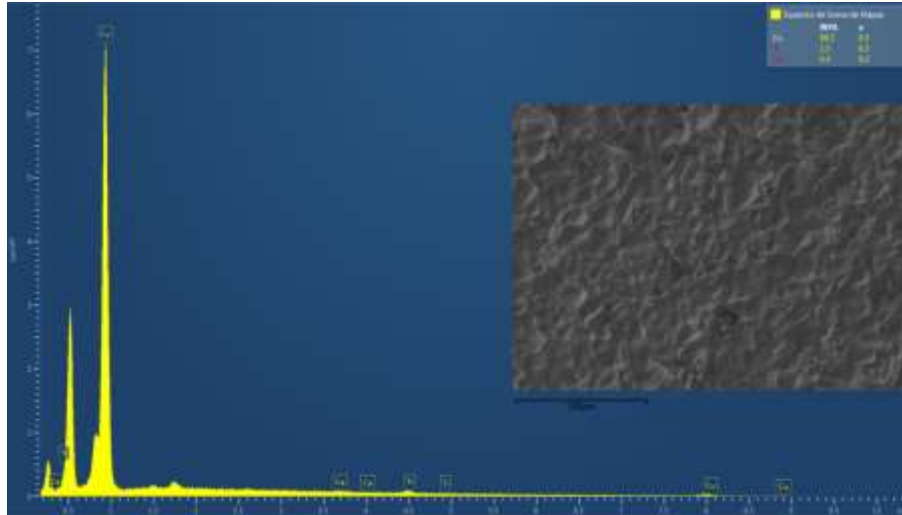
As imagens de MEV revelam um aumento no tamanho médio dos grãos à medida que o teor de Al^{3+} foi incrementado no sistema cerâmico, com exceção da amostra CCTO + 3% sinterizada a $1050^{\circ}C$. Os valores médios do tamanho dos grãos foram os seguintes:

Quadro A1: Tamanho médio dos grãos.

Amostra	Tamanho médio do grão
$CCTO + 0\% Al^{3+} - 1100^{\circ}C$	$9,224 \mu m$
$CCTO + 1\% Al^{3+} - 1100^{\circ}C$	$10,761 \mu m$
$CCTO + 3\% Al^{3+} - 1100^{\circ}C$	$11,468 \mu m$
$CCTO + 5\% Al^{3+} - 1100^{\circ}C$	$14,512 \mu m$

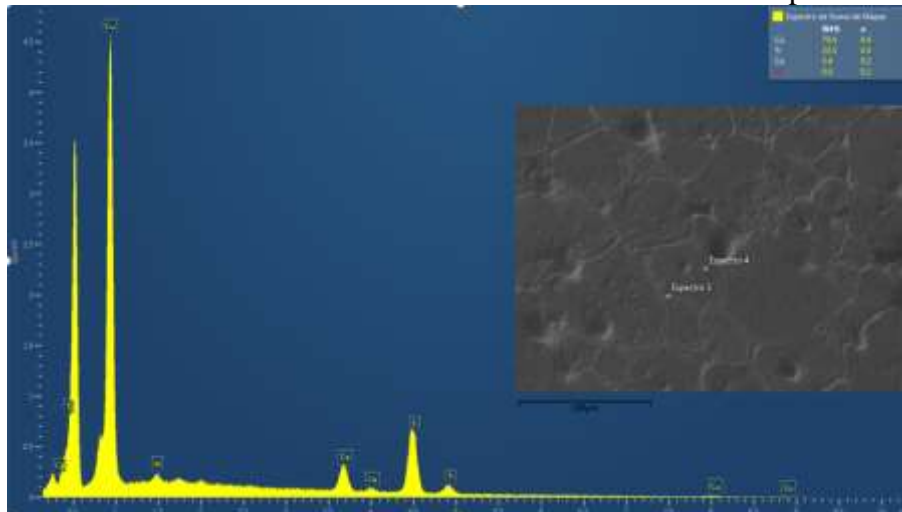
Fonte: Autor.

Imagem A5: EDS da amostra de CCTO + 0% de Al^{3+} sinterizada à temperatura de $1100^{\circ}C$.



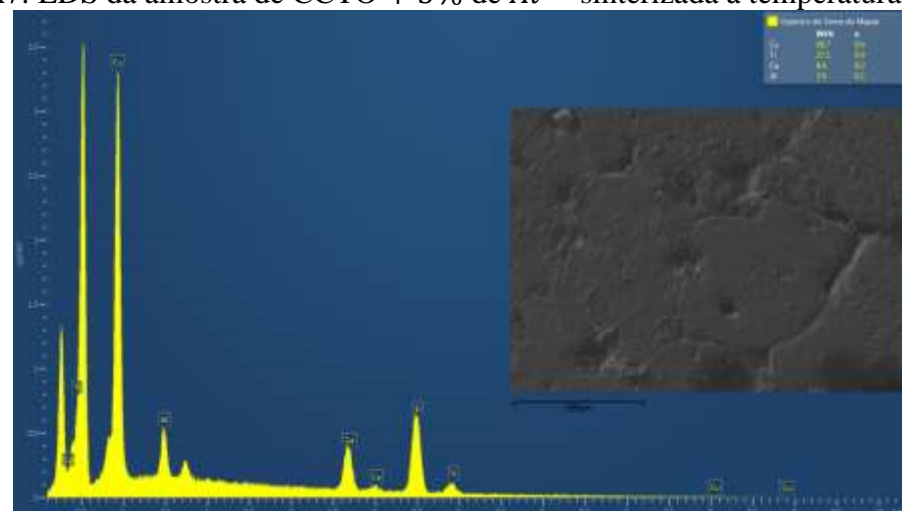
Fonte: Autor.

Imagem A6: EDS da amostra de CCTO + 1% de Al^{3+} sinterizada à temperatura de 1100 °C.



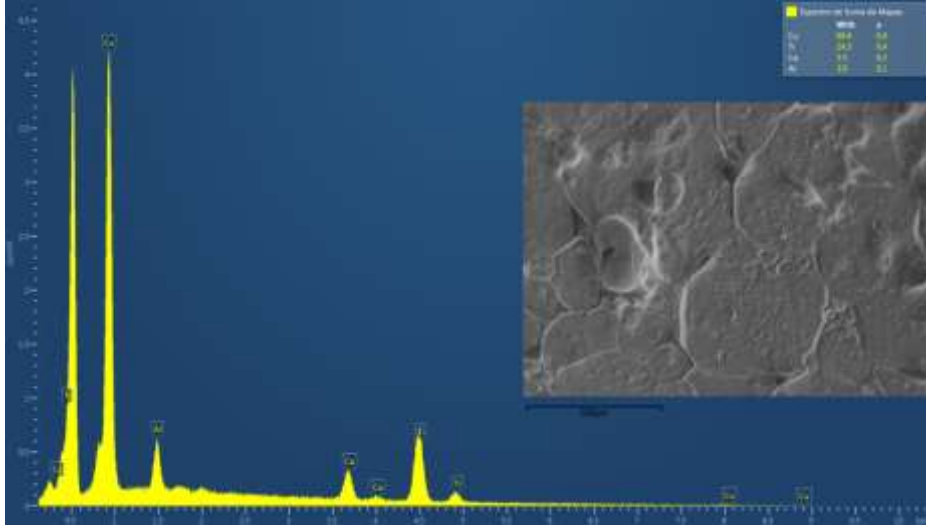
Fonte: Autor.

Imagem A7: EDS da amostra de CCTO + 3% de Al^{3+} sinterizada à temperatura à 1100 °C.



Fonte: Autor.

Imagem A8: EDS da amostra de CCTO + 5% de Al^{3+} sinterizada à temperatura de 1100 °C



Fonte: Autor.