

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

LUCAS LION KOZLINSKEI

PROCESSAMENTO DE VARISTORES DE BAIXA TENSÃO À BASE DE CCTO

PONTA GROSSA  
2020

LUCAS LION KOZLINSKEI

PROCESSAMENTO DE VARISTORES DE BAIXA TENSÃO À BASE DE CCTO

Dissertação apresentada para obtenção do título de Mestre em Química no Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Sandra R. Masetto Antunes  
Coorientador: Dr. Edson Cezar Grzebielucka

PONTA GROSSA  
2020

K88 Kozlinskei, Lucas Lion  
Processamento de varistores de baixa tensão à base de CCTO / Lucas Lion  
Kozlinskei. Ponta Grossa, 2020.  
100 f.

Dissertação (Mestrado em Química - Área de Concentração: Química),  
Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientadora: Profa. Dra. Sandra Regina Masetto Antunes.  
Coorientador: Prof. Dr. Edson Cezar Grzebielucka.

1. Processamento. 2. Propriedades elétricas. 3. Calcinação. 4. Proteção de  
circuito. I. Antunes, Sandra Regina Masetto. II. Grzebielucka, Edson Cezar. III.  
Universidade Estadual de Ponta Grossa. Química. IV.T.

CDD: 540

**TERMO DE APROVAÇÃO**

**LUCAS LION KOZLINSKEI**

**“PROCESSAMENTO DE VARISTORES DE BAIXA TENSÃO A  
BASE DE CCTO”**

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora.

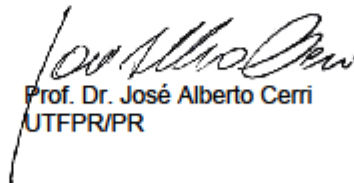
Orientadora:



Profa. Dra. Sandra Regina Masetto Antunes  
UEPG/PR



Prof. Dr. Eder Carlos Ferreira de Souza  
UEPG/PR



Prof. Dr. José Alberto Cerri  
UTFPR/PR

**Ponta Grossa, 02 de abril de 2020**



Dedico minha dissertação de mestrado aos meus queridos avós, que tiveram poucas ou nenhuma oportunidade de estudo, e sonhavam em ver seu neto sendo “doutor”.

## AGRADECIMENTOS

Essa dissertação de mestrado só foi escrita porque me tornei químico há 2 anos, façanha que só obtive êxito por concluir os estudos básicos em Porto Amazonas, minha terra natal, algo que só consegui porque fui bem orientado desde quando nasci. Logo, a lista de pessoas as quais eu sou grato não cabe em uma dissertação. Acredito cegamente que cada alma vivente que um dia sorriu para mim ou comigo me fez dar um passo adiante. No mais, farei um asterisco especial para os últimos dois anos. Primeiro, aos meus pais, que sempre serão um asterisco especial na minha frágil vida, ao Edson, que aceitou o desafio de me coorientar, mesmo sabendo que eu não possuía conhecimento prévio na área, e fez isso com maestria, às minhas eternas orientadoras de profissão, Prof.<sup>a</sup> Sandra e Prof.<sup>a</sup> Maria Elena, e também ao Prof. Eder pelas constantes orientações durante a execução do projeto. Agradeço também, é claro, a todas as pessoas que se fizeram presentes, e com quais fortaleci ou criei novos laços de amizade, além dos já citados acima, e por ordem alfabética para não causar ciúmes, Adolar, que possivelmente está dormindo nesse momento, Adrielle, Ana, André, Carlos, Daniel, DG , Eliane, Emanuel, Emerson, Fernanda, Geo, Gláucia, Gustavo, Letycia, Lucas, Milena, Renato, Saci e Samuel. Tive a sorte de passar a maioria dos meus dias rodeado por almas que exalam bondade e, caso isso tenha dedo de Deus, agradeço à Ele também.

“O que eu faço é uma gota no oceano. Mas sem ela, o oceano será menor”  
- Madre Tereza de Calcutá

## RESUMO

O  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (CCTO) é óxido complexo de estrutura tipo perovskita que tem sido amplamente estudado devido suas propriedades dielétricas e não-ôhmicas. A morfologia e composição de grãos e contornos de grão são fatores muito importantes para aprimorar estas propriedades elétricas. Neste trabalho, cerâmicas à base de CCTO foram processadas por reação em estado sólido em diferentes condições de calcinação (700 °C, 800 °C, 900 °C e 1000 °C, por 4 h) e sinterização (1050 °C e 1100 °C por 2 h e 6 h) buscando otimização nas propriedades capacitivas-varistoras. Os materiais obtidos foram caracterizados por difratometria de raios X (DRX), distribuição granulométrica do pó, microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e medidas elétricas. Os resultados de DRX mostraram formação da fase CCTO em todos os pós calcinados. Entretanto, amostras calcinadas entre 700 °C e 900 °C apresentaram fases secundárias ( $\text{TiO}_2$  e  $\text{CuO}$ ). Essas amostras apresentaram distribuição granulométrica bimodal, enquanto a amostra calcinada a 1000 °C apresentou distribuição monomodal. Esse efeito influenciou na sinterização das pastilhas, aumentando a porcentagem de densificação relativa, atingindo 92,6% na calcinada a 900°C e sinterizada a 1100 °C por 6 h (C9116) e 90,6% calcinada a 800 °C e sinterizadas nas mesmas condições (C8116). Os melhores resultados de medida elétrica foram obtidos para a amostra C9116, constante dielétrica de  $1,9 \times 10^4$  e coeficiente de não-linearidade de 7,3. O tempo de processamento, somando calcinação e sinterização, foi consideravelmente menor que o encontrado na literatura por esse método de síntese.

Palavras-chave: Processamento, Propriedades Elétricas, Calcinação, Proteção de circuito.

## ABSTRACT

$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (CCTO) is a complex oxide of perovskite-like structure that has been widely studied due to its dielectric and non-ohmic properties. The morphology and composition of grains and grains boundary are crucial factors for the improvement of these properties. In this work, CCTO-based ceramics were processed through solid state reaction in different calcination (700 °C, 800 °C, 900 °C and 1000 °C, for 4 h) and sintering (1050 °C and 1100 °C for 2 h and 6 h) conditions, aiming to optimize varistor-capacitor properties. The materials obtained were characterized using X-ray diffraction (XRD), powder granulometric distribution, scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS) and electrical measurements. The XRD results showed formation of CCTO phase in all calcined powders. However, samples calcined at 700 °C, 800 °C and 900 °C also presented secondary phases ( $\text{TiO}_2$  and  $\text{CuO}$ ). The granulometric distribution of these samples was bimodal while samples calcined at 1000 °C showed monomodal distribution. This effect influenced the pellet sintering, increasing the relative densification percentage, reaching 92,6 % for 900 °C and sintered at 1100 °C for 6 h and 90,6 % for 800 °C sintered under the same conditions. The best results of electrical measurement obtained were  $\epsilon'$   $1.9 \times 10^4$  and  $\alpha$  7.37 for samples calcined at 900 °C, sintered at 1100 °C for 6 h. The total processing time was shorter than that found in the literature by this synthesis method.

Keywords: Material Processing, Electrical Properties, Calcination effect, Circuit protection.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - (a) Varistores de ZnO utilizados em circuitos eletrônicos de baixa tensão e (b) varistores usados em linhas industriais.....	17
Figura 2 - Diagrama esquemático de dois cristais separados por uma fina camada desordenada contendo impurezas e defeitos, acarretando diferente nível de Fermi ( $E_{Fn}$ ) em relação aos grãos adjacentes ( $E_F$ ), gerando estados energéticos entre $E_C$ e $E_V$ .....	19
Figura 3 - Esquema do processo de transferência dos elétrons dos cristalitos para o contorno de grão para equalizar $E_F$ , resultando em camada de carga negativa no contorno para compensar doadores positivos, o que gera uma barreira de potencial de altura $\phi_B$ e espessura $\omega$ , com densidade de aprisionadores de carga $n_t$ .....	20
Figura 4 - Curva característica de um varistor, evidenciando a região de pré-ruptura ou ôhmica (I), não-ôhmica (II) e de pós ruptura (III). ....	21
Figura 5 - Mudanças microestruturais durante as etapas de (A) compactação do pó, (B) coalescência e (C) formação de poro residual, e (D) imagem de microestrutura real (direita). ....	24
Figura 6 - Principais mecanismos de transferência de massa em um processo de sinterização, onde apenas os mecanismos 4, 5 e 6 levam a densificação.....	26
Figura 7 - Representação esquemática do efeito da distribuição de tamanho de partícula na microestrutura da cerâmica sinterizada. ....	27
Figura 8 - Curva não-ôhmica de um varistor comercial à base de ZnO.....	29
Figura 9 - Estrutura do CCTO, evidenciando octaedros de $TiO_6$ distorcidos. ....	31
Figura 10 - Mecanismo de sinterização via estado sólido para densidades menores que 80% e mecanismo de maturação de Ostwald em densidades superiores a 80% da teórica, quando há formação de fase líquida que promove a dissolução de grãos de CCTO menores.....	42
Figura 11 - (A) Seção de contorno de grão e sua superfície em sulco produzida após tratamento metalográfico e (B) Imagem da superfície polida e atacada química-termicamente de uma amostra policristalina. ....	43
Figura 12 - Ilustração do tratamento das imagens feitas em MEV no software <i>ImageJ</i> . ....	50
Figura 13 - Difratogramas de raios X dos pós calcinados à 700 °C, 800 °C, 900 °C e 1000 °C, por 4 h. ...	53
Figura 14 - Imagens de microscopia eletrônica dos pós calcinados à A) 700 °C, B) 800 °C, C) 900 °C e D) 1000 °C, por 4 h e seus respectivos resultados de distribuição de tamanho de partícula. ..	54
Figura 15 - Contrastes químicos observados na região de contorno de grão da amostra C8116. ....	57
Figura 16 - Difratogramas de raios X das amostras A) C7102, B) C7106, C) C7112, D) C7116, E) C8102, F) C8106, G) C8112 e H) C8116.....	58
Figura 17 - Microestrutura e respectivos gráficos de distribuição de tamanho de grão das amostras A) C7102, B) C7106, C) C7112, D) C7116, E) C8102, F) C8106, G) C8112 e H) C8116.....	60

Figura 18 – (A) Curvas de E em função de J à 25 °C para as cerâmicas a base de CCTO obtidas por mistura de óxidos e (B) exemplificação da corrente de fuga em amostras sinterizadas por diferentes tempos. ....	65
Figura 19 - Curvas de E em função de J em diferentes temperaturas para as cerâmicas sinterizadas a partir do pó calcinado à 700 °C. ....	69
Figura 20 - Curvas de E em função de J em diferentes temperaturas para as cerâmicas sinterizadas a partir do pó calcinado à 800 °C. ....	70
Figura 21 – Valores de (A) campo elétrico de ruptura ( $E_b$ ) e (B) corrente de fuga ( $I_F$ ) para as cerâmicas de CCTO em função da temperatura. ....	71
Figura 22 - Tratamento termodinâmico para obtenção da altura da barreira de potencial para as cerâmicas obtidas a partir do pó calcinado à (A) 700 °C e (B) 800 °C.....	72
Figura 23 - Difratoograma de raios X da cerâmica C9116. ....	74
Figura 24 - A e B) Microestrutura da amostra C9116 em duas ampliações, C) distribuição geral de tamanho de grão e D) distribuição de tamanho de grão dos grãos maiores. ....	76
Figura 25 - Gráficos de E em função de J para a amostra C9116. ....	77
Figura 26 - Gráficos de $Z'$ em função de $Z''$ evidenciando resistividades dos grãos para (A) amostras calcinadas à 700 °C e (B) à 800 °C e, para melhor visualização e comparação, das amostras (C) sinterizadas por 2 h e (D) por 6 h e 12 h. ....	79
Figura 27 - Gráfico de permissividade dielétrica (à 25 °C) com a frequência para obtenção da constante dielétrica do CCTO nos diferentes processamentos.....	83
Figura 28 - Perda da dieletricidade do CCTO com a variação de frequência nos diferentes processamentos. ....	85

## LISTA DE QUADROS

QUADRO 1 - Papel dos dopantes nas propriedades de varistores a base de ZnO.....30

QUADRO 2 - Papel dos dopantes nas propriedades de varistores a base de CCTO. ....35



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Temperatura de calcinação dos pós e o respectivo código utilizado.....	45
Tabela 2 – Condições de processamento adotadas no planejamento experimental 2 <sup>3</sup> e as respectivas nomenclaturas. ....	46
Tabela 3 - Porcentagem de porosidade e retração linear de queima (RLq) das amostras sinterizadas. ....	55
Tabela 4 - Resultados de tamanho médio de grão obtidos para as cerâmicas preparadas em diferentes condições.....	59
Tabela 5 - Valores de coeficiente de não-linearidade, campo elétrico de ruptura e corrente de fuga em diferentes temperaturas. ....	66
Tabela 6 - Valores de coeficiente de não-linearidade, campo elétrico de ruptura e corrente de fuga para a cerâmica C9116. ....	77
Tabela 7 - Resumo das respostas dielétricas, não-ôhmicas e microestrutural obtidas para o CCTO nos diferentes processamentos realizados no presente estudo. ....	86
Tabela 8 – Comparação de respostas dielétricas e não-ôhmicas obtidas para o CCTO por alguns autores. ....	87

## LISTA DE ABREVIATURAS

A	Amperes
A'	Constante de Richardson
a	Comprimento da aresta
A <sub>P</sub>	Área do poro
A <sub>CG</sub>	Área do contorno de grão
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
B	Largura do pico de DRX à meia altura
CCTO	CaCu <sub>3</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>12</sub>
cP	Centipoise
d	Densidade
<i>d</i>	Tamanho médio de grão
<i>d'</i>	Distância interplanar
<i>d<sub>i</sub></i>	Diâmetro da pastilha a verde
<i>d<sub>f</sub></i>	Diâmetro da pastilha após sinterização
D	Densificação
<i>D</i>	Diâmetro da amostra
dG	Variação de energia livre de Gibbs
DRX	Difratometria de raios X
DSB	Dupla Barreira de Schottky
E	Campo elétrico
EDS	Energia Dispersiva de raios X
E <sub>B</sub>	Campo elétrico de ruptura
E <sub>C</sub>	Energia mínima da banda de condução
E <sub>F</sub>	Nível de Fermi
E <sub>Fn</sub>	Nível de Fermi neutro
E <sub>V</sub>	Energia máxima da banda de valência
FWHM	<i>Full-Width at Half-Maximum</i>
I	Corrente
I <sub>0,7</sub>	Corrente que passa pelo <i>bulk</i> à 70% do valor de E <sub>B</sub>
I <sub>F</sub>	Corrente de fuga

J	Densidade de corrente
k	Constante relacionada à microestrutura do material
K	Constante dielétrica
$K$	Coefficiente de forma do ponto da rede recíproca
$K_B$	Constante de Boltzmann
$k_H$	Constante de velocidade de hidrólise
$k_C$	Constante de velocidade de condensação
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
$n'$	Número de contornos de grão
$n_T$	Densidade de aprisionadores de carga
PDF	<i>Powder Diffraction File</i>
pH	Potencial hidrogeniônico
RLq	Retração Linear após queima
t	Tamanho de cristalito
T	Temperatura
UV	Ultravioleta
V	Tensão
V	Volume da cela unitária
$V_B$	Tensão de ruptura
$V_{CG}$	Tensão de ruptura por contorno de grão
VDR	<i>voltage-dependent resistor</i>
$\alpha$	Coefficiente de não-linearidade
$\beta$	Constante relacionada a espessura da camada de depleção
$\epsilon_r$	Permissividade relativa
$\Phi_B$	Altura da barreira de depleção
(hkl)	Índices de Miller
$\gamma_P$	Energia interfacial associada ao poro
$\gamma_{CG}$	Energia interfacial associada ao contorno de grão
$\lambda$	Comprimento de onda
$\omega$	Espessura da camada de depleção
$\zeta$	Separação entre o nível de Fermi e $E_C$ no bulk

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>15</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA.....</b>	<b>17</b>
2.1	DISPOSITIVOS NÃO-ÔHMICOS.....	17
2.2	PROPRIEDADES ELÉTRICAS E AÇÃO VARISTORA.....	18
2.3	CURVA CARACTERÍSTICA DO COMPORTAMENTO VARISTOR.....	21
2.4	PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE CERÂMICAS.....	23
2.5	PAPEL DOS DOPANTES NAS PROPRIEDADES DE VARISTORES.....	28
2.6	TITANATO DE CÁLCIO E COBRE (CCTO).....	31
2.7	SINTERIZAÇÃO E DESENVOLVIMENTO MICROESTRUTURAL.....	41
<b>3</b>	<b>OBJETIVOS.....</b>	<b>44</b>
3.1	OBJETIVOS GERAIS.....	44
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	44
<b>4</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>45</b>
4.1	OBTENÇÃO DOS PÓS CALCINADOS.....	45
4.2	OBTENÇÃO DAS PASTILHAS SINTERIZADAS.....	45
4.3	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	47
4.3.1	Distribuição de Tamanho de Partícula.....	47
4.3.2	Análise de Fases Cristalinas.....	47
4.3.3	Medidas de Porosidade, Densidade e Retração Linear Após Queima.....	47
4.3.4	Distribuição de Tamanho de Grão.....	48
4.3.5	Medidas Elétricas.....	51
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>52</b>
5.1	ANÁLISE DE FASES, TAMANHO DE PARTÍCULA E MICROESTRUTURA DOS PÓS CALCINADOS.....	52
5.2	MEDIDAS DE DENSIFICAÇÃO, RETRAÇÃO, TAMANHO DE GRÃO E ANÁLISE DE FASES DAS PASTILHAS CERÂMICAS.....	55
5.3	MEDIDAS ELÉTRICAS EM CORRENTE CONTÍNUA.....	64
5.3.1	Aprimoramento do Sistema Varistor.....	73
5.4	MEDIDAS ELÉTRICAS EM CORRENTE ALTERNADA.....	78
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>88</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>90</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O Instituto Nacional de Pesquisas (INPE) divulgou que no Brasil caem 77,8 milhões de raios por ano, sendo o maior país da zona tropical do planeta, área onde o clima é mais quente e, portanto, mais favorável à formação de tempestades e raios. A ocorrência destes raios gera sobretensões que causam prejuízos as empresas do setor elétrico, telecomunicações, seguradoras e de eletrônicos.

Estes prejuízos não atingem apenas a rede elétrica de alimentação, mas também os circuitos elétricos dos aparelhos alimentados (equipamentos de uso industrial, comercial e residencial). Por sua vez, o uso cada vez mais frequente destes tipos de aparelhos intensifica a produção de harmônicos de corrente e tensão nas redes elétricas ocasionando a produção de sobretensões. Soma-se a isto o fato de que o próprio funcionamento dos aparelhos eletrônicos, a eletricidade estática de objetos ou pessoas próximas são capazes de induzir sobretensões. Segundo o INPE, é muito provável que os custos com sobretensão em nosso país ultrapassem a cifra de R\$ 1 bilhão.

Para proteção contra sobretensões nas linhas e equipamentos que compõem as redes de alta (para-raios), média (tomadas mono, bi e trifásicas) e baixa tensão (eletroeletrônicos), inclusive as edificações, de uma maneira geral, em seus circuitos são colocados varistores. Varistores são constituídos de materiais cerâmicos policristalinos que, além de possuírem grande capacidade de absorção energética, possuem mecanismo de proteção produzido por barreiras ao longo do material. Os materiais cuja relação entre corrente e tensão é linear são denominados de resistores lineares ou ôhmicos. Por outro lado, os materiais que não seguem esse padrão em determinada faixa de tensão (V) e corrente (I) são denominados resistores variáveis, resistores não-ôhmicos ou varistores.

O varistor é instalado em paralelo com o sistema a ser protegido. Em condições normais, o varistor atua como isolante, os elétrons fluem para o sistema do componente eletrônico, e o equipamento funciona normalmente. Se há, entretanto, um pico de tensão, o varistor passa a atuar como condutor devido a não-linearidade I-V. Num curto intervalo de tensão, a corrente varia abruptamente, de modo que o material passa de isolante à condutor. Como os elétrons tendem a passar pelo caminho de menor resistência, esses se desviam do circuito principal para o varistor.

A queima do fusível, ligado em série com varistor, cessa o fluxo eletrônico e a energia é dissipada como calor. Esse mecanismo evita a queima de peças do equipamento eletrônico principal. A faixa de tensão de aplicação do varistor é aquela na qual o material possui a propriedade não-ôhmica, e essa faixa depende, sobretudo, de composição química e processamento, podendo variar entre poucas unidades de volts a dezenas de milhares de volts. Atualmente, a maioria dos dispositivos varistores é a base de ZnO. Entretanto, esse é um material de processamento dificultoso por necessitar de vários aditivos tais como  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{NiO}$  e  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , que são essenciais para produção de varistores com propriedades físicas e não-ohmicas adequadas.

Outra classe de dispositivos também constituída por materiais cerâmicos são os capacitores. Basicamente, capacitores são materiais dielétricos, ou seja, possuem ou podem adquirir estrutura com dipolo elétrico, que consiste na separação de cargas elétricas positivas e negativas em nível atômico ou molecular. Esse efeito permite o armazenamento de energia. Os materiais conhecidos que possuem os maiores valores de constante dielétrica, que é a propriedade que mede a capacidade de armazenamento de cargas, são as cerâmicas a base de titanatos.

O  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (CCTO) é um óxido complexo com estrutura tipo perovskita pertencente à família dos titanatos. Esse composto vem sendo muito estudado na área de materiais desde a descoberta de sua constante dielétrica colossal. Na última década, começaram a surgir estudos sobre propriedades não-ôhmicas, sendo que alguns autores evidenciaram o potencial tecnológico deste material não só como capacitor, mas também como varistor. As dificuldades em termos do emprego desse material a nível comercial como capacitor ou varistor se dão, sobretudo, devido alguns fatores que precisam ser melhores ajustados, como a diminuição da perda da dieletricidade ( $\tan \delta$ ), o baixo coeficiente de não-linearidade ( $\alpha$ ) e alto custo devido elevados tempos de residência em forno à temperaturas próximas ou superiores à  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ .

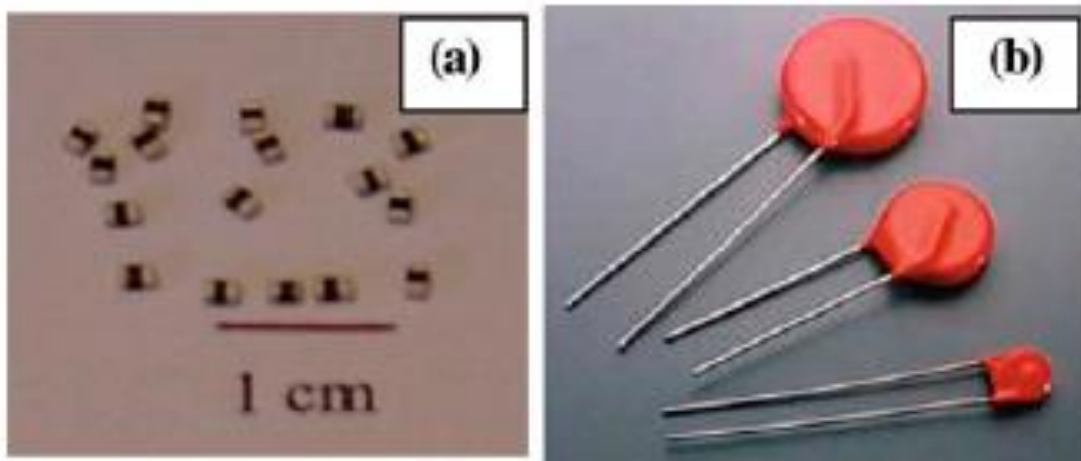
Neste contexto, a presente pesquisa teve por objetivo a obtenção de cerâmicas a base de CCTO em diferentes condições de calcinação e sinterização, buscando aprimoramento das propriedades varistoras e capacitivas, aplicáveis em circuitos de média-baixa tensão, buscando tornar mais próxima a aplicação deste material em situação real.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 DISPOSITIVOS NÃO-ÔHMICOS

Dispositivos não-ôhmicos são materiais cerâmicos eletrônicos cujas propriedades elétricas são determinadas pelo estado da interface grão-contorno de grão. Essas cerâmicas também são conhecidas como varistores de óxidos metálicos (*Metal Oxide Varistors*, MOV), e dispositivos VDR (*Voltage-Dependent Resistor*), devido à propriedade de não-linearidade entre corrente-tensão (I-V), com estados de alta resistividade na região de pré-ruptura (também conhecida como região ôhmica). Materiais a base de ZnO foram os primeiros sistemas varistores comerciais a serem estudados, inicialmente por MATSUOKA (1971), que, para aperfeiçoar as propriedades não-ôhmicas, introduziu alguns aditivos como  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{NiO}$  e  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Esta mistura é utilizada em sistemas varistores a base de ZnO até dias atuais. Na Figura 1 é possível observar fotografias de dispositivos varistores reais empregados em circuitos de baixas tensões e em linhas industriais.

Figura 1 - (a) Varistores de ZnO utilizados em circuitos eletrônicos de baixa tensão e (b) varistores usados em linhas industriais.



Fonte: ANAS *et al.* (2017), sob autoria de PILLAI *et al.* (2008).

Alguns exemplos clássicos de óxidos varistores são ZnO (MATSUOKA; 1971; EINZINGER; 1979; GUPTA; 1990; CLARKE; 1999; PILLAI *et al.*; 2008), SnO<sub>2</sub> (PIANARO *et al.*; 1995; SANTHOSH E DATE; 1996; ANTUNES *et al.*; 1998; BUENO *et al.*; 1998; SANTOS *et al.*; 2006; BUENO *et al.*; 2008; CILENSE *et al.*; 2013), TiO<sub>2</sub> (YAN E RHODES; 1982; PENNEWISS E HOFFMANN; 1990) e WO<sub>3</sub> (BENJELLOUN *et al.*; 1998; WANG *et al.*; 1999; WANG *et al.*; 2010; SHEN *et al.*; 2018).

## 2.2 PROPRIEDADES ELÉTRICAS E AÇÃO VARISTORA

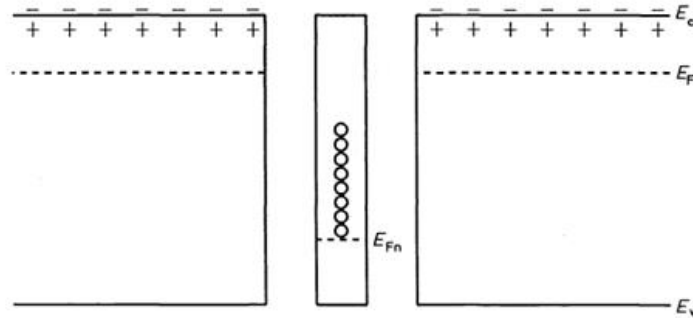
A origem do funcionamento de um varistor se dá pelo motivo que o transporte eletrônico através do contorno de grão é dependente da tensão. Este comportamento não-linear I-V é o que faz o material ser empregado como dispositivo de segurança contra sobretensões elétricas, que podem ocorrer em linhas de transmissão e distribuição, devido sobretudo a descargas elétricas atmosféricas e operações de ligamento-desligamento.

A teoria usualmente aceita para explicar a origem da propriedade varistora descreve o transporte de portadores de carga através de um contorno de grão carregado eletricamente. O conceito essencial de ação de um varistor é que as características corrente-tensão são controladas pela existência de uma barreira de potencial no contorno de grão. CLARKE (1999) assumiu em seu trabalho que o material de contorno de grão em um dispositivo VDR consiste no mesmo do grão semicondutor, porém contendo defeitos em concentração mais elevada. BUENO *et al.* (2001) assumiram que o contorno de grão possui uma composição química diferente, formada pela segregação de dopantes com natureza tipo-p, e que essas espécies são responsáveis pela formação da barreira de potencial.

PIKE (1994) considerou a formação da barreira de potencial a partir da formação de um contorno de grão na junção de dois grãos semicondutores idênticos (Figura 2).



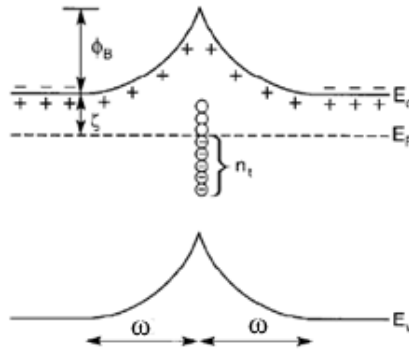
Figura 2 - Diagrama esquemático de dois cristais separados por uma fina camada desordenada contendo impurezas e defeitos, acarretando diferente nível de Fermi ( $E_{Fn}$ ) em relação aos grãos adjacentes ( $E_F$ ), gerando estados energéticos entre  $E_C$  e  $E_V$ .



Fonte: Adaptado de CLARKE (1999).

Presume-se que a composição do contorno de grão é a mesma do grão semiconductor, porém contendo defeitos e dopantes. Como resultado, o nível de Fermi desse contorno de grão,  $E_{Fn}$ , é diferente dos dois grãos ( $E_F$ ). A região de contorno apresentará estados energéticos entre o estado de valência mais energético ( $E_V$ ) e o estado de condução de mínima energia ( $E_C$ ). Para atingir o equilíbrio termodinâmico, os elétrons fluem até que a energia livre de Gibbs seja a mesma em todos os lugares (Figura 3). Em outras palavras, os elétrons fluem até o contorno do grão, onde ficam presos por defeitos e dopantes, para aumentar o nível de Fermi local até que seja o mesmo em todo o material (representado como  $E_F$  na Figura 3). Quando a junção é formada e após o equilíbrio a ser atingido, o nível de Fermi é o mesmo ao longo da junção, de modo que a energia química (ligação) obtida por um elétron ocupando um estado de armadilha é igual à energia eletrostática gasta na movimentação de um elétron do interior do grão até o contorno. O resultado desse equilíbrio é que os elétrons aprisionados atuam como uma barreira de carga negativa na região de contorno de grão. Ocorrendo isso, deixam para trás uma camada de doadores carregados positivamente em ambos os lados do limite, criando uma barreira de depleção, região de alta impedância que dificulta a passagem dos elétrons. Os parâmetros que surgem desta junção são  $\phi_B$ , que é a altura da barreira de potencial,  $n_t$  a densidade de aprisionadores e  $\omega$  a espessura da camada de depleção.

Figura 3 - Esquema do processo de transferência dos elétrons dos cristalitos para o contorno de grão para equalizar  $E_F$ , resultando em camada de carga negativa no contorno para compensar doadores positivos, o que gera uma barreira de potencial de altura  $\phi_B$  e espessura  $\omega$ , com densidade de aprisionadores de carga  $n_t$ .



Fonte: CLARKE (1999).

Se uma sobretensão recair sobre o sistema de modo que a energia fornecida supere a necessária para que o elétron ultrapasse esta região de elevada impedância, o varistor passa de isolante à condutor. Como os elétrons tendem sempre a passar pelo caminho de menor resistência, os mesmos são desviados do circuito principal, agora mais resistivo, e passam pelo varistor, agora condutor, e, então, o sistema eletrônico principal é protegido.

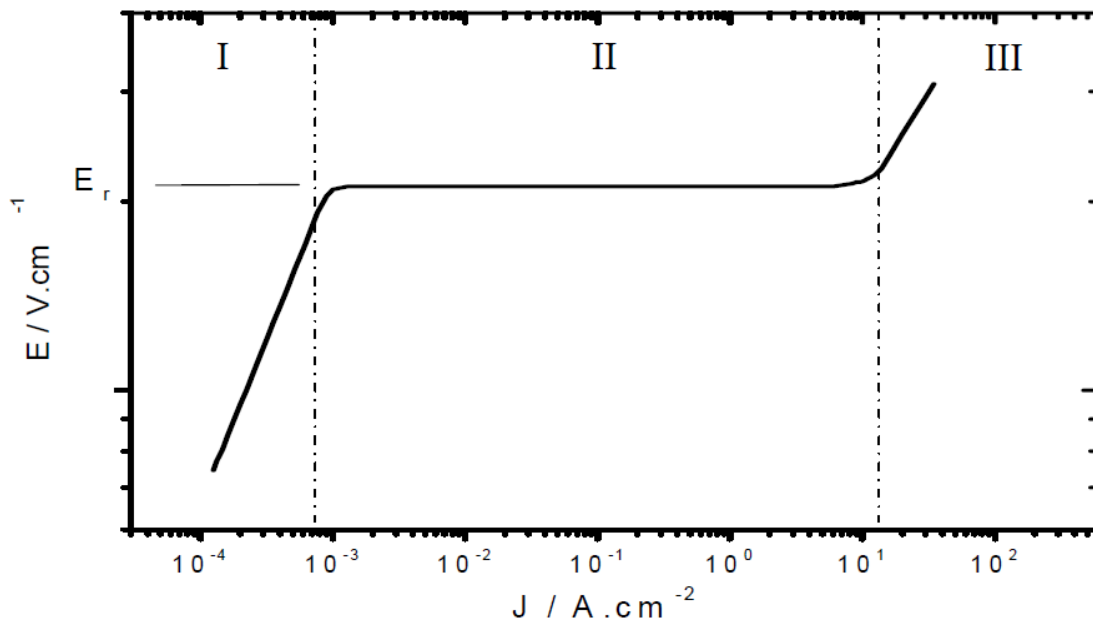
O mecanismo pelo qual essa corrente flui através do contorno é consistente com o de um processo de emissão termiônica. Ao mesmo tempo, há aprisionamento de elétrons no contorno e fluxo dinâmico de cargas aprisionadas entre os grãos e seus contornos. Esse modelo, chamado de modelo da dupla camada Schottky (DSB, *Double Schottky Barrier*) é adequado para descrever a região não-ôhmica de um varistor característico e sua dependência com a temperatura. PIKE (1994) mostrou que, em elevados campos elétricos, outro fenômeno ocorre, o da geração de portadores minoritários na região de contorno de grão, gerados por elétrons excitados da região de depleção. Na presença de elevados campos elétricos, alguns dos elétrons que atravessam a barreira ganham energia cinética suficiente para produzir portadores minoritários por ionização de impacto entre estados de valência e estados aceitadores dentro da região de depleção. A maioria dos elétrons atravessam a barreira potencial térmica por emissão de fonons ópticos (chamados assim por possuírem vetor de onda comparáveis ao da luz), dissipando o calor que pode ser visualizado por equipamentos de detecção de radiação infravermelha. Os portadores minoritários – buracos – se difundem de volta ao contorno de grão sob influência do campo eletrostático e compensam parte

da carga negativa aprisionada. Fazendo isso, a barreira de potencial é reduzida, o que aumenta o fluxo eletrônico através da barreira. Esse processo de *feedback* de ionização por impacto fornece um alto índice de não-linearidade I-V no transporte de elétrons através do contorno de grão. A altura da barreira diminuiu com o aumento da condutividade, até que colapsa. CLARKE (1999) cita que esse processo é, em essência, um efeito rápido, de modo que a corrente que passa pelo varistor varia entre a corrente de fuga ( $I_F$ ) e o infinito em uma estreita faixa de tensão.

### 2.3 CURVA CARACTERÍSTICA DO COMPORTAMENTO VARISTOR

Um dispositivo varistor atua como isolante em condições normais de operação e torna-se condutor quando submetido a sobretensão. A curva V-I apresenta três regiões: pré-ruptura, ruptura e pós-ruptura (ou retorno). A Figura 4 mostra estas regiões.

Figura 4 - Curva característica de um varistor, evidenciando a região de pré-ruptura ou ôhmica (I), não-ôhmica (II) e de pós ruptura (III).



- A região (I) é também chamada de região linear (ou região ôhmica), e é caracterizada pelo comportamento linear entre campo elétrico ( $E$ ) e densidade de corrente ( $J$ ). É nesta parte que se obtêm informações sobre a resistividade do material. O dispositivo atua como um

resistor e através dele passa apenas uma corrente de fuga ( $I_F$ ) da ordem de microampéres. Essa elevada resistividade se dá pela existência da barreira de potencial formada no contorno de grão que impede o fluxo eletrônico entre grãos. É importante notar que o valor de  $I_F$  é dependente da temperatura, e quanto maior seu valor, pior é o desempenho da cerâmica varistora. Por definição, a corrente de fuga é a corrente que passa pelo material quando o mesmo está sujeito à 70% do campo elétrico de ruptura  $E_B$ , como mostra a Equação 1. Nesse valor, o varistor atua como isolante, e apenas uma quantidade ínfima de corrente deve ultrapassar pelas barreiras de potencial situadas no contorno de grão.

$$I_F = I_{0,7.E_B} \quad (1)$$

O conceito de campo elétrico de ruptura será explicado a seguir.

- A região (II) é a região de ruptura, e é nesta região onde a não-ôhmidade do sistema varistor surge. Esta região nos dá a informação da faixa de aplicação prática do varistor, pois é onde a barreira de depleção colapsa. Um varistor ideal deve possuir uma barreira de potencial tal que bloqueie a passagem dos elétrons entre os grãos até um certo valor de campo elétrico aplicado, que ao ser atingido, provoque o colapso da barreira, que é vencida por todos os elétrons. Neste ponto, uma pequena variação no campo elétrico aplicado gera um aumento abrupto na densidade de corrente. Este ponto é denominado o campo elétrico de ruptura,  $E_B$ , que é, por definição, o ponto em que a densidade de corrente ( $J$ ) é igual a  $1 \text{ mA cm}^{-2}$ . Um ponto importante a destacar é que o colapso da barreira é reversível, ou seja, quando o campo elétrico é removido, o varistor retorna ao seu estado inicial de alta resistividade. Entretanto, há degradação das propriedades do varistor se o dispositivo for mantido por muito tempo em campos elétricos próximos ao campo de ruptura devido difusão atômica e efeito Joule (BUENO *et al.*; 2008).
- A região (III), de pós-ruptura, é caracterizado pelo retorno das propriedades ôhmicas do sistema. O comportamento ôhmico é devido à resistência intrínseca dos grãos, e o valor de densidade de corrente tende ao infinito. Esta região é fortemente afetada pela temperatura.

A não-linearidade I-V de cerâmicas não-ôhmicas é definida pela Equação 2:

$$I = kV^\alpha \quad (2)$$

onde  $I$  é a corrente,  $V$  é o potencial elétrico,  $k$  é uma constante relacionada com a microestrutura do material, e o  $\alpha$  é o coeficiente de não-linearidade. Se  $\alpha=1$ , o sistema irá apresentar uma resposta ôhmica, ou seja, a corrente será linearmente proporcional à tensão aplicada, não tendo aplicações varistoras. Quanto maior for o coeficiente  $\alpha$ , maior será a não-linearidade do sistema. Num varistor perfeito, o coeficiente  $\alpha$  tende ao infinito, pois, nesse caso, a corrente irá variar abruptamente com infinitesimais mudanças de tensão (BUENO *et al.*; 2008).

Os valores de  $E$  e  $J$  são obtidos matematicamente a partir da divisão de  $V$  e  $I$ , reportados pelo equipamento, pelos valores de espessura e área do eletrodo, respectivamente. Obtêm-se o valor de  $\alpha$  a partir dos valores de campo elétrico ( $E$ ), em volt  $\text{cm}^{-1}$ , e densidade de corrente elétrica ( $J$ ), em  $\text{mA cm}^{-2}$ , entre  $1 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ . O tratamento matemático da Equação 2 nos leva a:

$$\log I = \alpha \log V + \log k \quad (3)$$

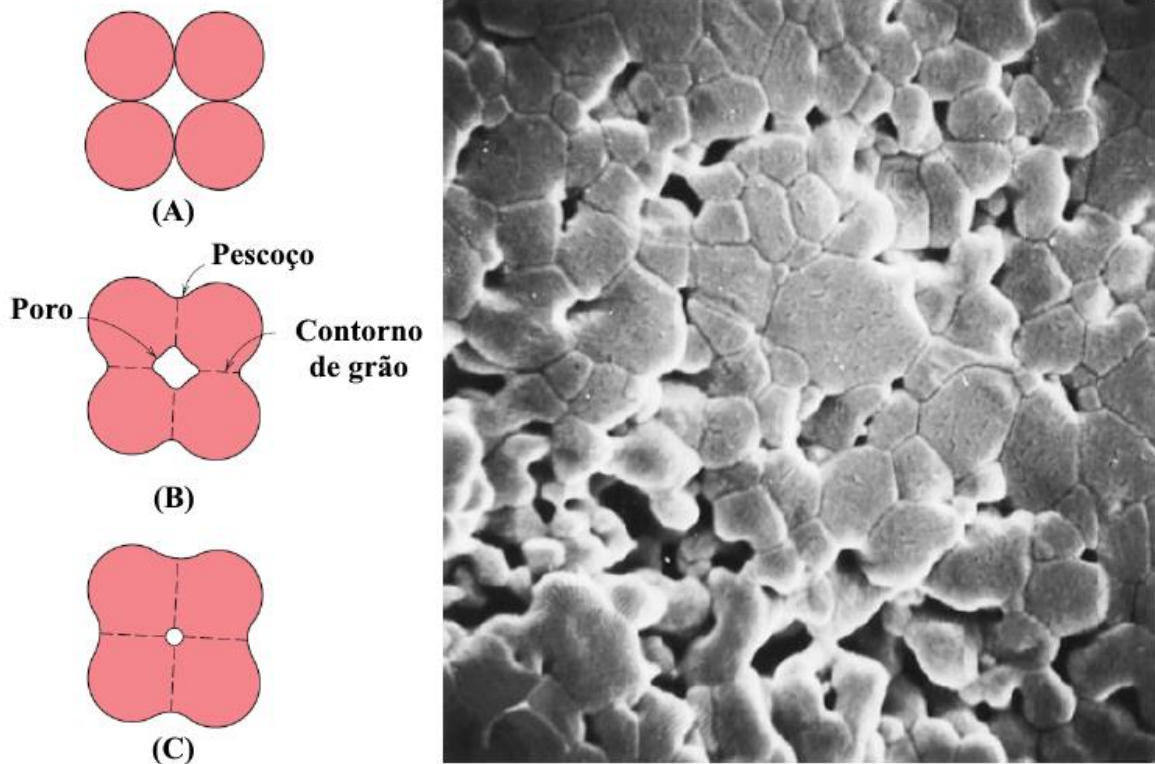
Sendo uma equação linear da forma  $y = a x + b$ , plota-se os valores de  $E$  e  $J$  para valores entre  $1 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ , considerando a espessura da cerâmica em  $\text{cm}$  e área do eletrodo em  $\text{cm}^2$ . A equação da reta do gráfico do logaritmo de  $E$  em função do logaritmo de  $J$  nos fornece o valor do coeficiente  $\alpha$  diretamente pelo valor do coeficiente angular da reta.

## 2.4 PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE CERÂMICAS

O termo microestrutura designa o número, identificação e quantidade relativa de fases, incluindo porosidade, bem como características de tamanho de grão, morfologia, orientação cristalina, distribuição elementar e defeitos físicos presentes num dado material (GREENWOOD; 1970; CALLISTER; 2007). Método de processamento, tamanho de cristalito e homogeneidade dos aditivos são parâmetros de suma importância na obtenção de um varistor de qualidade (HAILE *et al.*; 1989; ASOKAN E FREER; 1990; GUPTA; 1990; VISWANATH *et al.*; 1995). Portanto, a microestrutura é resultado do processamento, e todas as etapas do mesmo irão influenciar a microestrutura do material cerâmico.

A microestrutura do material varistor é formada durante o processo de sinterização, onde grão e contorno de grão são formados, sendo, então, a etapa do processamento de maior importância quando se deseja alterar propriedades de um sistema varistor. Basicamente, a sinterização é um processo ativado termicamente onde partículas que estão apenas em contato físico na forma de pó começam a fazer ligações químicas entre si, como mostra a Figura 5. O fundamento físico-químico atrás deste fenômeno é o de que os sistemas particulados têm tendência termodinâmica em diminuir sua energia livre, sendo um processo espontâneo que tem cinética acelerada com aumento da temperatura (VARELA E LONGO; 1984).

Figura 5 - Mudanças microestruturais durante as etapas de (A) compactação do pó, (B) coalescência e (C) formação de poro residual, e (D) imagem de microestrutura real (direita).



Fonte: CALLISTER (2007).

\* A imagem obtida por microscópio eletrônico foi reimpressa de Kingery, W. D., Bowen, H. K., Uhlmann, D. R. *Introduction to Ceramics, 2nd ed., p. 483. John Wiley & Sons.*

A principal força motriz para a sinterização é o decréscimo da energia livre total do sistema, da qual a maior parcela está associada à energia livre superficial (interfacial), resultado da diminuição de área superficial devido à redução do volume por eliminação dos poros e/ou esferoidização dos mesmos, que por sua vez ficam presos no interior de grãos ou em junções de contornos de grão. A equação 4 mostra esta relação:

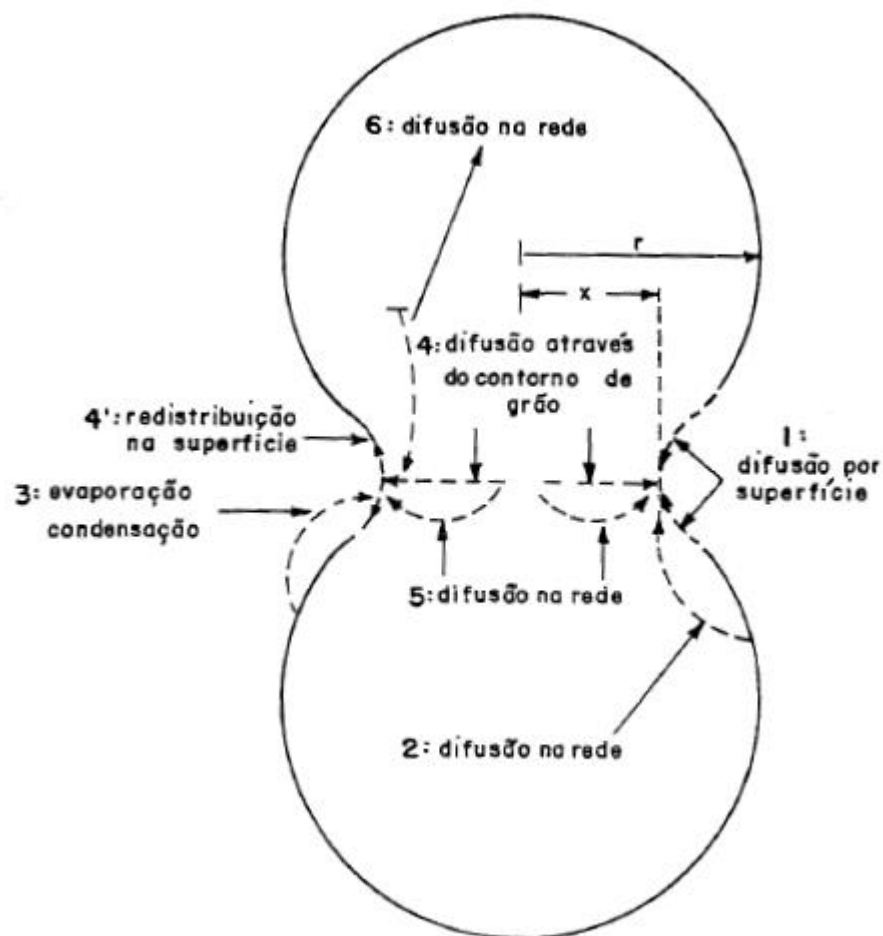
$$dG = \gamma_P dA_P + \gamma_{CG} dA_{CG} \quad (4)$$

Onde  $A_P$  é a área do poro,  $A_{CG}$  é a área do contorno de grão,  $\gamma_P$  e  $\gamma_{CG}$  é a energia interfacial associada ao poro e ao contorno de grão e  $dG$  é a variação da energia livre de Gibbs, a qual deve ser minimizada (VARELA E LONGO; 1984). Como a variação da área do contorno de grão é positiva, para que o sistema seja termodinamicamente favorável é necessário que a energia interfacial associada ao poro seja maior que a associada ao contorno de grão em valores suficientes para que  $dG < 0$ .

Quanto aos estágios da sinterização no estado sólido, inicialmente há a formação de pescoços onde há contato entre partículas livres. Estas não apresentam grandes modificações de morfologia e posicionamento, e porosidade permanece quase inalterada (Figura 5A). No estágio intermediário ocorre crescimento destes pescoços por difusão em resposta à diminuição da energia superficial, havendo então redução da porosidade da amostra com formação de contornos de grão (Figura 5B). No estágio final, em condições ideais, ocorre eliminação total dos poros devido difusão de vacâncias contidas nos contornos de grãos (Figura 5C). O crescimento dos grãos é favorecido cineticamente, logo, o estágio final é onde há aumento do tamanho médio de grão por processos de transporte de massa. Tensões superficiais e interfaciais oriundas de curvatura e gradientes de pressão em interfaces de grãos geram força capilar que culminam na diminuição de área superficial por transporte de massa e preenchimento de espaços vazios/poros (RAHAMAN; 2003). A Figura 5D mostra uma imagem obtida por microscópio eletrônico de um composto cerâmico sinterizado. Apesar de haver formação de regiões de contorno de grão, a cerâmica formada ainda apresenta certo nível de porosidade. É possível visualizar algumas áreas onde, aparentemente, a região de pescoço ainda está em desenvolvimento, indicando que a sinterização foi interrompida precocemente, e que o material pode ser melhor densificado se aprimorada condições cinéticas e/ou térmicas de síntese.

O transporte de massa durante a sinterização pode ocorrer por distintas vias. A Figura 6 esquematiza os mecanismos de transporte de massa durante a sinterização que levam à densificação e/ou crescimento de tamanho médio de grão. O fluxo material sempre tem origem da superfície, interior da partícula ou nos contornos de grão, e o destino é sempre a região de pescoço, por isso a resposta é sempre de crescimento do mesmo. Somente mecanismos 4, 5 e 6 levam a densificação pois a matéria não é oriunda da superfície (VARELA E LONGO; 1984).

Figura 6 - Principais mecanismos de transferência de massa em um processo de sinterização, onde apenas os mecanismos 4, 5 e 6 levam a densificação.



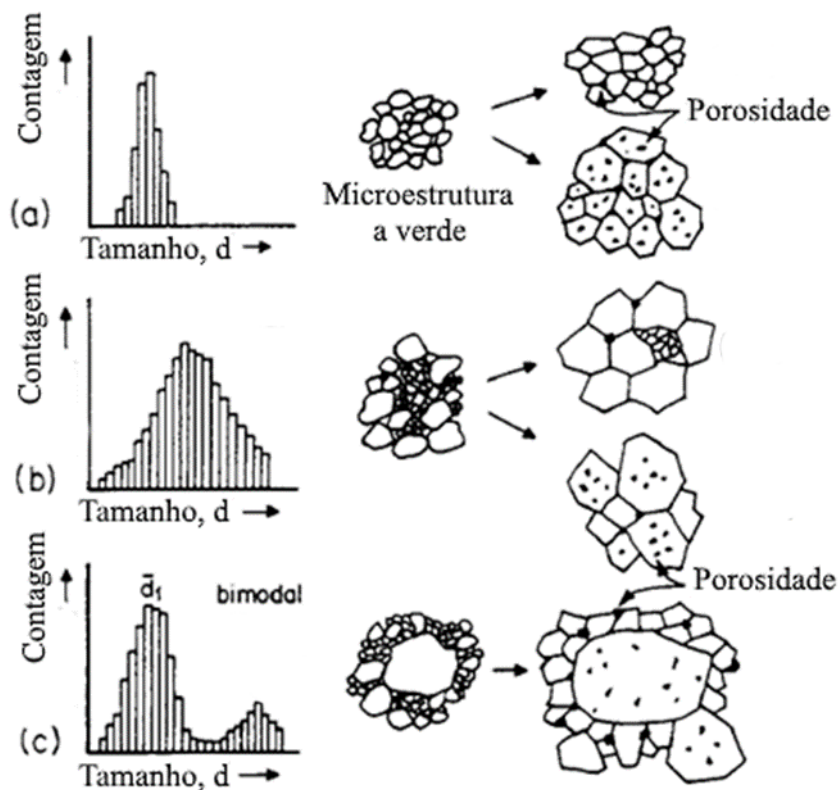
Fonte: VARELA E LONGO (1984).



Um apontamento a ser feito é que o mecanismo de difusão pelo contorno de grão se dá em dois estágios. Neste mecanismo de difusão (através da região de contorno de grão) a massa tem origem no próprio contorno e acaba se depositando na intersecção do contorno de grão com a superfície de pescoço. Para que o processo continue, é necessário que se mantenha o gradiente de concentração, que é possível pela redistribuição de matéria na superfície (VARELA E LONGO; 1984).

O decréscimo da porosidade e as taxas de crescimento de grãos dependem de características físico-química locais. A uniformidade do compacto verde acarretará na uniformidade microestrutural no interior do material sinterizado. A Figura 7 mostra a diferença microestrutural para pós com diferentes distribuições de tamanho de partículas. Quando a distribuição é estreita (Figura 7A), a estrutura da cerâmica é mais homogênea. Uma cerâmica com baixa densidade apresenta poros residuais. Em caso de aplicação como componente eletrônico, esta porosidade limitará a tensão máxima a qual o mesmo poderá ser submetido.

Figura 7 - Representação esquemática do efeito da distribuição de tamanho de partícula na microestrutura da cerâmica sinterizada.



Fonte: Adaptado de BARRINGER *et al.* (1984).

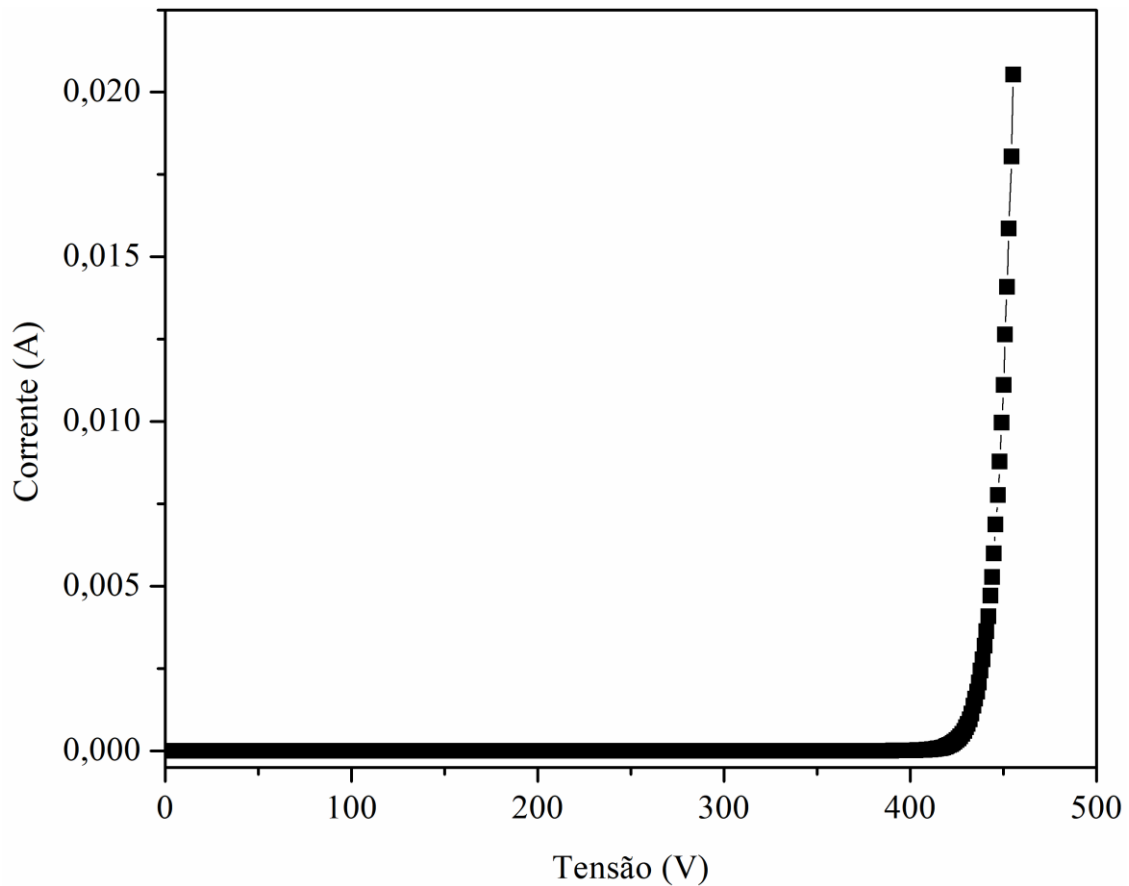
Verificou-se que as propriedades elétricas da cerâmica são excepcionalmente dependentes do método de elaboração dos pós e, sendo que que métodos químicos, como o método sol-gel, geram pós com melhor distribuição e homogeneidade física e química. A partir destes pós, tem-se maior facilidade no controle de porosidade, estrutura cristalina e homogeneidade no tamanho de grãos da cerâmica obtida. Entretanto, métodos químicos de preparo de pós são ligeiramente mais caros que métodos tradicionais empregados industrialmente como a mistura de óxidos. Nesse ponto, surgem muitos estudos buscando o aprimoramento de métodos de processamento e síntese de pós via mistura de óxidos objetivando melhorias de tal modo que as cerâmicas obtidas possuam respostas similares à dos métodos químicos de síntese.

## 2.5 PAPEL DOS DOPANTES NAS PROPRIEDADES DE VARISTORES

Dopantes são espécies que são adicionadas em concentrações mínimas a um sistema existente. Atuam, geralmente, na região de contorno de grão, pela geração de diferentes tipos de defeitos cristalinos pontuais, que acarretarão em mudanças nas barreiras de potencial existentes nas regiões de contorno de grão da matriz, alteração em condutividades de grão e contorno etc, que culimarão em diferentes propriedades elétricas e dielétricas. Apesar da baixa concentração, dopantes podem alterar significativamente um material de modo a alterar suas propriedades físico-químicas, morfológicas, elétricas e estruturais (Matsuoka, 1971).

Em varistores, dopantes podem ser adicionados com diferentes objetivos. Atualmente, a maioria dos varistores comerciais são a base de ZnO. Os estudos acerca da não-ohmicidade deste sistema foram iniciados por MATSUOKA (1971), que, para aperfeiçoar estas propriedades, introduziu alguns aditivos como  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{NiO}$  e  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Estes aditivos, cada qual com sua função, são empregados nos varistores comerciais a base de ZnO até hoje a fim de se aperfeiçoar as propriedades elétricas. A Figura 8 traz uma curva I-V de uma cerâmica varistora comercial a base de ZnO.

Figura 8 - Curva não-ôhmica de um varistor comercial à base de ZnO.



Fonte: Autor.

Este varistor comercial, por exemplo, tem aplicação ideal para um sistema trifásico, ou seja, 330 V. A região de elevada resistividade (ôhmica) está entre 0 V até próximo a 400 V, onde a corrente aumenta abruptamente. Num sistema bifásico (220 V), por exemplo, o varistor atuaria como isolante em tensões próximas ao dobro da requerida pelo equipamento. Essa grande diferença entre a zona de atuação do varistor e a tensão de trabalho do eletrônico poderia resultar em queima de componentes do circuito principal.

O Quadro 1 traz uma lista contendo alguns dopantes e seus efeitos nas propriedades do ZnO.

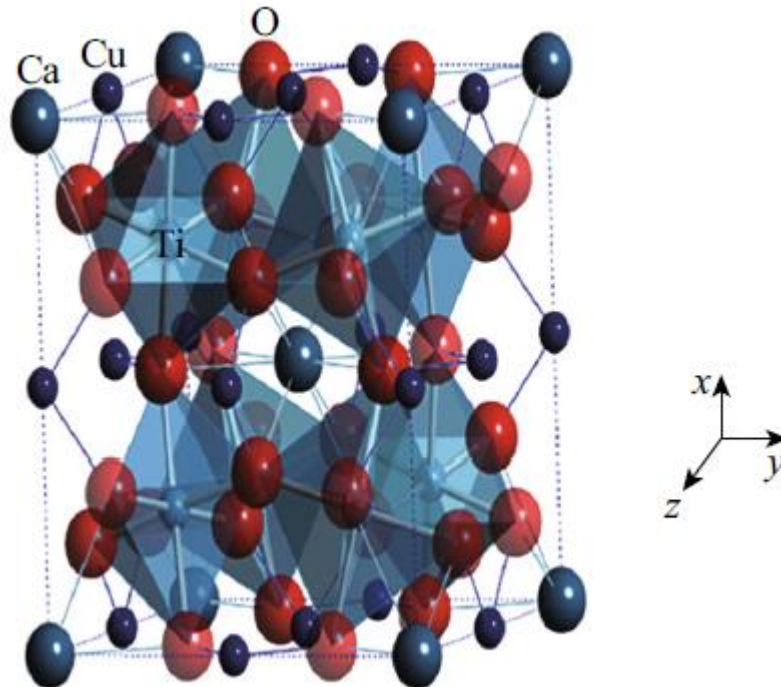
QUADRO 1 - Papel dos dopantes nas propriedades de varistores a base de ZnO

<b>Aditivo</b>	<b>Função</b>
<b>Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Inibição de crescimento de grão de ZnO; retarda a mobilidade do contorno de grão (VARMA <i>et al.</i> ; 1996; DANEU <i>et al.</i> ; 2003).
<b>MnO<sub>2</sub>, NiO</b>	Diminui o tamanho médio dos grãos, previne evaporação do Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e elevam o valor do $\alpha$ (YANO <i>et al.</i> ; 1994; SHI <i>et al.</i> ; 2003).
<b>Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub></b>	Inibidores de crescimento de grão e elevam coeficiente de não-linearidade (NAHM E PARK; 2000; LI <i>et al.</i> ; 2006; WANG <i>et al.</i> ; 2008).
<b>Ag<sup>+</sup></b>	Diminui o coeficiente de não-linearidade do varistor, porém aumenta resistência à degradação (FAN E FREER; 1995).
<b><math>\alpha_1\lambda</math>TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub></b>	Formação de fases tipo espinélio; controle de tamanho de grão; desencadeia a formação de limites de inversão (IBs) em grãos de ZnO (DANEU <i>et al.</i> ; 2000; YANG E ZENG; 2005; SANTOS <i>et al.</i> ; 2006; WANG, J.-F. <i>et al.</i> ; 2006; WANG <i>et al.</i> ; 2008).
<b>La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Aumento do coeficiente de não-linearidade do varistor (HOUABES E METZ; 2007; RAHUL <i>et al.</i> ; 2014).
<b><math>\alpha_1\lambda</math>CoO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Melhora a sinterabilidade do pó, melhora propriedades elétricas, previne evaporação do Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (MARGIONTE <i>et al.</i> ; 2006; NAHM; 2006).
<b>Al<sup>3+</sup>, Ga<sup>3+</sup>, In<sup>3+</sup>, WO<sub>3</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	Comportam-se como doadores e aumenta condutividade elétrica do ZnO quando adicionado em porcentagens menores que 0,1% (LORENZ <i>et al.</i> ; 2001; WANG, M.-H. <i>et al.</i> ; 2006; WANG <i>et al.</i> ; 2008).
<b>Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup></b>	Melhora a resistência frente à degradação e controle de tamanho de grão (GUPTA E MILLER; 1988).
<b>Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	Baixas concentrações acarretam em elevada condutividade de grão. Em excesso causa diminuição da mesma (SILVA <i>et al.</i> ; 2007).

## 2.6 TITANATO DE CÁLCIO E COBRE (CCTO)

Os estudos pioneiros com o CCTO e perovskitas similares foram desenvolvidos na França por DESCHANVRES *et al.* (1967) e BOCHU *et al.* (1979). Entretanto, o CCTO,  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ , ganhou maior foco na pesquisa científica desde a descoberta de sua elevada constante dielétrica ( $K=10^4$ - $10^5$ ) por SUBRAMANIAN *et al.* (2000). Trata-se de um óxido complexo com estrutura do tipo perovskita pseudo-cúbica, grupo espacial  $\text{Im}\bar{3}$ , com parâmetro de rede de 7,391 Å (SUBRAMANIAN *et al.*; 2000). Na Figura 9 é possível observar a estrutura do CCTO.

Figura 9 - Estrutura do CCTO, evidenciando octaedros de  $\text{TiO}_6$  distorcidos.



Fonte: AHMADIPOUR *et al.* (2016).

É conhecido que as transições  $d^9$  do íon  $\text{Cu}(\text{II})$  causam distorções do tipo Jahn-Teller. Isso ocorre devido a presença de número ímpar de elétrons no orbital  $e_g$ . Em sítios dodecaedros do CCTO, o íon  $\text{Cu}(\text{II})$  apresenta quatro ligações mais curtas que acarretam na perda de simetria da nuvem eletrônica nos *clusters* de  $[\text{CuO}_{12}]$ , culminando na distorção e inclinação dos octaedros de  $\text{TiO}_6$  (TARARAM *et al.*; 2011).

Materiais dielétricos são aqueles passíveis de polarização devido presença de dipolos elétricos internos, ou seja, podem armazenar cargas quando sujeitos à um campo elétrico externo (CALLISTER; 2007). A principal grandeza que caracteriza essa propriedade é a permissividade relativa ( $\epsilon_r$ ), que indica que quanto maior a constante dielétrica, mais polarizável será o material. Isso é de suma importância na miniaturização de dispositivos eletrônicos, pois está atrelada ao armazenamento de carga de um componente, tal como capacitores. Em outras palavras, quanto maior for a capacidade de armazenamento de carga, ou seja, a constante dielétrica, menor pode ser o dispositivo eletrônico. Este é o motivo da incessante busca por materiais com grande grau de polarização, com constante dielétrica cada vez maior. No caso do CCTO, o que gera a propriedade dielétrica é a mobilidade do titânio no interior dos octaedros de  $\text{TiO}_6$ , que acabam por ser orientados quando aplicado um campo elétrico externo.

Em adição à dielectricidade, muitos estudos reportam a não-ôhmidade do CCTO (LI *et al.*; 2009; SEN *et al.*; 2010; LIU *et al.*; 2012; HUANG *et al.*; 2013; XIAO E HUANG; 2016; XIAO E SHENG; 2016; BOONLAKHORN E THONGBAI; 2017; PROMPA *et al.*; 2018; SWATSITANG E PUTJUSO; 2018; WANG *et al.*; 2018; XU *et al.*; 2018; MAO *et al.*; 2019). Novas propriedades do CCTO recentemente reportadas introduziram estudos quanto suas propriedades fotoluminescentes (SEQUINEL *et al.*; 2014; ORREGO *et al.*; 2018), fotocatalíticas (HAILILI *et al.*; 2018), aplicação como sensores (PARRA *et al.*; 2010; FELIX *et al.*; 2016; PONGPAIBOONKUL *et al.*; 2016; BOONTUM *et al.*; 2018; NATKAEAO *et al.*; 2018).

MAO *et al.* (2019) estudaram o efeito da temperatura de calcinação (650 °C, 700 °C, 750 °C, 800 °C, 850 °C, 900 °C/3 h) nas propriedades não-ôhmicas e dielétricas do CCTO, com condições de sinterização fixas em 1050 °C/10 h. O tamanho de grão das amostras sinterizadas seguiu distribuição Gaussiana simples, e aumentou com a elevação da temperatura de calcinação, atingindo 2,03  $\mu\text{m}$  ( $\pm 0,66$ ), 2,96  $\mu\text{m}$  ( $\pm 0,84$ ), 3,73  $\mu\text{m}$  ( $\pm 1,10$ ), 5,18  $\mu\text{m}$  ( $\pm 1,98$ ), 6,27  $\mu\text{m}$  ( $\pm 2,85$ ) e 9,02  $\mu\text{m}$  ( $\pm 3,57$ ) entre 650 °C e 900 °C. Isto significa que a microestrutura do CCTO cerâmico é dependente da temperatura de calcinação dos pós. O efeito desta resposta microestrutural nas propriedades não-ôhmicas é o de deslocamento da tensão de ruptura da cerâmica. Grãos menores implicam em maiores resistências por unidade de deslocamento elétrico pois num mesmo espaço unidimensional há maior concentração de contornos de grão para o fluxo eletrônico atravessar. Deste modo, uma microestrutura de grãos menores acarretará em maiores valores de tensão de ruptura. O menor valor de tensão de ruptura foi obtido para a cerâmica

produzida a partir do pó calcinado à 900 °C. Esta cerâmica possui maior tamanho médio de grão. Por outro lado, o coeficiente de não-linearidade foi maior para as amostras calcinadas em menores temperaturas, que possuem menores tamanhos médios de grão, de modo que os varistores para aplicação em baixa tensão tiveram coeficientes de não-linearidade mais baixos.

Além das temperaturas de calcinação e sinterização, o tempo de patamar em forno é outro parâmetro de suma importância no aperfeiçoamento de sistemas varistores. Estudos conduzidos por HUANG *et al.* (2013) mostram relação direta entre tempos de residência com valores de campo elétrico de ruptura e coeficiente de não linearidade do CCTO. Maiores tempos culminaram em materiais com campo elétrico de ruptura e coeficientes de não-linearidade menores. Esta relação torna complicada a obtenção de varistores aplicáveis em baixa tensão com ótimos valores de coeficiente de não-linearidade. Os mesmos autores realizaram um procedimento denominado *water-quenching*, que consiste basicamente no resfriamento rápido da cerâmica em água à temperatura ambiente. Este processamento se mostrou eficiente na obtenção de varistores de baixa tensão com respostas de não-linearidade mais rápidas.

ZHAO *et al.* (2019) assumiram que a substituição de Ti (IV) na posição de Cu (II) após perda de CuO em altas temperaturas de sinterização produzem defeitos doadores  $Ti_{Cu}^{\bullet}$ . Estes defeitos contribuem para a formação de grãos semicondutores e origem da permissividade colossal em sistemas cerâmicos de CCTO puros. Entretanto, o excesso de vacâncias de Cu (II) enfraquece este efeito dos doadores por combinação entre defeitos. O controle da perda de CuO durante a sinterização se faz importante para a síntese de cerâmicas a base de CCTO com propriedades de permissividade elétrica características deste titanato.

Em relação a dopagem, LI *et al.* (2009) afirmam que o íons trivalentes podem atuar como dopantes doadores eletrônicos ao substituírem o cálcio na estrutura do CCTO durante o processo de sinterização, provendo excesso de elétrons na estrutura do titanato, o que pode causar diminuição na resistência de grão do material. Ao mesmo tempo, íons Ca (II) e átomos de oxigênio migram para a região de contorno de grão, atuando como espécies aceptores, resultando num aumento da barreira Schottky entre grãos.

As observações de ZHAO *et al.* (2019) e LI *et al.* (2009) dizem que um aperfeiçoamento no processamento para perda controlada de Cu (II) da estrutura e conseqüente formação de fase de CuO no contorno, e paralela dopagem com íon trivalente deve resultar em CCTO cerâmico com excelentes características varistoras. A dopagem com óxidos varistores de valência tripla acarreta

em melhora significativa do coeficiente de não-linearidade, um dos fatores favoráveis no uso de cerâmicas de CCTO em baixa tensão.

Estudos conduzidos por XUE *et al.* (2016) encontraram padrão matemático de  $\phi_B$  e  $1/\beta$  em função do coeficiente  $\alpha$  para o CCTO puro e dopando com  $Ta^{4+}$ ,  $Y^{3+}$  e  $Zr^{4+}$ . O relato de que  $\phi_B$  e  $1/\beta$  apresentam mesmas tendências em suas mudanças em relação ao coeficiente  $\alpha$  sugere que a não-linearidade de um sistema varistor está associada com a espessura e altura da barreira de potencial. O aumento da altura e diminuição da espessura da barreira são considerados os principais responsáveis pela melhoria da resistência do contorno de grão e do coeficiente de não-linearidade em cerâmicas de CCTO.

A formação da barreira de potencial Schottky no contorno de grão é atribuída a diferenças na estrutura eletrônica de grão e contorno de grão. A heterogeneidade química pode diminuir a energia de Fermi local do contorno de grão, prendendo os elétrons que fluem até que a energia de Fermi do grão e contorno de grão se tornem iguais. Esta separação e acumulação de cargas pode originar uma camada de depleção no contorno de grão, e esse campo elétrico interno à camada de depleção dá origem a barreira de potencial Schottky na região de contorno de grão (Zhang *et al.*, 2019).

Zhang *et al.* (2019) estudaram o efeito de diferentes pH na síntese de CCTO por método sol-gel e observaram que a variação no pH resultou em variação da quantidade de cobre no contorno de grão, o que pode afetar a energia de Fermi local e introduzir armadilhas eletrônicas que induzem à variação na altura da barreira de potencial. Os mesmos autores relataram aumento na permissividade elétrica do CCTO para maiores valores de pH do sol precursor, e relacionaram isso com diferenças microestruturais das cerâmicas.

Estudos quanto a dopagem simples com elementos da série dos lantanídeos foram conduzidos por XUE *et al.* (2015). Eles observaram que a dopagem simples com íons desta série acarretam em deslocamento da aplicação dos varistores de CCTO para tensões mais elevadas, pois os mesmos causam diminuição no tamanho médio do grão, criando mais barreiras de potencial num mesmo intervalo de espaço. O mesmo estudo relata a característica que estes íons possuem em pronunciar o caráter não-ôhmico do CCTO, onde as cerâmicas dopadas com estes íons alcançaram coeficiente de não-linearidade consideravelmente maiores que para a amostra não dopada. Para a amostra dopada com érbio, o coeficiente  $\alpha$  atingiu o valor de 19,17, cerca de 4,5 vezes maior que o valor de  $\alpha$  de 4,31 relatado para o CCTO não-dopado. As dopagens com



neodímio e gadolínio resultaram em cerâmicas com respostas de  $\alpha$  iguais à 14,56 e 10,00, respectivamente. O lantânio, mais leve dos lantanídeos estudados, foi o elemento que menos deslocou a tensão de ruptura em relação aos outros elementos da série, e também gerou um material com maior caráter não-ôhmico frente ao não-dopado ( $\alpha= 6,89$ ). O Quadro 2 mostra uma lista de dopantes e respostas obtidas por diferentes autores no comportamento do CCTO.

QUADRO 2 - Papel dos dopantes nas propriedades de varistores a base de CCTO

(continua)

<b>Dopante</b>	<b>Resposta</b>
<b>Co<sup>2+</sup></b>	Aumento no coeficiente de não-linearidade e densificação, além de diminuição da corrente de fuga. Em baixas concentrações de Co (II), houve aumento do valor de campo elétrico de ruptura, que caiu em maiores concentrações do dopante (WANG <i>et al.</i> ; 2018; XU <i>et al.</i> ; 2019). Aumento de tamanho médio de grão e da resistência de contorno de grão (KAFI <i>et al.</i> ; 2017).
<b>Sn<sup>4+</sup></b>	Não acarretou em mudanças significativas nas propriedades não-ôhmicas na faixa de concentração estudada, porém os parâmetros dielétricos $\epsilon'$ e $\tan \delta$ melhoraram de 45.972 e 0,109 à 51.443 e 0,061, respectivamente, em relação ao CCTO não-dopado (LIU <i>et al.</i> ; 2012).

QUADRO 2 - Papel dos dopantes nas propriedades de varistores a base de CCTO

(continuação)

Dopante	Resposta
<p><b>La<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup> e</b> co-dopagem <b>La<sup>3+</sup>-Cr<sup>3+</sup></b></p>	<p>A resistência do contorno de grão aumentou no caso da co-dopagem, que teve a menor perda dielétrica numa ampla faixa de frequência. A baixa resistência de contorno para a amostra pura e dopada com Cr (III) acarretou na extinção das propriedades dielétricas em elevadas frequências. O CCTO dopado com La (III) e co-dopado com La-Cr possui maior estabilidade resistiva no contorno de grão, observado pelo baixo valor de <math>\tan \delta</math> (ARDAKANI <i>et al.</i>; 2012). Estudo de espectroscopia de impedância mostram que a formação de uma barreira na interface grão-contorno de grão é responsável pela elevada constante dielétrica para as amostras dopadas com La (III) (DUBEY <i>et al.</i>; 2011).</p>
<p>co-dopagem <b>Bi<sup>3+</sup>-Al<sup>3+</sup></b></p>	<p>Aumento substancial do campo elétrico de ruptura, com máximo em 1% (m/m) do dopante e consequente aumento do coeficiente de não-linearidade (REN <i>et al.</i>; 2018).</p>
<p><b>V<sup>5+</sup></b></p>	<p>Estudos conduzidos por SEN <i>et al.</i> (2010) mostram que o íon pentavalente de vanádio é convertido ao tetravalente, que substitui o Ti (IV) na estrutura do CCTO. A resposta para esse efeito é a diminuição do campo elétrico de ruptura em até 10 vezes, resposta variando de acordo com nível de dopagem, sendo, então, um dopante interessante para varistores à base de CCTO aplicáveis a baixas tensões.</p>
<p><b>Sr<sup>2+</sup></b></p>	<p>Aumento no tamanho médio de grão e consequente diminuição da campo elétrico de ruptura (HUANG <i>et al.</i>; 2017).</p>
<p><b>Ru<sup>3+</sup></b></p>	<p>A dopagem com rutênio acarretou em considerável diminuição na resistência do contorno de grão do CCTO. Além disso, a capacitância do contorno de grão caiu abruptamente. A caracterização quanto à propriedades não-ôhmicas não foi realizado (LI, W. <i>et al.</i>; 2017).</p>

## QUADRO 2 - Papel dos dopantes nas propriedades de varistores a base de CCTO

(continuação)

Dopante	Resposta
<p><b>Sr<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> e</b> co-dopagem <b>Sr<sup>2+</sup>-Ni<sup>2+</sup></b></p>	<p>O tamanho médio de grão dobrou na dopagem com Sr (II), triplicou para dopagem com Ni (II) e quadriplicou na dopagem dupla em relação ao CCTO puro, de 8,540 <math>\mu\text{m}</math>. O <math>\alpha</math> seguiu mesmo padrão, saltando de 3,33 para o CCTO puro e atingindo 11,62 para a amostra co-dopada (RHOUMA <i>et al.</i>; 2017).</p>
<p><b>Ga<sup>3+</sup></b></p>	<p>O aumento na concentração de dopante acarretou em diminuição no coeficiente de não-linearidade e da altura da barreira de potencial. Houve também aumento no tamanho médio de grão, culminando em diminuição do campo elétrico de ruptura (JUMPATAM <i>et al.</i>; 2013)</p>
<p><b>Eu<sup>3+</sup></b></p>	<p>Medidas de impedância complexa indicam aumento das resistências tanto do grão quanto do contorno com o aumento da concentração de íons európio (LI, M. <i>et al.</i>; 2017). Em paralelo, íons Eu trivalentes podem atuar como dopantes doadores substituindo o cálcio durante a sinterização, provendo excesso de elétrons na estrutura, o que diminui a resistência de grão. Ao mesmo tempo, os íons Ca (II) e átomos de oxigênio migram para a região de contorno, atuando como aceitadores, o que eleva a barreira de Schottky entre grãos (LI <i>et al.</i>; 2009).</p>
<p><b>Lantanídeos (La<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>, Gd<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>)</b></p>	<p>XUE <i>et al.</i> (2015) estudaram as propriedades não-ohmicas do CCTO quando dopados com alguns elementos da série dos lantanídeos e observaram que o tamanho médio de grão diminuiu proporcionalmente ao aumento do número atômico, o que acarretou em aumento considerável no campo elétrico de ruptura. O coeficiente de não-linearidade aumentou significativamente para as dopagens com os íons da série dos lantanídeos, com destaque para o Er (III) e Nd (III) onde o <math>\alpha</math> atingiu valores de 14,56 e 19,17, frente ao valor de 4,31 da amostra não-dopada.</p>

QUADRO 2 - Papel dos dopantes nas propriedades de varistores a base de CCTO

(continuação)

<b>Dopante</b>	<b>Resposta</b>
<b>Y<sup>3+</sup>, Zr<sup>4+</sup> e</b> co-dopagem <b>Y<sup>3+</sup>-</b> <b>Zr<sup>4+</sup></b>	A dopagem simples não resultou numa melhora significativa no coeficiente de não-linearidade. A dopagem com zircônio resultou em leve diminuição do campo elétrico de ruptura, resposta oposta à dopagem com ítrio e na co-dopagem ítrio-zircônio, onde o valor de campo elétrico de ruptura chegou a dobrar em relação ao CCTO não-dopado (XU <i>et al.</i> ; 2017).
co-dopagem <b>Y<sup>3+</sup>-Al<sup>3+</sup></b>	Aumento significativo da resistência do contorno de grão (DU <i>et al.</i> ; 2017).
co-dopagem <b>La<sup>3+</sup>-Zn<sup>2+</sup></b>	Em baixas concentrações de zinco, o efeito da co-dopagem é o de diminuição da resistência do contorno de grão. Para $x > 0.025$ , dada formulação $\text{Ca}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{Cu}_{3-x}\text{Zn}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ , o efeito é o de aumento da resistência do contorno de grão, porém, a causa desse efeito é, possivelmente, a aparente menor densificação (RANI <i>et al.</i> ; 2018).
<b>Fe<sup>3+</sup></b>	A dopagem do CCTO com íons ferro resultou em colapso do comportamento não-ôhmico da curva I-V. Houve aumento significativo na resistência de grão, que acarretou em diminuição da diferença entre resistência de grão e contorno de grão. Estas observações foram explicadas pela entrada de Fe (III) nos sítios de Cu (II), que acarretou a extinção de vacâncias de oxigênio pela compensação de cargas (YANG <i>et al.</i> ; 2012). MU <i>et al.</i> (2010) relataram que a resistência de grão do CCTO aumenta com o nível da dopagem. Este efeito, entretanto, é pouco pronunciado em baixas concentrações do dopante. Já a resistência do contorno cai quando a dopagem é feita em baixas concentrações, e aumenta significativamente em concentrações maiores de íons Fe (III).

QUADRO 2 - Papel dos dopantes nas propriedades de varistores a base de CCTO

(continuação)

Dopante	Resposta
<b>Bi<sup>3+</sup></b>	Diminuição no tamanho de grão e de cristalito para as amostras dopadas com bismuto (III). Formação de fase líquida de Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> durante processo de sinterização (XU <i>et al.</i> ; 2012). A dopagem causou aumento no campo elétrico de ruptura, e diminuição do coeficiente de não-linearidade em maiores níveis de dopante. Diminuição do tamanho médio de grão resultaram em diminuição na permissividade elétrica para as amostras dopadas, porém continuaram em níveis altos (10 <sup>3</sup> -10 <sup>4</sup> ) (LUO <i>et al.</i> ; 2009).
<b>Ni<sup>2+</sup></b>	A dopagem com níquel (II) acarretou em diminuição da resistência de grão e aumento da resistência de contorno, acarretando aprimoramento do $\alpha$ . Houve aumento do tamanho médio de grão, com consequente elevação da permissividade elétrica num fator próximo de 3 (BOONLAKHORN;PUTASAENG; <i>et al.</i> ; 2018).
<b>MgTiO<sub>3</sub></b>	O coeficiente de não-linearidade aumentou proporcionalmente ao dopante adicionado. A altura da barreira Schottky aumentou para baixas concentrações de MgTiO <sub>3</sub> e diminuiu consideravelmente em concentrações maiores do dopante. Em baixas concentrações, o Mg (II) ocupou o sítio de Cu (II) e auxiliou na migração do mesmo para o contorno. O aumento da concentração de Mg (II) reduziu a condutividade dos grãos por diminuir o processo de substituição de Ti (IV) por Cu (II), fator importante para geração de grãos semicondutores tipo-n (XIAO <i>et al.</i> ; 2018).
<b>Al<sup>3+</sup>, Nb<sup>5+</sup> e co-dopagem Al<sup>3+</sup>-Nb<sup>5+</sup></b>	A dopagem simples com Nb (V) resultou em material de menor campo elétrico de ruptura e resistência de contorno de grão frente a dopagem com Al (III) e a dopagem simultânea (BOONLAKHORN;KIDKHUNTHOD; <i>et al.</i> ; 2018). JIA <i>et al.</i> (2014) relataram campo elétrico de ruptura colossal para dopagem simples com Al (III).

## QUADRO 2 - Papel dos dopantes nas propriedades de varistores a base de CCTO

(conclusão)

<b>Dopante</b>	<b>Resposta</b>
co-dopagem <b>La<sup>3+</sup>-Nb<sup>5+</sup></b>	A co-dopagem teve efeito pronunciado de inibição de crescimento de grão. Aumento significativo na constante dielétrica à baixas frequências e temperatura ambiente se deu devido diminuição na espessura do contorno de grão (THOMAS <i>et al.</i> ; 2015)
<b>Ta<sup>4+</sup></b>	A dopagem com tântalo ajuda na formação de maiores e mais altas barreiras de contorno de grão quando comparado ao CCTO puro (0,795 eV para o CCTO puro e 0,821 eV para o dopado), o que conduziu melhora nas propriedades não-ôhmicas, observação associada com o incremento de clusters de vacâncias de Cu (II) e vacâncias de Ti (IV). Esta dopagem também causou diminuição nas fases ricas em cobre, bem como do tamanho médio de grão (XUE <i>et al.</i> ; 2016).
<b>Ge<sup>4+</sup></b>	A adição de Ge (IV) acarretou em aumento do tamanho médio de grão. Maiores concentrações de dopantes acarretaram em contornos de grão mais ricos em Cu (II) (AMARAL <i>et al.</i> ; 2009).
<b>Sm<sup>3+</sup> e</b> co-dopagem <b>Sm<sup>3+</sup>-</b> <b>Zn<sup>2+</sup></b>	Ambas dopagens culminaram em diminuição do tamanho médio de grão. A dopagem mista elevou o campo elétrico de ruptura em 10 a 20 vezes em relação ao CCTO puro. A resistência no contorno de grão aumentou. Na dopagem simples com Sm (III), o campo elétrico de ruptura dobrou em relação ao CCTO puro, e a resistência no contorno de grão caiu (BOONLAKHORN E THONGBAI; 2017). Observações semelhantes foram verificadas por THONGBAI <i>et al.</i> (2012) para a dopagem simples com Sm (III), que ainda verificaram que os valores de permissividade elétrica e $\tan \delta$ caíam com o incremento do dopante.
<b>Y<sup>3+</sup></b>	A dopagem com ítrio aumentou a concentração de fases ricas em cobre e o tamanho médio de grão do CCTO. Ainda, a altura da barreira de Schottky diminuiu com a dopagem (XUE <i>et al.</i> ; 2016).

Estes dopantes são adicionados ao CCTO com intuito de potencializar suas propriedades não-ôhmicas e/ou dielétricas. Os estudos a respeito da posição onde há a substituição iônica são, por vezes, conflitantes, sendo motivo de extensa pesquisa.

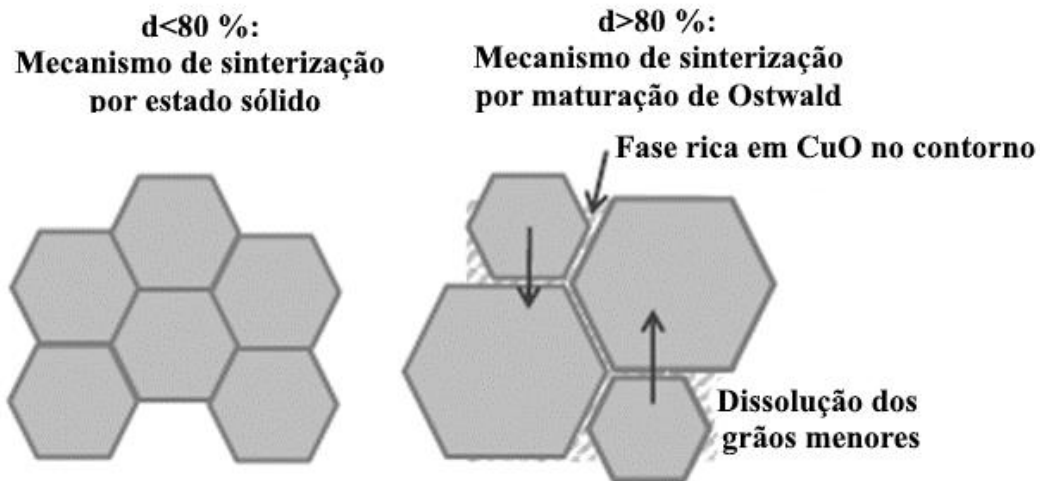
## 2.7 SINTERIZAÇÃO E DESENVOLVIMENTO MICROESTRUTURAL

Durante o processo de sinterização de cerâmicas via estado sólido, muitos mecanismos de difusão podem estar envolvidos, entretanto apenas a difusão por volume e por contorno de grão causam a migração de matéria do interior das partículas para a superfície do pescoço formado entre duas partículas, resultando em densificação do material. Para determinar o mecanismo dominante de difusão que controla a densificação, equações de retração durante sinterização isotérmica podem ser utilizadas (BERNACHE-ASSOLLANT; 1993).

O mecanismo de sinterização do CCTO foi estudado por RIQUET *et al.* (2019). Os autores encontraram que o mecanismo dominante de densificação no estágio inicial de sinterização do CCTO é o de difusão por contorno de grão. O crescimento de grão neste primeiro estágio é negligenciável. O tamanho médio de grão permanece aproximadamente constante para densidades entre 60%-80% da densidade real. Entretanto, crescimento de grão exacerbado foi observado para densidades próximas e maiores que 80% da densidade real. A análise microestrutural por Espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) revela fase rica em cobre segregada na região de contorno de grão. Na escala entre 60%-80% da densidade teórica, a curva de sinterização seguiu padrão linear de crescimento de grão. Isso confirma que a sinterização do CCTO via estado sólido está ocorrendo a partir de um mecanismo de difusão dominante durante o processo de sinterização nesta faixa de densidade, a difusão de contorno de grão. Em valores acima de 80% da densidade teórica, um crescimento anormal dos grãos de CCTO ocorre, o que explica a discrepância nas curvas de sinterização. Ao aumentar a temperatura de sinterização, há o aparecimento de uma fase rica em cobre no contorno de grão. Esta fase líquida promove o crescimento anormal de grãos do CCTO por processos de dissolução-difusão-precipitação, conhecidos como mecanismo de maturação de Ostwald. A consequência é que grãos menores desaparecem ao coalescerem com grãos maiores. A Figura 10 propõe um esquema para resumir

este mecanismo de crescimento de grãos do CCTO através do fenômeno de maturação de Ostwald para densidades superiores a 80% do valor teórico, bem como a de sinterização via estado sólido.

Figura 10 - Mecanismo de sinterização via estado sólido para densidades menores que 80% e mecanismo de maturação de Ostwald em densidades superiores a 80% da teórica, quando há formação de fase líquida que promove a dissolução de grãos de CCTO menores.



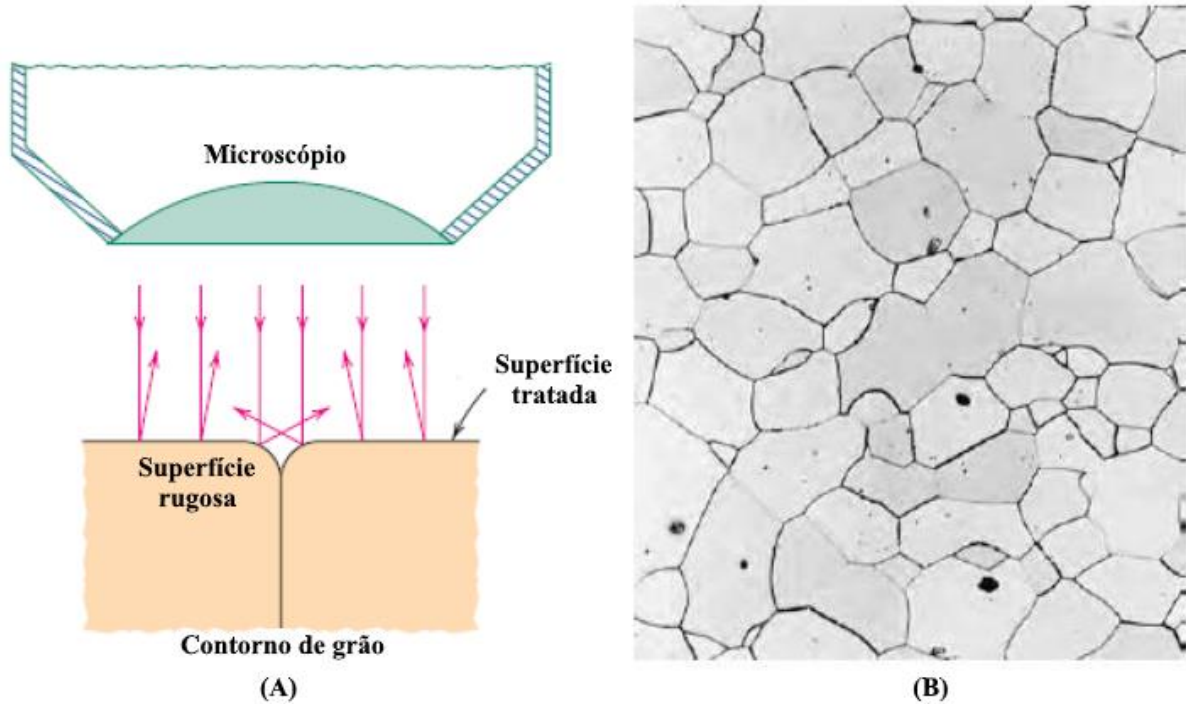
Fonte: RIQUET *et al.* (2019).

É importante citar que os elementos estruturais de materiais cerâmicos, grão e contornos de grão, são de dimensões microscópicas. Para visualização dos mesmos, contrastes em imagens geradas em microscópios são utilizados. As diferentes reflectâncias em diferentes regiões da microestrutura do material possibilita a verificação da microestrutura. Entretanto, para isso, preparações meticolosas na superfície do material são necessárias para revelar detalhes importantes da microestrutura de cerâmicas densas. Primeiramente, a superfície da pastilha deve ser lixada e polida. Esta etapa é realizada com abrasivos finos como lixas e pastas de polimento. A microestrutura de grão-contorno de grão pode então ser revelada pelo uso de reagentes químicos apropriados ou ataque térmico. Devido à maior reatividade química dos átomos ao longo da região de contorno de grão em relação aos do interior do grão, que estão mais estabilizados devido ao maior número de ligação, há dissolução dos mesmos para o interior do grão durante ataque térmico. Há, então, formação de sulcos, chamados de contornos de grão, que podem ser visualizados com técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura. A explicação para esse fenômeno ser possível se dá devido a reflexão da luz com ângulos diferentes dos grãos (Figura 11A). Os sulcos de contornos



de grão são claramente visíveis como linhas escuras (Figura 11B) no material policristalino (CALLISTER; 2007). Se os sulcos não ficarem nítidos, ataques químicos específicos podem ser realizados afim de remover a fase que ocupa esta região.

Figura 11 - (A) Seção de contorno de grão e sua superfície em sulco produzida após tratamento metalográfico e (B) Imagem da superfície polida e atacada química-termicamente de uma amostra policristalina.



Fonte: Adaptado de CALLISTER (2007).

### **3 OBJETIVOS**

#### **3.1 OBJETIVOS GERAIS**

- Produzir cerâmicas à base de CCTO em diferentes condições visando aprimoramento das propriedades não-ôhmicas e dielétricas.

#### **3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Verificar a influência dos parâmetros de processamento na densificação das amostras;
- Verificar a influência dos parâmetros de sinterização nas respostas elétricas;
- Definir as condições ótimas de calcinação e sinterização do CCTO para obtenção de cerâmicas densificadas com propriedades varistoras e capacitores otimizadas.
- Determinar o coeficiente de não-linearidade, campo elétrico de ruptura, constante dielétrica e corrente de fuga das amostras obtidas.

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 OBTENÇÃO DOS PÓS CALCINADOS

Os pós de  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (CCTO) foram obtidos por reação em estado sólido. Primeiramente, foram homogeneizados em moinho de bolas  $\text{CaCO}_3$  (P.A., Synth),  $\text{CuO}$  (P.A., Dinâmica) e  $\text{TiO}_2$  (P.A., J.T. Baker), na estequiometria 1:3:4 Ca:Cu:Ti. A homogeneização foi realizada em meio de álcool isopropílico, em frascos de polipropileno, com bolas de zircônia-magnésia ( $\text{ZrO}_2\text{:Mg}$ ), por tempo de 2 h. Posteriormente, os pós resultantes foram secos em estufa a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  e peneirados à 80 mesh. A calcinação foi realizada em forno tubular, atmosfera de ar estático, em cadinhos de platina, nas temperaturas de  $700\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $800\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $900\text{ }^\circ\text{C}$  e  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  por 4 h, com velocidade de aquecimento  $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ . Após a calcinação, os pós foram desaglomerados em almofariz de ágata e peneirados em peneira com abertura de 80 mesh.

A Tabela 1 resume condições de calcinação realizadas e nomenclatura para as amostras.

Tabela 1 - Temperatura de calcinação dos pós e o respectivo código utilizado.

<b>Nomenclatura dos pós</b>	<b>Temperatura de calcinação (<math>^\circ\text{C}</math>)</b>	<b>Tempo de calcinação (h)</b>
<b>CCTO700</b>	<b>700</b>	<b>4</b>
<b>CCTO800</b>	<b>800</b>	<b>4</b>
<b>CCTO900</b>	<b>900</b>	<b>4</b>
<b>CCTO1000</b>	<b>1000</b>	<b>4</b>

### 4.2 OBTENÇÃO DAS PASTILHAS SINTERIZADAS

Os pós obtidos, após a calcinação, foram compactados na forma de pastilhas por prensagem uniaxial à  $200\text{ MPa}$ , com pré-carga instantânea à  $100\text{ MPa}$ . Posteriormente, as pastilhas foram sinterizadas em cadinhos de platina em diferentes condições.

A escolha das condições de sinterização das pastilhas foi realizada utilizando como ferramenta um planejamento experimental do tipo 2<sup>3</sup>, de modo que, procedeu-se com a realização de 8 processamentos iniciais, onde os níveis escolhidos foram 700 °C e 800 °C para a variável temperatura de calcinação (Tc), 1050 °C e 1100 °C para a variável temperatura de sinterização (Ts), e 2 h e 6 h para a variável tempo de sinterização (ts).

Após avaliação dos resultados obtidos no planejamento experimental, procedeu-se de modo a utilizar alterando a temperatura de calcinação para 900 °C. Os níveis Tc e tc escolhidos foram mantidos em 1100 °C e 6 h. A justificativa para estes parâmetros de processamento foi abordada em detalhes no capítulo Resultados e Discussão. Em todas as sinterizações fixou-se as taxas de aquecimento e resfriamento em 10 °C min<sup>-1</sup>.

A Tabela 2 resume as condições empregadas no planejamento experimental, bem como a nomenclatura adotada para as amostras.

Tabela 2 – Condições de processamento adotadas no planejamento experimental 2<sup>3</sup> e as respectivas nomenclaturas.

	<b>Nomenclatura</b>	<b>Temperatura calcinação (°C)</b>	<b>Temperatura sinterização (°C)</b>	<b>Tempo sinterização (h)</b>
<b>1</b>	<b>C7102</b>	<b>700</b>	<b>1050</b>	<b>2</b>
<b>2</b>	<b>C7106</b>	<b>700</b>	<b>1050</b>	<b>6</b>
<b>3</b>	<b>C7112</b>	<b>700</b>	<b>1100</b>	<b>2</b>
<b>4</b>	<b>C7116</b>	<b>700</b>	<b>1100</b>	<b>6</b>
<b>5</b>	<b>C8102</b>	<b>800</b>	<b>1050</b>	<b>2</b>
<b>6</b>	<b>C8106</b>	<b>800</b>	<b>1050</b>	<b>6</b>
<b>7</b>	<b>C8112</b>	<b>800</b>	<b>1100</b>	<b>2</b>
<b>8</b>	<b>C8116</b>	<b>800</b>	<b>1100</b>	<b>6</b>
<i>Extra</i>	<i>C9116</i>	<i>900</i>	<i>1100</i>	<i>6</i>

### 4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

#### 4.3.1 Distribuição de Tamanho de Partícula

O tamanho de partícula dos pós foi obtido em um analisador de partículas Silas 920. Para isso, 200 mg do pó calcinado foi disperso em água deionizada com auxílio de ponteira ultrassônica, por 60 s.

#### 4.3.2 Análise de Fases Cristalinas

A composição de fases cristalinas dos pós e cerâmicas foi averiguada pela técnica de difratometria de raios X (DRX), em difratômetro ULTIMA IV/Rigaku, utilizando radiação  $\text{Cu K}\alpha$  de comprimento  $1,54 \text{ \AA}$  gerada à 40 kV/30 mA. A varredura foi realizada em ângulos  $2\theta$  entre  $3^\circ$  e  $100^\circ$ , com passo de  $0,02^\circ$  e velocidade  $2^\circ \text{ min}^{-1}$ . O preparo das amostras (pós e pastilhas cerâmicas) para DRX consistiu em maceração em almofariz e desaglomeração em peneira com abertura de 80 mesh.

#### 4.3.3 Medidas de Porosidade, Densidade e Retração Linear Após Queima

As pastilhas cerâmicas de CCTO foram caracterizadas, inicialmente, quanto sua porcentagem de densificação pelo método de imersão utilizando o princípio de Arquimedes, em metodologia adaptada da ASTM C20-00. Os cálculos de porosidade (P) (Equação 5) e densificação (D) (Equação 6) foram realizados pelas relações a seguir:

$$P(\%) = \frac{W-D}{W-S} \cdot 100 \quad (5)$$

$$D(\%) = 100 - P(\%) \quad (6)$$

Onde P (%) é a porosidade aparente percentual, e D é a densificação percentual do *bulk*, W é a massa da pastilha úmida ao ar, D é a massa da pastilha seca e S é a massa da pastilha suspensa em água.

A retração linear após queima (RLq) foi determinado segundo a norma MB-305 (ABNT), de acordo com a Equação 7. Este procedimento baseia-se em aferir as medidas físicas de diâmetro e espessura das pastilhas antes e após processo de sinterização.

$$RLq = \frac{d_i - d_f}{d_i} \cdot 100 \quad (7)$$

#### 4.3.4 Distribuição de Tamanho de Grão

A morfologia dos pós e das cerâmicas foram analisadas em Microscópio Eletrônico de Varredura *Mira3/Tescan*, alocado no Complexo de Laboratórios Multiusuários (C-Labmu) da UEPG. Foram realizadas análises elementares semiquantitativas dos pós por Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios X (EDS), equipamento acoplado ao MEV.

A preparação da amostra para MEV-EDS dos pós consistiu em: 1) suspensão do pó em meio de álcool isopropílico com auxílio de ponteira ultrassônica; 2) gotejamento da suspensão no suporte e secagem. Este procedimento foi repetido até visualização de fina camada do pó na superfície do suporte. Posteriormente, as amostras foram recobertas pela deposição de ouro por *Sputtering*

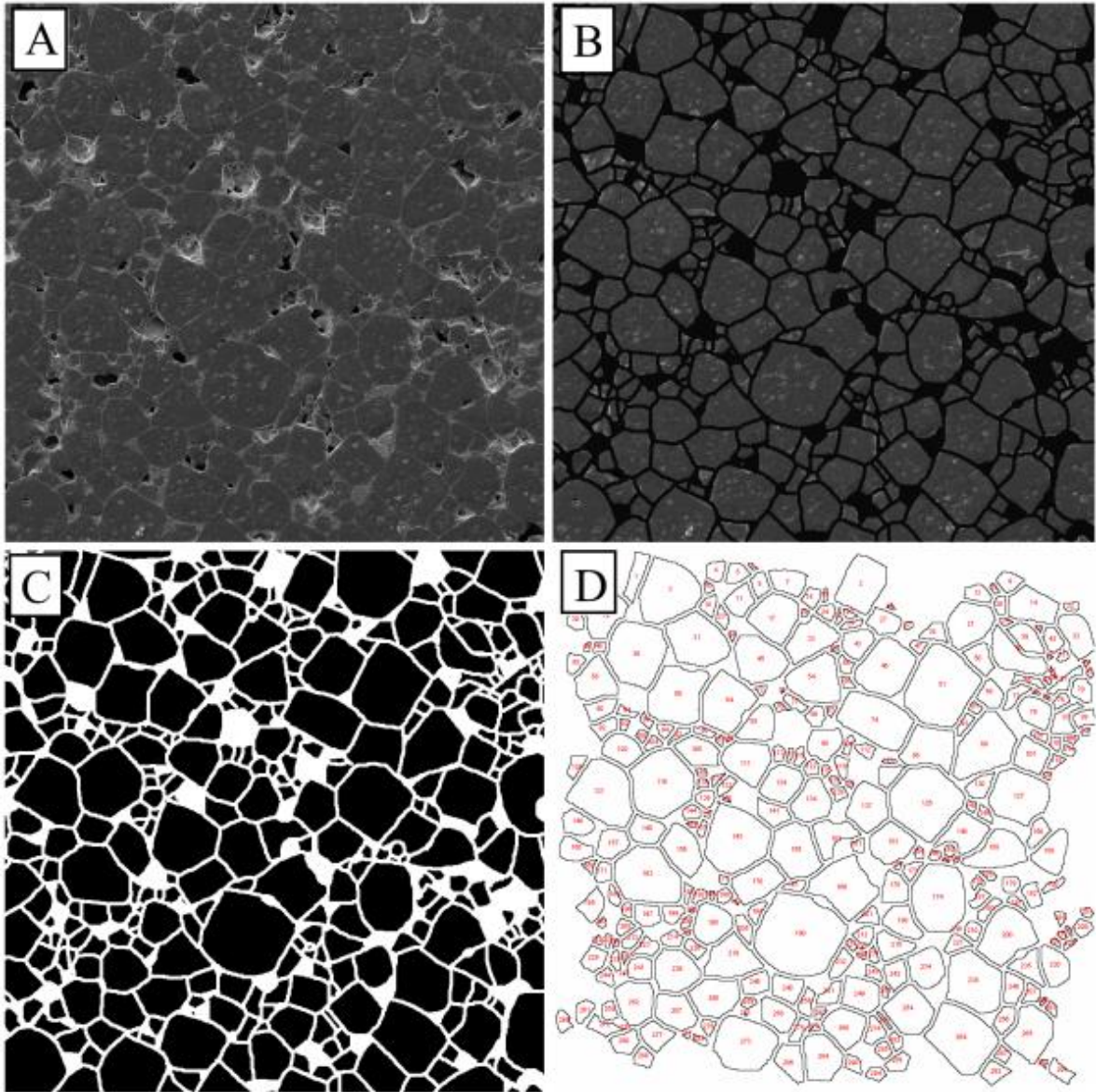
No caso das cerâmicas sinterizadas, primeiro fraturou-se a pastilha. O objetivo da fratura foi analisar da área da sessão transversal por MEV. A outra parte da cerâmica foi polida e tratada termicamente para revelar as regiões de contorno de grão. O procedimento consistiu em 1) embutimento das pastilhas em resina poliéster; 2) lixamento utilizando lixas em granulometrias mais grossas para mais finas (entre #240 e #600); 3) polimento com pasta de diamante; 4) desembutimento das amostras polidas, realizado por aquecimento em estufa a 100 °C por 5 minutos; 5) limpeza das cerâmicas em banho ultrassônico de álcool isopropílico; 6) realização de corte com disco de corte; 7) tratamento térmico por 5 minutos em temperaturas 50 °C abaixo da

temperatura de sinterização da amostra; 8) tratamento ácido com HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> por 1 h. As amostras tratadas termo e quimicamente foram coladas em suporte e recobertas com filme de ouro.

As imagens foram tratadas para determinação de tamanho de grão de acordo com a ASTM E 1382-97 e analisadas quanto à distribuição de tamanho utilizando o programa de tratamento de imagens *ImageJ*, em metodologia adaptada de MARCOMINI E DE SOUZA (2011).

Os grãos (Figura 12A) foram contornados utilizando a ferramenta pincel, espessura 5 (Figura 12B), isolando-os. A imagem foi convertida para formato binário, necessário para que o *software* realize os cálculos matemáticos (Figura 12C). As imagens são processadas para individualização dos grãos e realização de contagem de número e tamanho de grão (Figura 12D), dados sumarizados automaticamente em tabela. O critério para escolha da magnificação das imagens geradas no MEV foi de que ela deveria conter cerca de 200 grãos por foto, conforme ASTM E 1382-97.

Figura 12 - Ilustração do tratamento das imagens feitas em MEV no software *ImageJ*.



Fonte: Autor.



#### 4.3.5 Medidas Elétricas

Para a caracterização elétrica em corrente contínua e corrente alternada, as pastilhas cerâmicas tiveram, inicialmente, suas superfícies lixadas, com auxílio de lixas com diferentes granulometrias. Logo após, a superfície foi metalizada com eletrodo de prata, pelo método serigráfico e levou-se ao forno à 750 °C por 30 min. A condutividade em toda superfície foi analisada com um multímetro para averiguar se a área recoberta estava condutora em toda extensão e se não havia fuga de corrente pela área não-recoberta do material cerâmico. As medidas elétricas em AC foram realizadas utilizando um potenciostato Autolab PGSTAT30-Metrohm na faixa de frequência entre  $10^1$  a  $10^6$  Hz, atmosfera de ar estático, campo elétrico de 0,3 V, sem nível de polarização, nas temperaturas de 25 °C, 50 °C, 70 °C, 90 °C e 110 °C. Os dados de impedância coletados foram corrigidos a partir dos dados geométricos, aferidos com paquímetro.

Em paralelo às medidas em AC, foram avaliadas as características de densidade de corrente-campo elétrico (J-E) em DC, nas mesmas temperaturas, utilizando um analisador de alta voltagem Keithley 2410. O campo elétrico de ruptura ( $E_b$ ) foi obtido diretamente da curva J-E para valores de  $J=1 \text{ mAcm}^{-2}$ . A corrente de fuga ( $I_f$ ) foi obtida a partir do valor de  $0,7E_b$ , e o coeficiente de não-linearidade foi obtido a partir do coeficiente angular da curva  $\ln J$ - $\ln E$ , para valores entre  $1 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ . As respostas I-V foram coletadas em diferentes faixas de tensão, característica de cada processamento e dependente da temperatura de análise, porém a taxa de aquisição de dados utilizada foi constante durante todas as análises,  $26,6 \text{ V s}^{-1}$ .

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 ANÁLISE DE FASES, TAMANHO DE PARTÍCULA E MICROESTRUTURA DOS PÓS CALCINADOS

Os pós obtidos nas calcinações à 700 °C, 800 °C, 900 °C e 1000 °C foram analisados quanto às fases cristalinas pela técnica de difratometria de Raios X. A Figura 13 compara o DRX dos pós calcinados entre 700 °C e 1000 °C por tempo de 4 h. Observou-se que há formação da fase CCTO (PDF 75-2188) em todos os pós calcinados, no entanto, as amostras, CCTO700, CCTO800 e CCTO900, apresentam as fases secundárias TiO<sub>2</sub> e CuO. Na temperatura de 700 °C, há predominância de TiO<sub>2</sub> na forma anatase (PDF 2-387), enquanto a 800 °C, há uma diminuição na intensidade desses picos e a presença do TiO<sub>2</sub> na forma rutilo (PDF 3-1122). Essa transição das fases anatase-rutilo a temperaturas próximas a 800 °C está de acordo com estudos de mecanismo de síntese do CCTO realizados por OUYANG *et al.* (2014) e GOUMA E MILLS (2001).

A fase de CuO (PDF 44-706) persiste até temperatura de calcinação de 900 °C. Em temperatura de 1000 °C somente foi observada a fase CCTO. Esta temperatura é comumente empregada na calcinação durante processo de síntese de CCTO por mistura de óxidos (LI, M. *et al.*; 2017; RHOUMA *et al.*; 2017). O motivo para o comum emprego desta temperatura para a calcinação do pó é exatamente por ser uma das temperaturas mais baixas em que se consegue obter o CCTO em fase única a partir deste método de síntese.

As reações envolvidas na formação do CCTO por reação em estado sólido podem ser descritas pelo polimorfismo de TiO<sub>2</sub> (equação 8) e sua reação com óxidos de cálcio e cobre (equação 9). A presença de fases intermediárias pode ser o resultado de reações incompletas ou da decomposição da fase CCTO, decomposição esta, que ocorre preferencialmente durante o processo de sinterização (JACOB *et al.*; 2008).

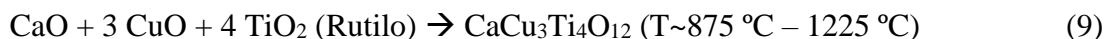
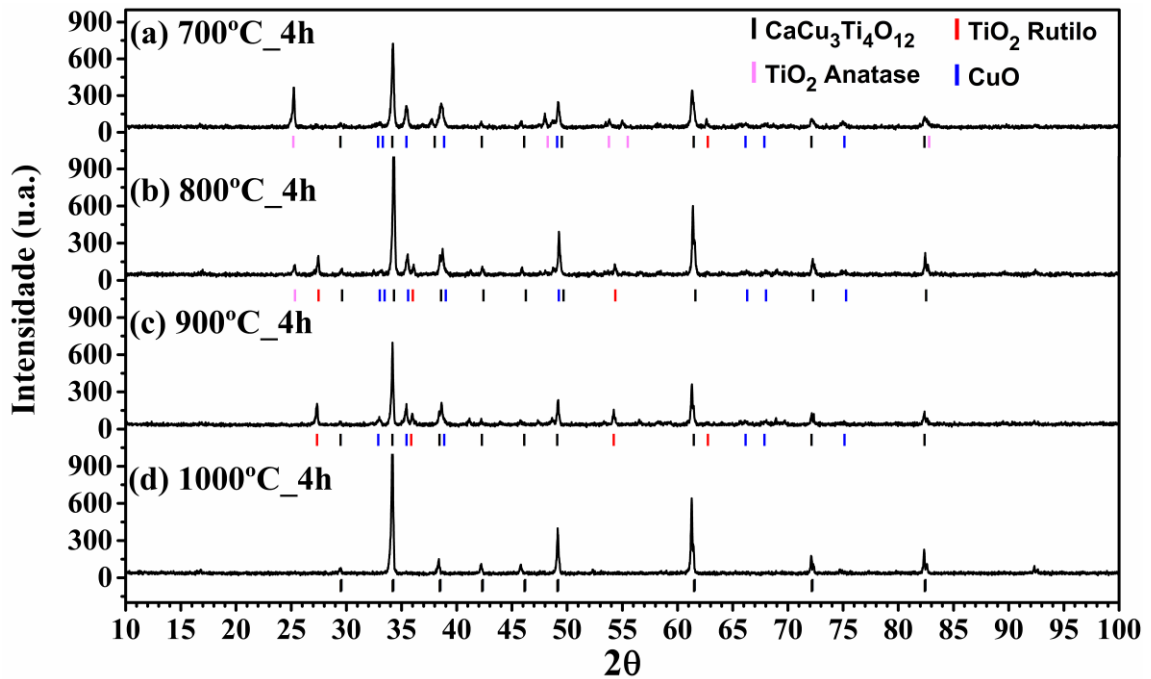


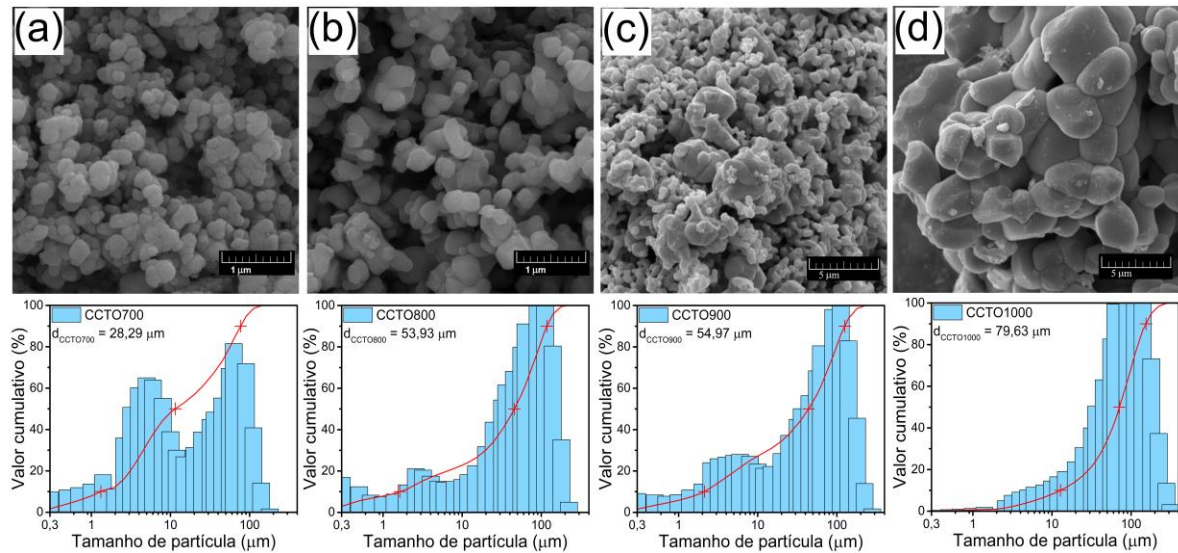
Figura 13 - Difratoogramas de raios X dos pós calcinados à 700 °C, 800 °C, 900 °C e 1000 °C, por 4 h.



O acompanhamento do perfil de fases cristalinas foi avaliado juntamente à microestrutura e tamanho do particulado que foi obtido em cada calcinação. A Figura 14 mostra as imagens de microscopias dos pós calcinados e respectivas distribuição de tamanho de partícula. É possível observar que há aumento no tamanho médio dos grãos com a elevação da temperatura de calcinação, de 28,29  $\mu\text{m}$  à 700 °C para 79,63  $\mu\text{m}$  à 1000 °C. Nota-se que a 700 °C as partículas apresentam formato esférico, com uma distribuição bimodal bem definida com concentração maiores de tamanhos entre 5  $\mu\text{m}$  e 60  $\mu\text{m}$ . A 800 °C e 900 °C o tamanho médio de partícula praticamente dobra, a distribuição bimodal se mantém, mas há redução na concentração de partículas menores que 10  $\mu\text{m}$  e aumento nos tamanhos próximos a 100  $\mu\text{m}$ . O crescimento das partículas é resultado da ativação dos primeiros estágios de sinterização, na qual as partículas se aproximam para formar uma região de pescoço (Figura 14 (b)), levando a difusão de massa que ocorre das partículas pequenas para as maiores com o objetivo de reduzir a energia superficial elevada das mesmas. Partículas grandes (> 5  $\mu\text{m}$ ) rodeadas de partículas pequenas (< 1  $\mu\text{m}$ ) são evidentes na Figura 14 (c). Seguindo com aumento de temperatura, nota-se que à 1000 °C a distribuição de tamanhos de partículas passa a ser monomodal, deslocada para direita, na direção de tamanhos de partícula superior a 100  $\mu\text{m}$ , com valor médio de 79,63  $\mu\text{m}$ . O MEV da

Figura 14 (d) mostra a presença de aglomerados compostos por grãos grosseiros grandes com região de contorno de grão bem definidas.

Figura 14 - Imagens de microscopia eletrônica dos pós calcinados à A) 700 °C, B) 800 °C, C) 900 °C e D) 1000 °C, por 4 h e seus respectivos resultados de distribuição de tamanho de partícula.



A distribuição monomodal do pó calcinado à 1000 °C é um problema para densificação apropriada da cerâmica que será produzida a partir do mesmo. A tendência é que, numa distribuição desse tipo, o empacotamento do particulado seja menor, e a densidade à verde da pastilha produzida seja baixa. Esses espaços vazios culminarão em poros durante a sinterização do material. Já no pó com distribuição bimodal, caso das amostras CCTO700, CCTO800 e CCTO900, partículas menores mesclam-se às maiores de modo a diminuir a quantidade de espaços vazios, e a cerâmica terá maior grau de densificação. A distribuição monomodal do pó calcinado à 1000 °C serviu como critério para descartar esse pó, de modo que ele não foi empregado para o processamento de cerâmicas densas. Além disso, é reportado que a presença de pequenas quantidades de CuO podem auxiliar no processo de sinterização do CCTO por meio da formação de fase líquida de CuO (KIM *et al.*; 1999; HUANG *et al.*; 2001; HUANG E CHEN; 2002). A temperatura de formação de eutético para o pseudobinário CuO – TiO<sub>2</sub> varia entre os estudos, sendo reportadas temperaturas de 900 °C (LU *et al.*; 2001), 950°C (LEE *et al.*; 2014) e de 1000 °C (DE LA RUBIA, M. A. *et al.*; 2012).

## 5.2 MEDIDAS DE DENSIFICAÇÃO, RETRAÇÃO, TAMANHO DE GRÃO E ANÁLISE DE FASES DAS PASTILHAS CERÂMICAS

O acompanhamento da densificação de um material que tem aplicações elétricas é de suma importância pois uma cerâmica mal densificada apresentará poros residuais. Em caso de aplicação como componente eletrônico, esta porosidade limitará a tensão máxima a qual o mesmo poderá ser submetido. A porosidade em uma cerâmica atuará como uma região isolante, fazendo papel similar ao de um contorno de grão. Entretanto, o poro, apesar de ser resistivo como a região de contorno, obviamente não possui a propriedade não-ôhmica que surge em contornos de grão de alguns materiais, tais como de estudo.

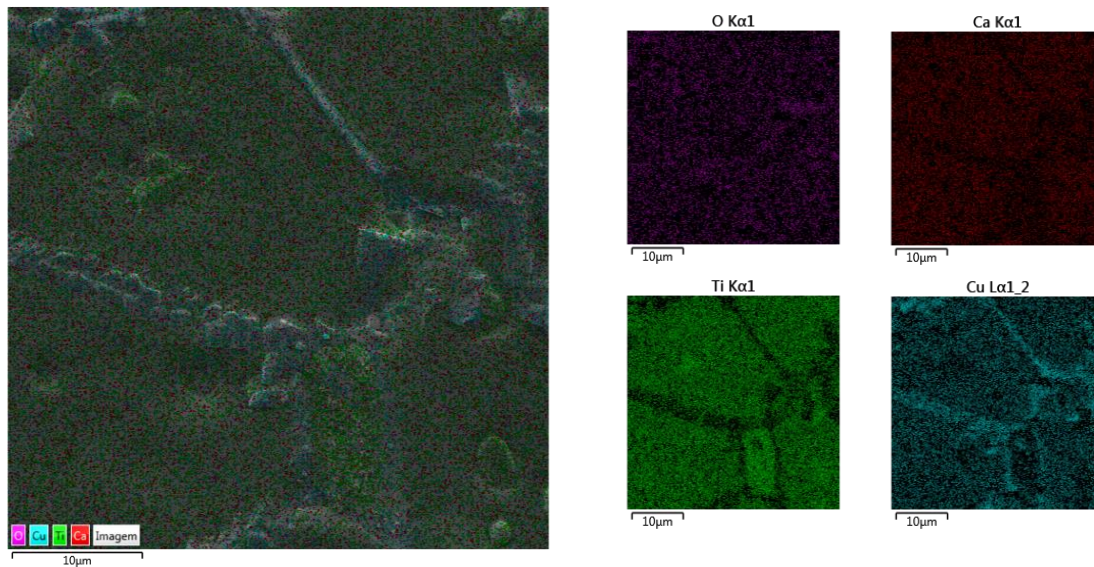
É de interesse que o componente cerâmico possua a menor porosidade possível. As medidas elétricas podem ser interpretadas erroneamente sem as medidas de porosidade do material, pois a resistividade obtida pode ser resultado da porosidade da cerâmica, e não do material que a compõe. A retração linear de queima, RLq, por sua vez, é uma medida que avalia a sinterização do material. Ela mede a retração e pode ser utilizada para avaliar a densificação durante a sinterização. A Tabela 3 traz os resultados de porcentagem de porosidade e de retração linear de queima (RLq), bem como os resultados de densidade do *bulk*, apresentado a fins comparativos. Os dados de porcentagens de porosidade aparente e RLq mostrados na Tabela 3 são médias de triplicatas e respectivos desvios padrão ( $\pm$ ).

Tabela 3 - Porcentagem de porosidade e retração linear de queima (RLq) das amostras sinterizadas.

Amostra	Porosidade aparente (%)		RLq (%)	
		$\pm$		$\pm$
C7102	3,8	1,4	20,1	0,2
C7106	3,2	0,8	20,5	0,4
C7112	5,0	1,0	19,8	0,1
C7116	4,5	0,9	21,0	0,6
C8102	2,4	0,6	19,6	0,4
C8106	4,0	1,3	20,2	1,1
C8112	1,3	0,4	20,2	1,1
C8116	2,7	0,2	21,4	0,5

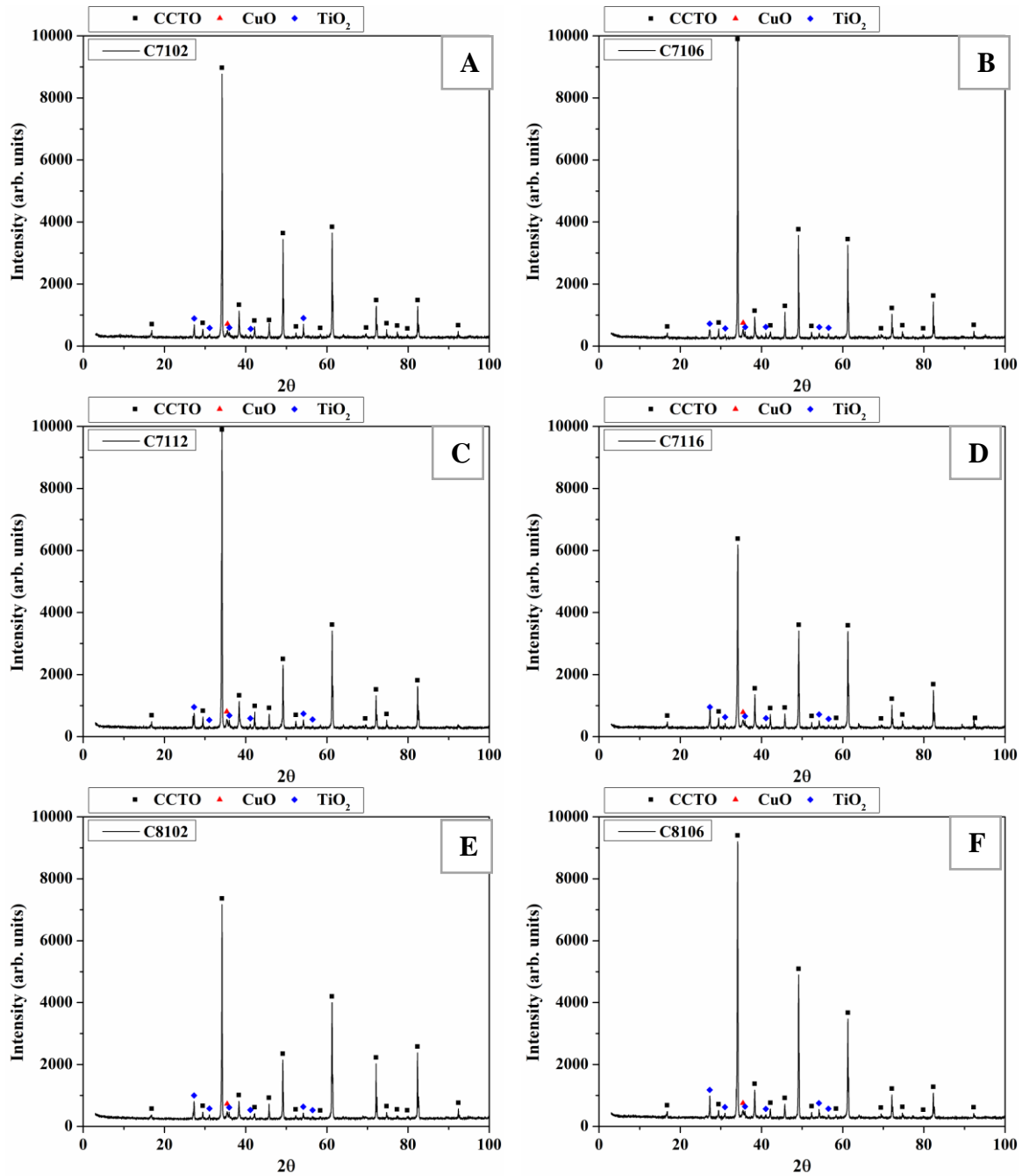
Observa-se na Tabela 3 que os valores de porosidade obtidos para todas as cerâmicas a base de CCTO, preparados por mistura de óxidos, foram iguais ou abaixo de 5,0%. Os valores semelhantes de retração linear, das cerâmicas C7102-C8116, indicam que as mesmas sinterizaram por mecanismo semelhante. O óxido de cobre funde a temperaturas próximas à 1000 °C, de modo que, a presença deste óxido como fase secundária nos pós calcinados (figura 13), possibilita a formação de fase líquida durante a sinterização. A densificação por formação de fase líquida, provavelmente, foi o mecanismo principal na sinterização destas amostras. Comumente, a soma dos tempos de calcinação e sinterização utilizados na maioria dos estudos publicados para o CCTO via mistura de óxidos ultrapassa 20 h (LI, M. *et al.*; 2017; RHOUMA *et al.*; 2017; REN *et al.*; 2018; CHENG *et al.*; 2019). Este elevado tempo de processamento em altas temperaturas é um dos empecilhos para aplicações práticas do CCTO em equipamentos eletrônicos. Logo, a presença de fases secundárias de CuO no pó de CCTO teve efeito positivo na densificação e diminuição no tempo total de processamento. A Figura 15 mostra a análise de microscopia e o EDS. Nela pode-se observar gradiente de concentração de CuO na amostra C8116. Este efeito é idêntico para todas as cerâmicas oriundas dos pós calcinados à 700 °C e 800 °C. A formação de fase líquida rica em CuO é o responsável pelo mecanismo de maturação de Ostwald, observados por RIQUET *et al.* (2019) para o CCTO, observável experimentalmente pelos depósitos de CuO no contorno de grão, que solidificaram durante a etapa de resfriamento. O transporte de massa pela fase líquida de CuO torna a densificação com cinética elevada se comparada ao mecanismo de sinterização via estado sólido.

Figura 15 - Contrastes químicos observados na região de contorno de grão da amostra C8116.



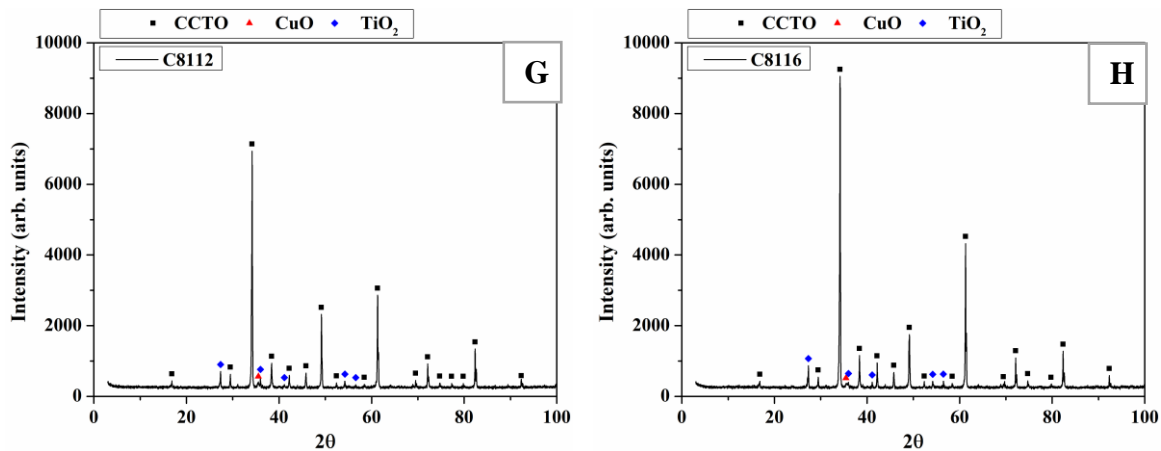
Os difratogramas de raios X dos pós das cerâmicas produzidas estão mostrados na Figura 16. Observa-se que em todos os processamentos do planejamento fatorial resultaram em cerâmicas com fases secundárias de CuO e TiO<sub>2</sub>. A confirmação da presença de pequenas quantidades de CuO justificam a percentagem de densificação das cerâmicas. A literatura reporta que, quando presente essa fase, a sinterização do CCTO ocorre por formação de fase líquida (KIM *et al.*; 1999; HUANG *et al.*; 2001; HUANG E CHEN; 2002).

Figura 16 - Difratoformas de raios X das amostras A) C7102, B) C7106, C) C7112, D) C7116, E) C8102, F) C8106, G) C8112 e H) C8116.





Cont. Figura 17 - Difratoogramas de raios X das amostras A) C7102, B) C7106, C) C7112, D) C7116, E) C8102, F) C8106, G) C8112 e H) C8116.



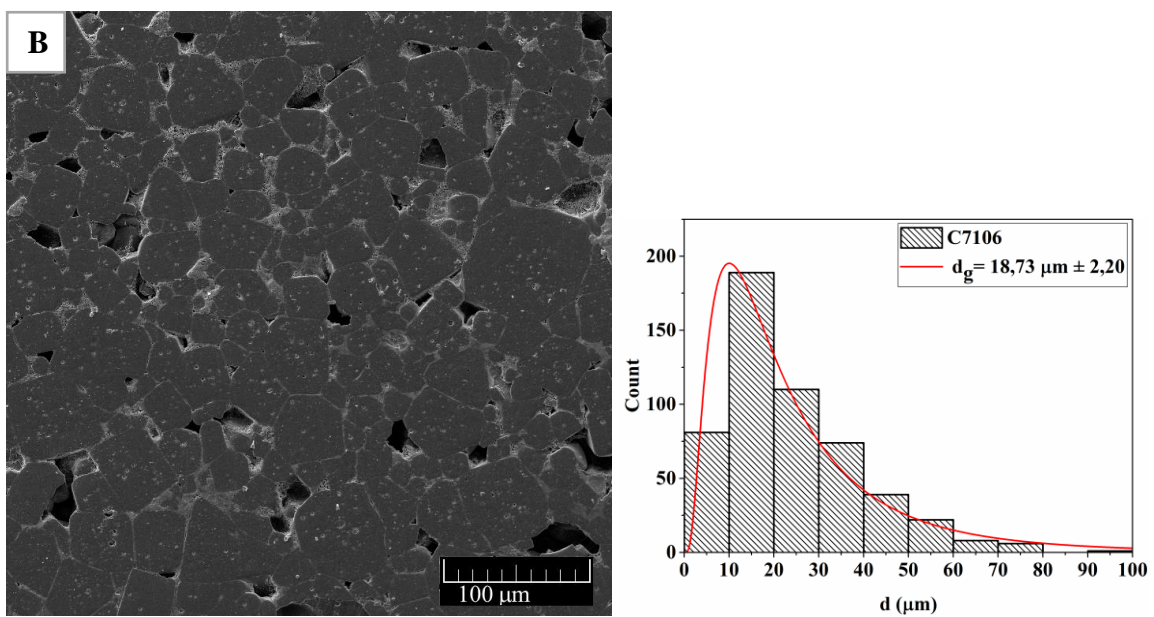
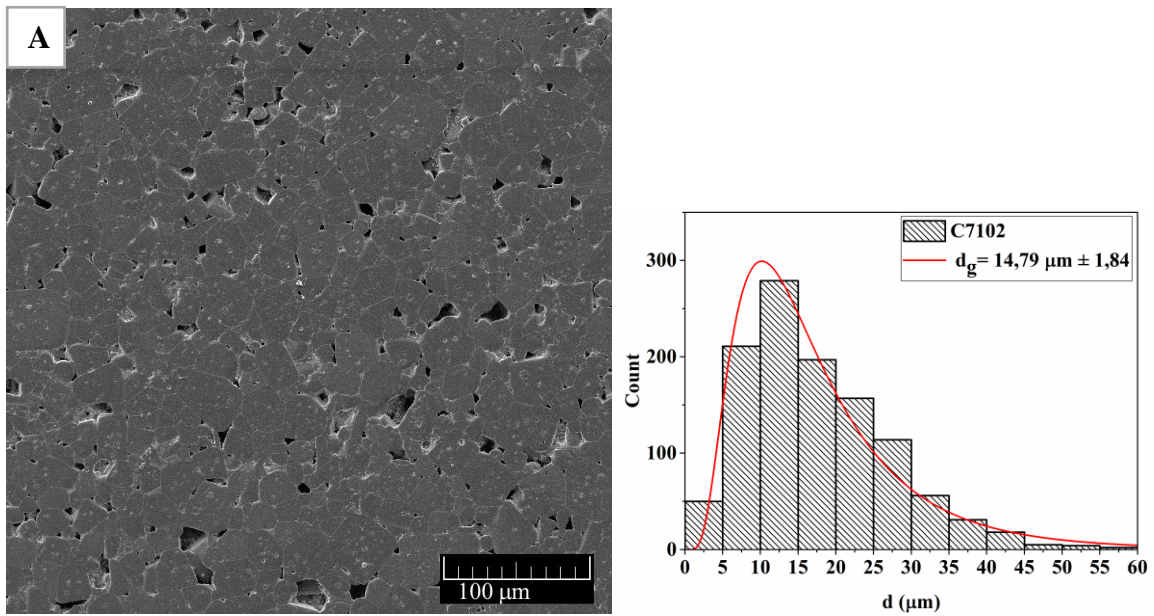
A Tabela 4 resume os resultados de tamanho médio de grão das cerâmicas processadas, cujas imagens de MEV e respectivas distribuições estão mostradas na Figura 17.

Tabela 4 - Resultados de tamanho médio de grão obtidos para as cerâmicas preparadas em diferentes condições.

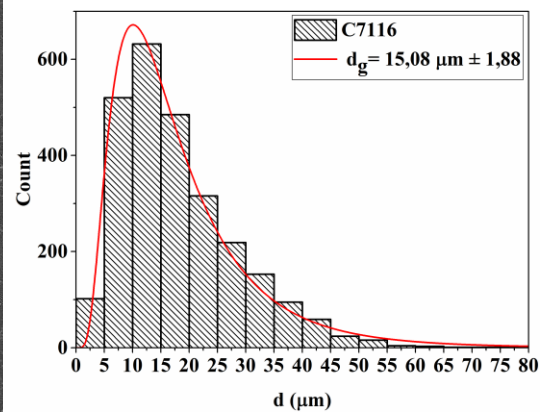
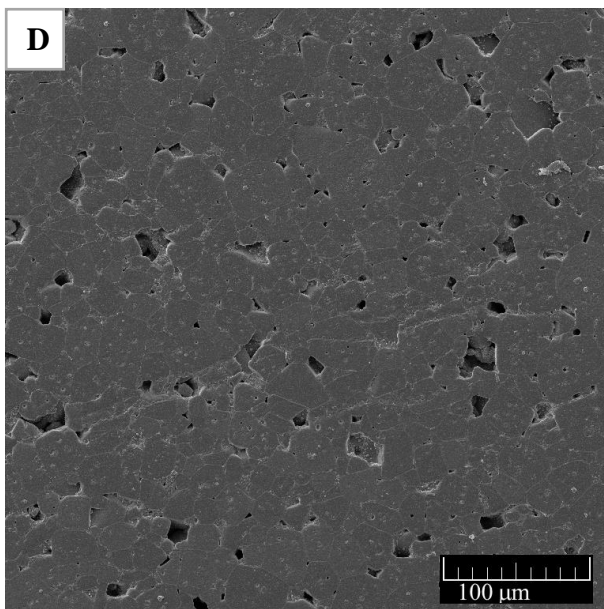
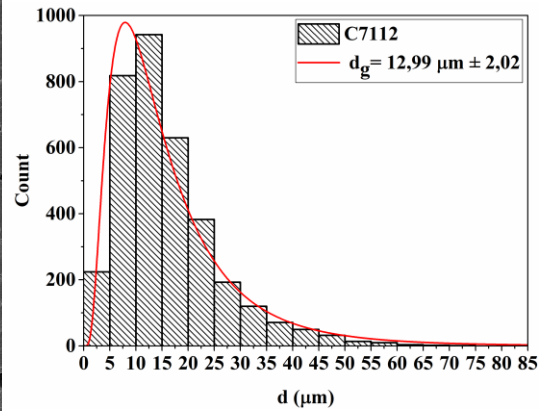
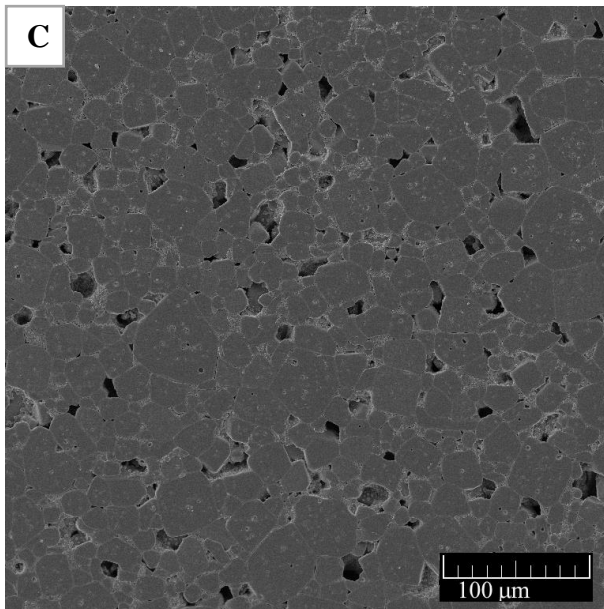
Amostra	G ( $\mu\text{m}$ )
<b>C7102</b>	$14,79 \pm 1,84$
<b>C7106</b>	$18,73 \pm 2,20$
<b>C7112</b>	$12,99 \pm 2,02$
<b>C7116</b>	$15,08 \pm 1,88$
<b>C8102</b>	$12,60 \pm 2,19$
<b>C8106</b>	$18,22 \pm 2,04$
<b>C8112</b>	$10,86 \pm 1,92$
<b>C8116</b>	$17,22 \pm 1,72$

A comparação de tamanhos médios de grão das amostras nos diz que as temperaturas de calcinação e sinterização resultaram em respostas de G dentro do desvio padrão. Isso quer dizer que, aparentemente, ambas as variáveis de temperatura não tiveram efeitos substanciais nas respostas de tamanho médio de grão. Já quanto ao tempo de sinterização, todas as amostras sinterizadas à 6 h tiveram seu tamanho de grão maiores que as sinterizadas por 2 h, efeito obtido devido maior cinética para crescimento de grão.

Figura 17 - Microestrutura e respectivos gráficos de distribuição de tamanho de grão das amostras A) C7102, B) C7106, C) C7112, D) C7116, E) C8102, F) C8106, G) C8112 e H) C8116.

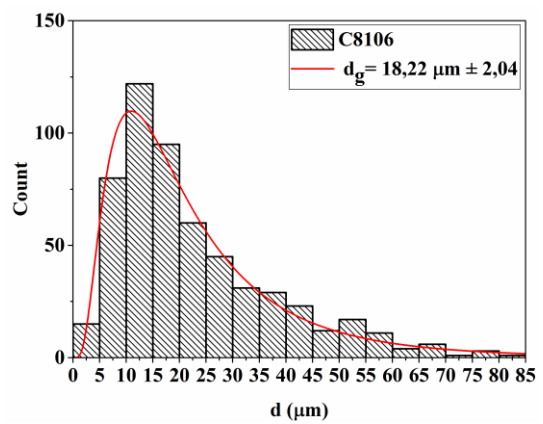
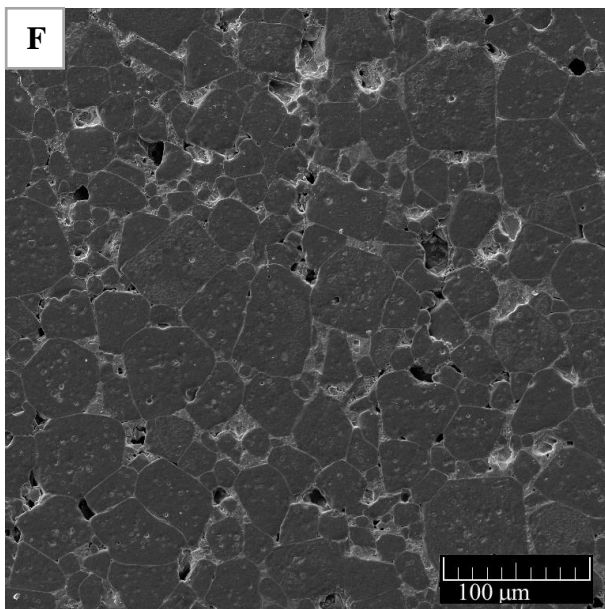
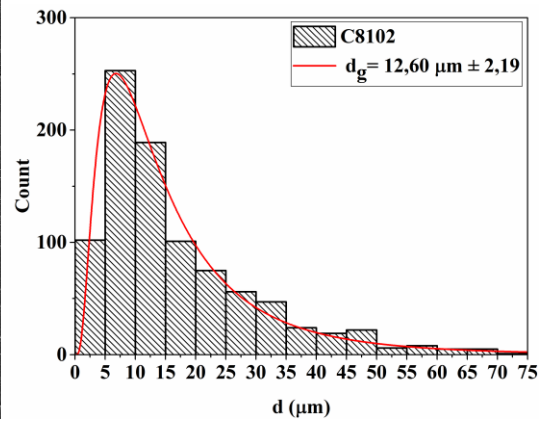
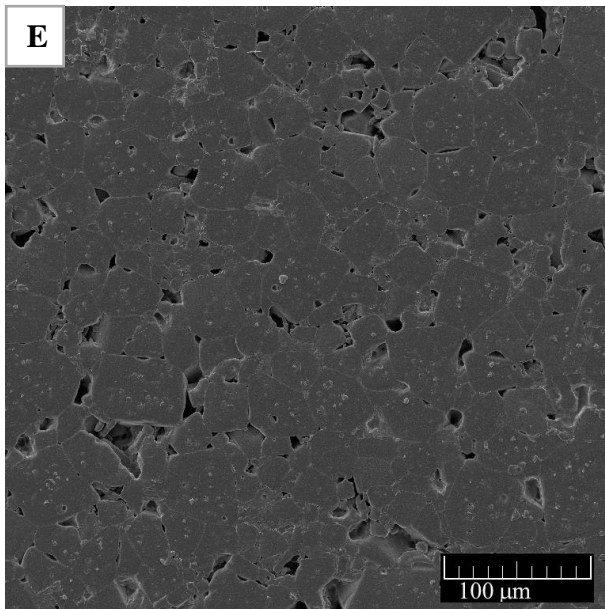


Cont. Figura 17 - Microestrutura e respectivos gráficos de distribuição de tamanho de grão das amostras A) C7102, B) C7106, C) C7112, D) C7116, E) C8102, F) C8106, G) C8112 e H) C8116.

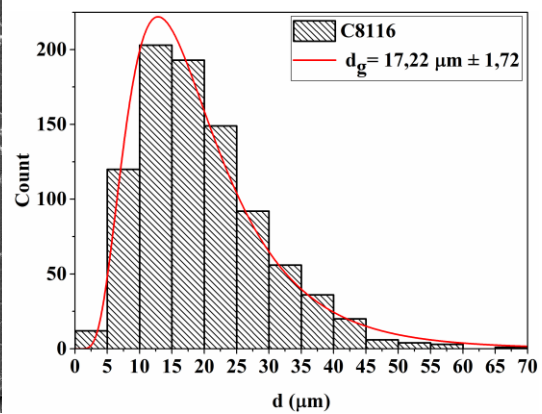
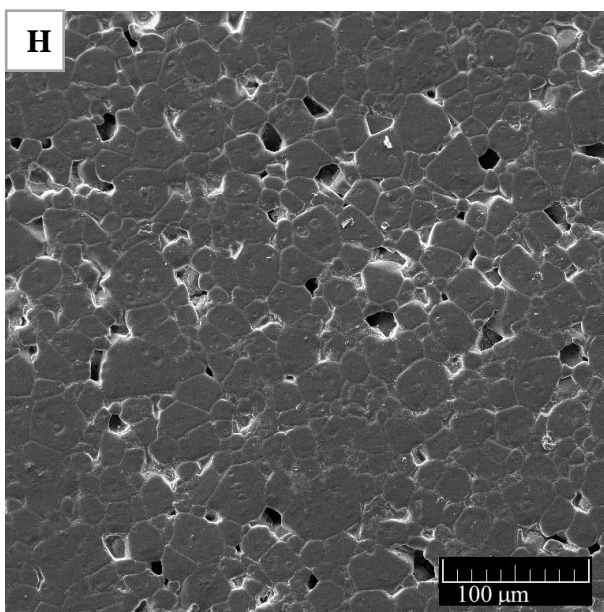
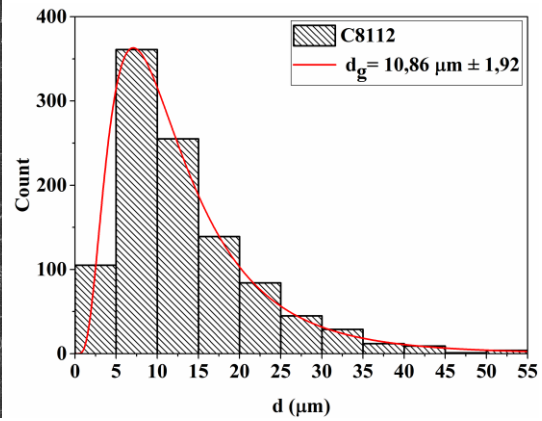
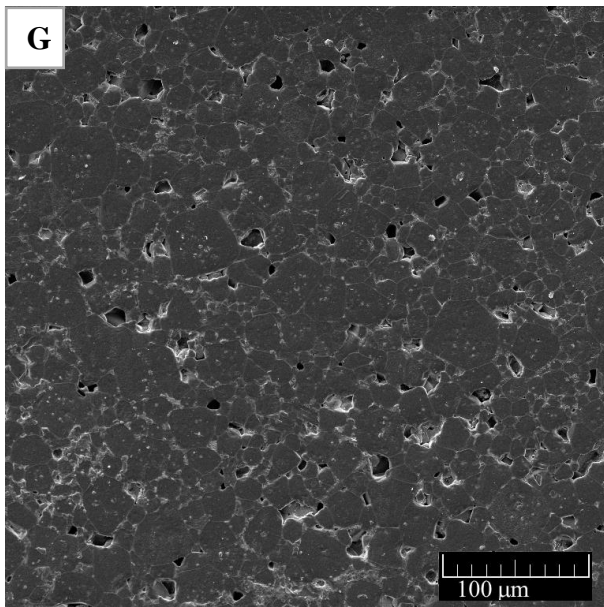




Cont. Figura 17 - Microestrutura e respectivos gráficos de distribuição de tamanho de grão das amostras A) C7102, B) C7106, C) C7112, D) C7116, E) C8102, F) C8106, G) C8112 e H) C8116.



Cont. Figura 17 - Microestrutura e respectivos gráficos de distribuição de tamanho de grão das amostras A) C7102, B) C7106, C) C7112, D) C7116, E) C8102, F) C8106, G) C8112 e H) C8116.



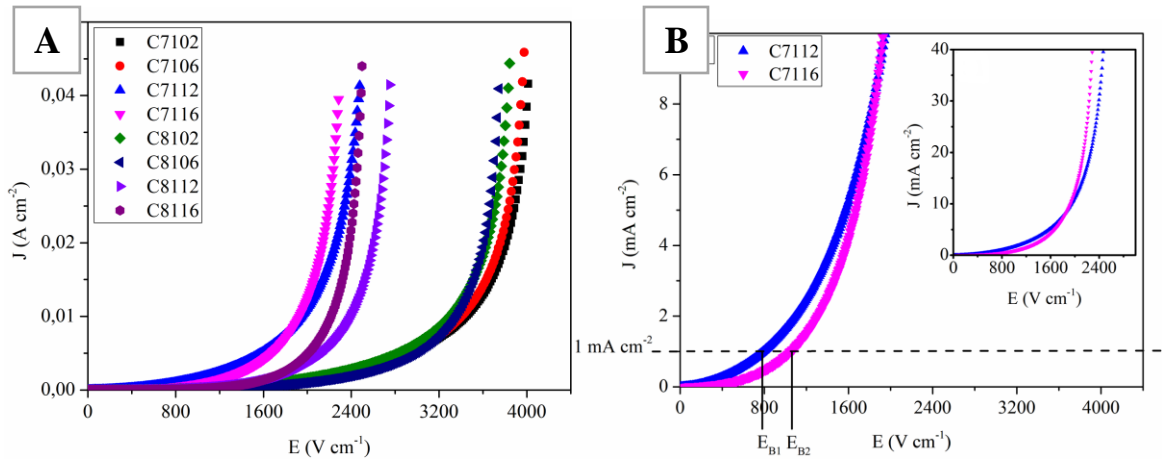
As distribuições de tamanho de grão dos oito processamentos seguiram padrão estatístico de função lognormal.

### 5.3 MEDIDAS ELÉTRICAS EM CORRENTE CONTÍNUA

A discussão acerca do campo elétrico de ruptura ( $E_B$ ) deve ser introduzida com o apontamento de que, por definição, este parâmetro é igual ao valor de  $E$  quando  $J$  é igual a  $1 \text{ mA cm}^{-2}$ . Um varistor ideal deve apresentar elevada resistência ao fluxo de elétrons na faixa onde atua como um isolante (região de pré-ruptura), e passar a condutor rapidamente quando se é fornecido valor característico de campo elétrico. Num varistor real, alguns elétrons ultrapassam a região de alta resistividade por tunelamento, o que gera uma corrente no *bulk* do material, denominada corrente de fuga ( $I_F$ ). Logo, se o material possuir maior corrente de fuga, irá se atingir o valor de  $1 \text{ mA cm}^{-2}$  em menores valores de campo elétrico, ou seja, o componente cerâmico irá possuir menores valores de campo elétrico de ruptura.

A Figura 18A mostra os resultados de medidas elétricas em corrente contínua, à  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , obtidos para as cerâmicas a base de CCTO, preparadas a partir dos pós calcinados à  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ . As cerâmicas apresentaram características varistoras. Essa primeira observação já era esperada a partir de inúmeros relatos na literatura acerca da não-ôhmicidade do sistema CCTO (XU *et al.*; 2015; XIAO E HUANG; 2016; XIAO E SHENG; 2016; BOONLAKHORN E THONGBAI; 2017; SWATSITANG E PUTJUSO; 2018). Primeiramente, observa-se acerca da forma física dos gráficos da Figura 18A, que a densidade de corrente ( $J$ ) pelo *bulk* é baixa para menores valores de campo elétrico, sendo essa uma região de alta resistividade. Comparando as cerâmicas C7112 e C7116, observa-se que a C7112 apresentou maiores valores de  $J$  para mesmos valores de  $E$  na faixa entre  $400 \text{ V cm}^{-1}$  e  $1600 \text{ V cm}^{-1}$  (Figura 18B) e maior corrente de fuga, nesta faixa de campo elétrico, em relação à sinterizada por 6 h. Isso não é interessante para um varistor, que deve ser altamente resistivo na região de pré-ruptura. O campo elétrico de ruptura é definido a partir desta premissa. Se a fuga é maior que  $1 \text{ mA cm}^{-2}$ , estima-se que a curva E-J está no início da região de ruptura, onde a amostra passa de isolante à condutora, sendo, então, a região de aplicação prática do dispositivo varistor. Logo, apesar da curva E-J da amostra C7116 apresentar menores valores de  $E$  quando  $J > 10 \text{ mA cm}^{-2}$ , em relação a amostra C7112, o campo elétrico de ruptura obtido para ela foi maior. A Figura 18B mostra esse fenômeno. O mesmo efeito é visto nos demais processamentos quando comparados os tempos de sinterização.

Figura 18 – (A) Curvas de E em função de J à 25 °C para as cerâmicas a base de CCTO obtidas por mistura de óxidos e (B) exemplificação da corrente de fuga em amostras sinterizadas por diferentes tempos.



Na Figura 18B observa as características da curva E-J, onde a amostra C7116 possui maior grau de inflexão em relação à C7112. O grau de inflexão da curva é quantificado pelo coeficiente de não-linearidade, sendo que, num dispositivo ôhmico, este coeficiente é igual a 1, ou seja, a tensão é proporcional a corrente. Quanto mais afastado de 1 for este coeficiente, mais rápida é a resposta varistora. Os resultados de coeficiente de não-linearidade, bem como corrente de fuga e campo elétrico de ruptura são mostrados na Tabela 5.

Na Tabela 5 nota-se que na mesma temperatura de calcinação e sinterização, as amostras que apresentam menores corrente de fuga e maiores coeficientes de não-linearidade do material são as com maior tempo de sinterização.

Tabela 5 - Valores de coeficiente de não-linearidade, campo elétrico de ruptura e corrente de fuga em diferentes temperaturas.

<b>C7102</b>				<b>C7106</b>			
<b>T (°C)</b>	<b><math>\alpha</math></b>	<b><math>E_B</math> (Vcm<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>I_F</math> (Acm<sup>-2</sup>)</b>	<b>T (°C)</b>	<b><math>\alpha</math></b>	<b><math>E_B</math> (Vcm<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>I_F</math> (Acm<sup>-2</sup>)</b>
28,0	2,82	1676,5	0,00043	26,0	3,36	1829,4	0,00033
50,0	2,38	1178,3	0,00047	50,0	2,87	1409,6	0,00039
70,0	2,09	755,1	0,00051	69,0	2,63	1035,9	0,00044
90,0	2,07	620,0	0,00053	91,0	2,35	706,5	0,00048
111,0	1,88	454,0	0,00057	110,0	1,68	232,6	0,00059
<b>C7112</b>				<b>C7116</b>			
<b>T (°C)</b>	<b><math>\alpha</math></b>	<b><math>E_B</math> (Vcm<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>I_F</math> (Acm<sup>-2</sup>)</b>	<b>T (°C)</b>	<b><math>\alpha</math></b>	<b><math>E_B</math> (Vcm<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>I_F</math> (Acm<sup>-2</sup>)</b>
28,0	2,54	789,5	0,00050	26,0	3,78	1047,0	0,00037
51,0	2,67	685,8	0,00048	50,0	3,31	811,7	0,00041
70,0	2,51	522,2	0,00048	70,0	2,65	513,6	0,00046
90,0	2,40	387,6	0,00050	91,0	2,47	369,9	0,00048
110,0	2,17	268,1	0,00054	110,0	2,36	275,8	0,00050
<b>C8102</b>				<b>C8106</b>			
<b>T (°C)</b>	<b><math>\alpha</math></b>	<b><math>E_B</math> (Vcm<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>I_F</math> (Acm<sup>-2</sup>)</b>	<b>T (°C)</b>	<b><math>\alpha</math></b>	<b><math>E_B</math> (Vcm<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>I_F</math> (Acm<sup>-2</sup>)</b>
26,0	3,39	1698,7	0,00037	26,0	3,91	2003,8	0,00033
51,0	2,85	1158,5	0,00043	51,0	2,88	1282,2	0,00041
71,0	2,91	963,0	0,00043	71,0	2,54	879,3	0,00045
92,0	2,48	602,7	0,00049	92,0	2,33	594,5	0,00049
111,0	2,43	497,0	0,00051	110,0	2,18	428,2	0,00052
<b>C8112</b>				<b>C8116</b>			
<b>T (°C)</b>	<b><math>\alpha</math></b>	<b><math>E_B</math> (Vcm<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>I_F</math> (Acm<sup>-2</sup>)</b>	<b>T (°C)</b>	<b><math>\alpha</math></b>	<b><math>E_B</math> (Vcm<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>I_F</math> (Acm<sup>-2</sup>)</b>
27,0	4,87	1491,6	0,00028	26,0	5,49	1505,0	0,00019
50,0	4,13	1159,9	0,00034	51,0	4,61	1102,8	0,00025
71,0	3,16	740,7	0,00042	71,0	3,80	800,7	0,00033
91,0	2,81	527,5	0,00045	91,0	2,94	527,3	0,00044
111,0	2,41	349,8	0,00052	110,0	2,47	351,9	0,00048



O campo elétrico de ruptura ( $E_B$ ) é controlado pelo tamanho médio de grão ( $d$ ) e também da tensão de ruptura por contorno de grão ( $V_{CG}$ ). A tensão de ruptura ( $V_B$ ) é descrita pela seguinte relação:

$$V_B = \frac{D}{d} V_{CG} = n V_{CG} \quad (10)$$

Onde  $D$  é a espessura da amostra e  $n$  é o número de contornos de grão.

O parâmetro  $E_B$ , por ser independente do diâmetro da amostra  $D$ , é descrito da seguinte forma:

$$E_B = \frac{V_{CG}}{d} \quad (11)$$

Logo,  $V_B$  é proporcional a  $n$  e a  $V_{CG}$ . A tensão de ruptura pode, então, ser controlada pela espessura da amostra, quando fixo tamanho de grão, ou pelo tamanho de grão, quando fixa a espessura da amostra. Ao realizarmos a correção geométrica de  $V$  e  $I$  para obtenção de  $E$  e  $J$ , estamos avaliando os efeitos da microestrutura do material nas respostas elétricas.

TRONTELJ *et al.* (1983) observaram larga divergência de valores de campos elétricos de ruptura em varistores de baixa tensão. Os autores deduziram que havia contornos de grão inefetivos no material, porém não conduziram estudos a cerca destas observações. CAO *et al.* (1994) relacionaram a inefetividade de contornos de grão com “caminhos de atalho eletrônico”, regiões no contorno onde a resistência elétrica é menor e, então, será rota para passagem dos elétrons através do *bulk*. Há maior fuga de corrente em contornos de grão que não são resistivos como deveriam, logo há íntima relação entre contornos de grão inefetivos, campo elétrico de ruptura e corrente de fuga.

A corroboração das respostas de medidas elétricas com o que foi referenciado nos parágrafos anteriores faz concluir que não houve formação de contornos de grão com propriedades resistivas adequadas para aplicação como varistor nas amostras sinterizadas por tempo de 2 h. Este comparativo pode ser realizado entre amostras calcinadas e sinterizadas em mesma temperatura. As condições cinéticas fornecidas não foram suficientes para formação de barreira de depleção efetiva na região de contorno de grão. Isso culminou em cerâmicas com maiores valores de corrente de fuga em relação as preparadas por 6 h. A maior fuga de corrente na região de pré-ruptura ocasionou leitura de menores valores de campo elétrico de ruptura.

Em concordância com o exposto acima, o coeficiente de não-linearidade atingiu valores mais elevados para as amostras sinterizadas por 6 h. Este comparativo pode ser realizado entre amostras calcinadas e sinterizadas em mesma temperatura. O fornecimento de condições cinéticas apropriadas acarretou, possivelmente, em migração de maior concentração de defeitos para região de contorno de grão e formação efetiva de barreiras de potencial que são responsáveis por impedir o fluxo eletrônico entre os grãos semicondutores. A presença destes defeitos nesta região faz com que a energia necessária para que o elétron migre entre grãos seja maior. Essa dificuldade no fluxo de elétrons ocorre devido ao fato que esses defeitos acarretam descontinuidade local na rede cristalina, por geração de vacâncias e aumento no espaçamento atômico, gerando locais onde se requer maior energia para que se ocorra o transporte eletrônico. Estes locais estão em maior concentração na região de contorno de grão.

O coeficiente de não-linearidade de maior magnitude obtido experimentalmente foi para a amostra C8116,  $\alpha$  igual a 5,49, à temperatura de 25 °C. CHENG *et al.* (2009) determinou um valor de  $\alpha$  de 3,9 para o CCTO puro, preparado por reação de estado sólido, mistura de óxidos, calcinado à 950 °C por 5 h e sinterizado à 1100 °C por 10 h. Estudos conduzidos por HUANG *et al.* (2013) obtiveram valor máximo de  $\alpha$  de 5,85 para o CCTO puro produzido por método sol-gel. Apesar do  $\alpha$  ser próximo ao obtido para a amostra C8116, o valor de  $E_B$  foi de 3270 V cm<sup>-1</sup>, o dobro do obtido no presente trabalho, de 1505 V cm<sup>-1</sup>, além disso, o método sol-gel é um método de elevado custo se comparado à mistura de óxidos. WANG *et al.* (2018) prepararam CCTO por reação em estado sólido utilizando método de mistura de óxidos e obtiveram  $\alpha$  de 4,82 e  $E_B$  próximo a 2000 V cm<sup>-1</sup>. As cerâmicas foram sinterizadas a 1100 °C por 3 h, com prévia calcinação à 900 °C por 4 h. Utilizando método sol-gel, BOONLAKHORN E THONGBAI (2017) obtiveram cerâmicas de CCTO com  $\alpha$  de 3,29, valor mais baixo que a amostra C8116, porém com  $E_B$  significativamente mais baixo, 233,2 V cm<sup>-1</sup>. A otimização dos parâmetros de síntese culminou em material com propriedades não-ôhmicas superiores a muitos estudos encontrados na literatura para o CCTO puro, com coeficientes de não-linearidade otimizados para seu preparo via reação de estado sólido por método de mistura de óxidos.

As Figuras 19 e 20 trazem os gráficos E vs J em função da temperatura para as cerâmicas a base de CCTO obtidas por mistura de óxidos. À medida que a temperatura aumenta, a curva desloca-se para a esquerda, ou seja, atinge-se maiores valores de intensidade de corrente em menores valores de campo elétrico. Isso quer dizer que a resposta de campo elétrico de ruptura ( $E_B$ ) varia com a temperatura de trabalho do dispositivo.

Figura 19 - Curvas de E em função de J em diferentes temperaturas para as cerâmicas sinterizadas a partir do pó calcinado à 700 °C.

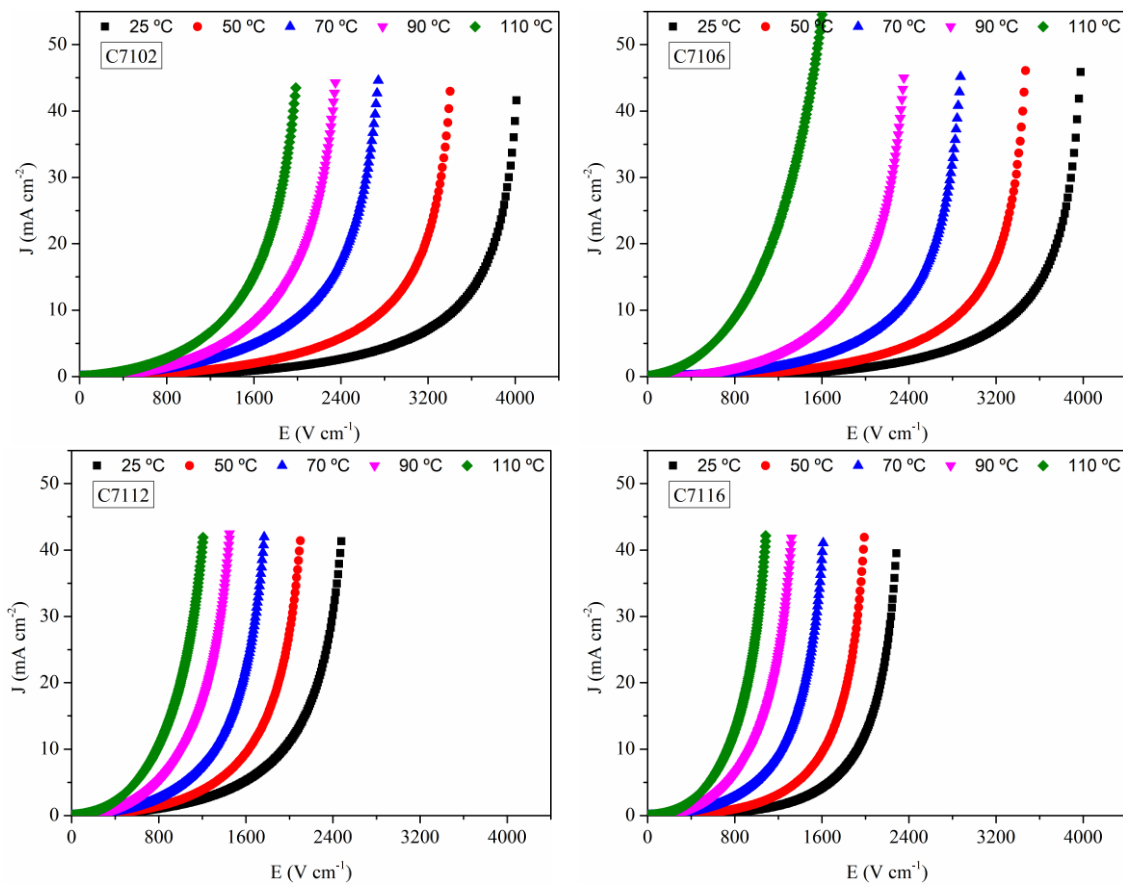
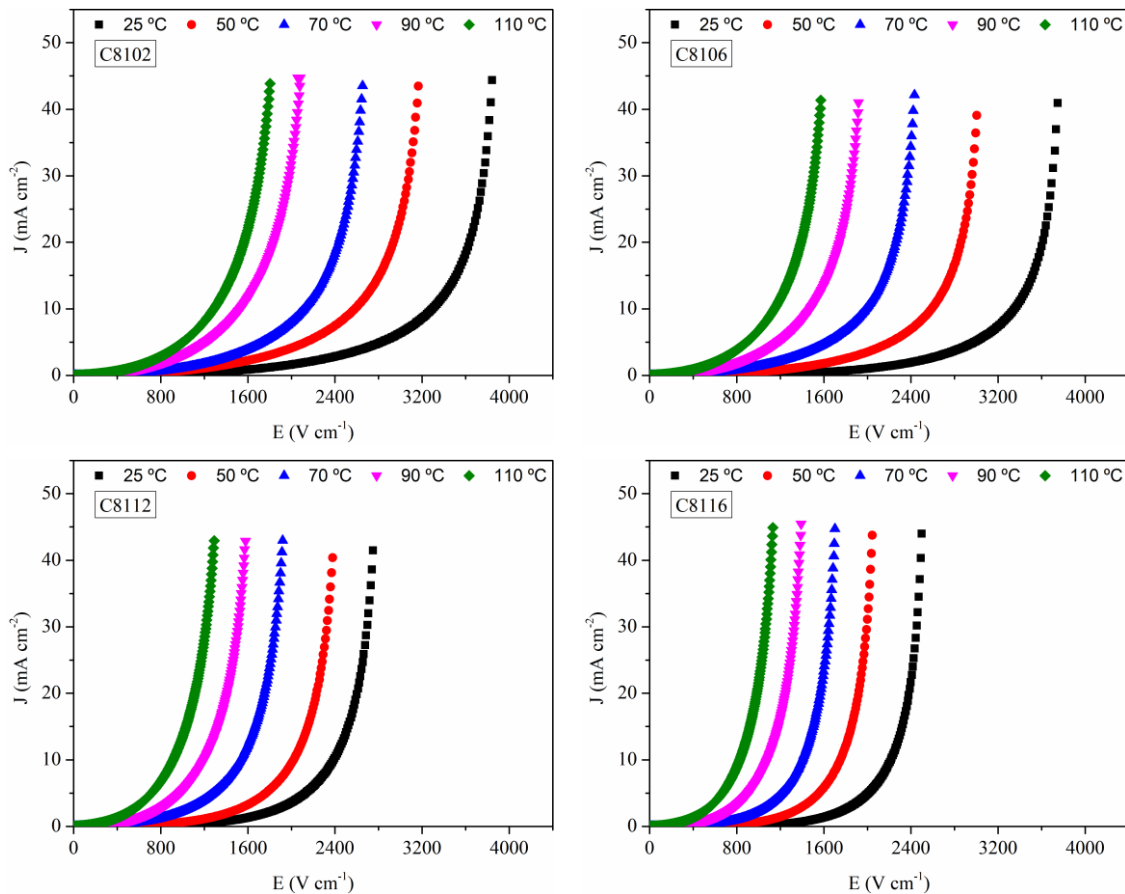
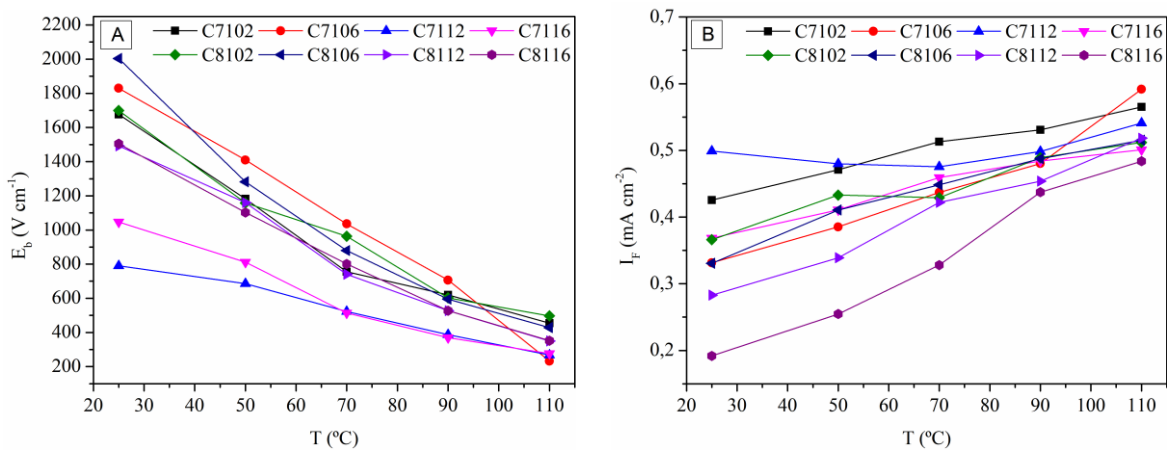


Figura 20 - Curvas de E em função de J em diferentes temperaturas para as cerâmicas sinterizadas a partir do pó calcinado à 800 °C.



O efeito da temperatura nas respostas de corrente de fuga e campo elétrico de ruptura pode ser observado na Figura 21. Com ressalva a amostra C7112, a corrente de fuga pelo *bulk* cresce proporcionalmente à temperatura. Este efeito é facilmente entendido pelo fato de que ao se fornecer energia térmica ao sistema varistor, os elétrons têm maior facilidade para ultrapassar a barreira de depleção presente nos contornos de grão. Alternativamente, uma maior quantidade de elétrons tem energia suficiente para ultrapassar a barreira de energia potencial que antes o impedia disto. O mesmo raciocínio pode ser levado em conta para explicar o efeito da temperatura na resposta de campo elétrico de ruptura. Como  $E_B$  é definido a partir do valor de campo elétrico quando  $J=1 \text{ mA cm}^{-2}$ , e  $I_F$  está aumentando com a temperatura, se atingirá este valor característico de intensidade de corrente em menores valores de campo elétrico.

Figura 21 – Valores de (A) campo elétrico de ruptura ( $E_b$ ) e (B) corrente de fuga ( $I_F$ ) para as cerâmicas de CCTO em função da temperatura.



Para o entendimento da não-ôhmica das cerâmicas de CCTO, comumente se é utilizado o modelo de dupla barreira Schottky (DSB) para descrever o comportamento da região de contorno de grão (HUANG *et al.*; 2013; XIAO E HUANG; 2016). Na região de pré-ruptura, a condução elétrica pode ser associada com a emissão termiônica do tipo Schottky, que é dependente da temperatura. A densidade de corrente e o campo elétrico aplicado podem ser expressos como:

$$J = AT^2 \exp\left(\frac{\beta E^2 - \Phi_B}{k_B T}\right) \quad (12)$$

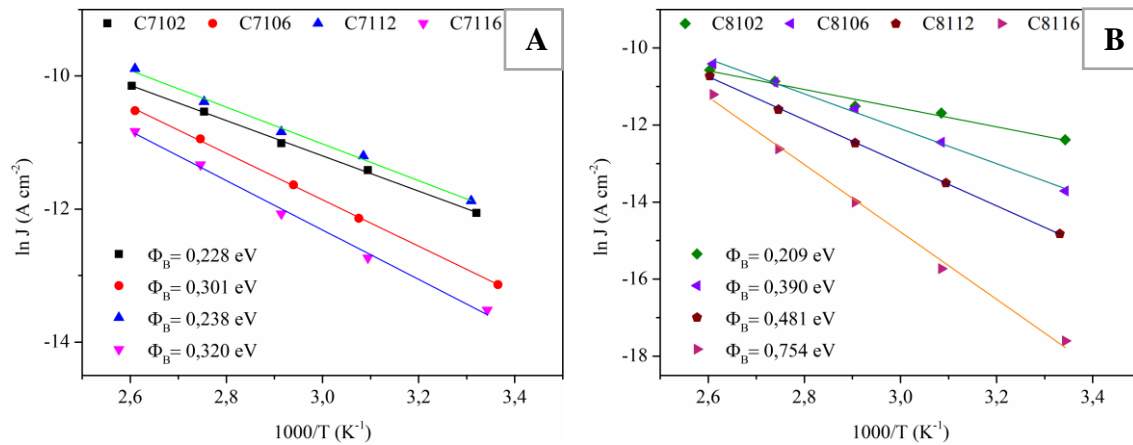
onde  $A$  é a constante de Richardson,  $k_B$  é a constante de Boltzman,  $\Phi_B$  é a altura da barreira e  $\beta$  é uma constante relacionada com a espessura da barreira de potencial.

Sabendo que  $J_0$  é o valor extrapolado para  $E=0$ , a linearização da Equação 12 resulta em:

$$\ln J_0 = \ln(AT^2) - \frac{\Phi_B}{k_B T} \quad (13)$$

As curvas de  $\ln J_0$  versus  $1/T$  para as amostras estão plotadas na Figura 22.

Figura 22 - Tratamento termodinâmico para obtenção da altura da barreira de potencial para as cerâmicas obtidas a partir do pó calcinado à (A) 700 °C e (B) 800 °C.



Como mostrado, há linearidade entre  $\ln J_0$  e  $1/T$  para as amostras. Isto demonstra a existência de barreiras tipo Schottky na região de contorno de grão (HUANG *et al.*; 2013). Os valores de altura da barreira de potencial  $\phi_B$  para cada sistema varistor podem ser obtidos a partir do coeficiente linear das retas geradas. Os valores de  $\phi_B$  obtidos (Figura 22) variaram entre 0,209 eV (barreira de depleção mais baixa), valor obtido para a amostra C8102, a 0,754 eV para a amostra C8116 (barreira mais alta). É possível notar um padrão entre  $\phi_B$  e  $\alpha$ . As amostras com maiores coeficientes de não-linearidade, C8116 e C8112 alcançaram  $\phi_B$  de 0,754 eV e 0,481 eV, respectivamente. HUANG *et al.* (2013) estudaram o efeito do tempo de residência em forno do CCTO e obtiveram  $\phi_B$  igual à 0,59 eV, 0,47 eV e 0,74 eV para amostras sinterizadas à 1060 °C por 1 h, 2 h e 30 h, respectivamente. O maior valor, 0,74 eV está próximo ao obtido em nosso estudo para a amostra C8116, porém os autores obtiveram este valor com tempos de residência 5 vezes maiores. LU *et al.* (2012) obtiveram  $\phi_B$  de 0,60 eV para cerâmicas de CCTO sinterizadas à 1100 °C por 3 h.

### 5.3.1 Aprimoramento do Sistema Varistor

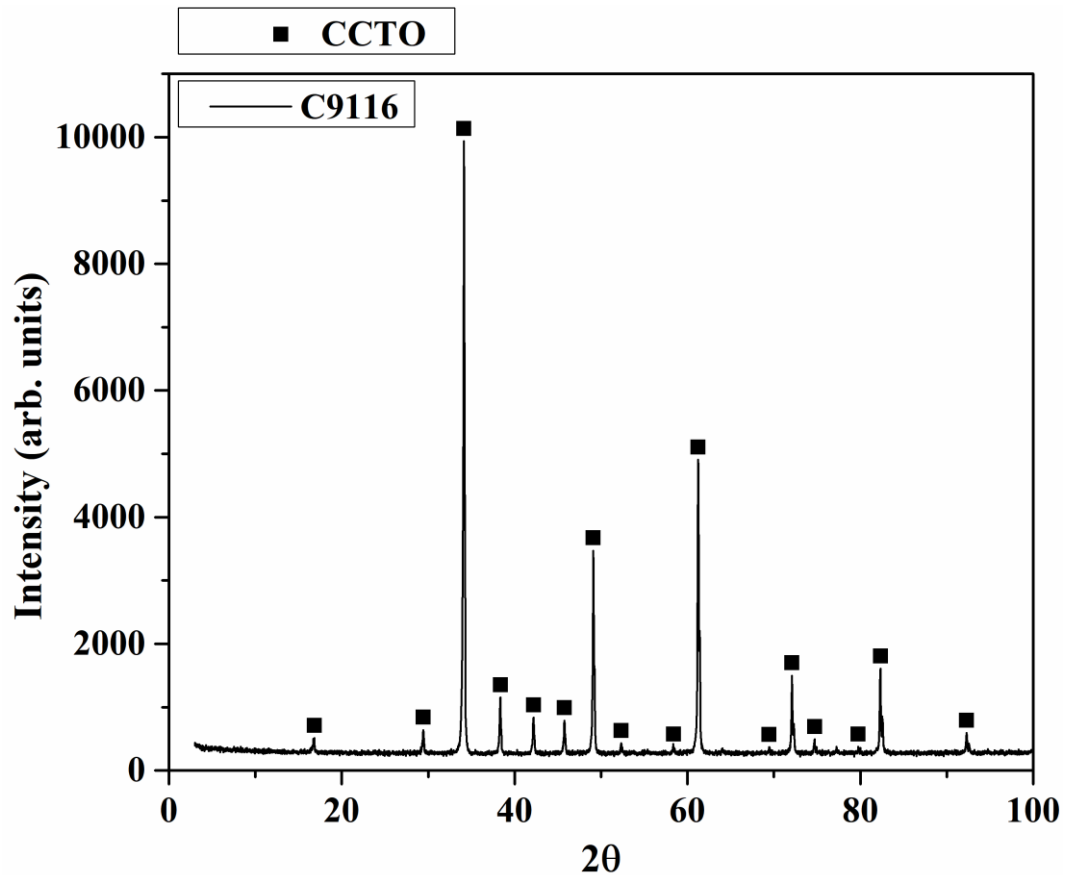
O CuO, óxido de cobre (II), é um semicondutor tipo-p multifuncional que possui um *band-gap* entre 1,2 eV-1,5 eV (QUIRINO *et al.*; 2018). A Figura 15 mostrou que essa fase tende a ficar na região de contorno de grão do CCTO, uma região que, para um varistor, deve ser resistiva, ou o varistor não vai atuar de maneira eficaz. A análise de fases cristalinas das cerâmicas, Figura 16, mostrou que essa fase semicondutora está presente como fase minoritária em todos os oito processamentos do planejamento experimental. Por ser semicondutora e ficar segregada na região de contorno de grão, supõe-se que a presença de CuO na cerâmica final de CCTO tem efeito negativo nas propriedades não-ôhmicas. Diante do exposto, obteve-se amostras calcinadas a 900° C, a fim de eliminar essa fase secundária na cerâmica final.

A escolha das condições para o novo processamento (calcinação a 900°C, temperatura de sinterização 1100°C e tempo de 6 h) foi, em suma, devido às respostas obtidas nas caracterizações elétricas. As amostras calcinadas a 700 °C e 800°C e temperatura de sinterização de 1100 °C apresentaram coeficientes de não-linearidade mais elevados que as sinterizadas à 1050 °C. O tempo de sinterização estabelecido em 6 h foi devido a dois fatores: 1) reposta não satisfatória de corrente de fuga das amostras sinterizadas por 2 h e 2) presença de fases secundárias nas amostras de CCTO900 (Figura 13).

Após realizada sinterização, procedeu-se caracterização de modo idêntico às demais amostras. Primeiramente, realizou-se medidas de porosidade e RLq, onde obteve-se porosidade de 6,1 %, com RLq mais baixo que as demais amostras, o que já era esperado, como já observado nas imagens de MEV do pó, Figura 13, há indícios de início de sinterização da amostra CCTO900.

A Figura 23 mostra o difratograma de raios X da amostra C9116 onde se observa fase única de CCTO. Este é o único processamento onde o pó possui fases secundárias na composição (CuO e TiO<sub>2</sub>) e a cerâmica sinterizada possui fase única de CCTO.

Figura 23 - Difratoograma de raios X da cerâmica C9116.



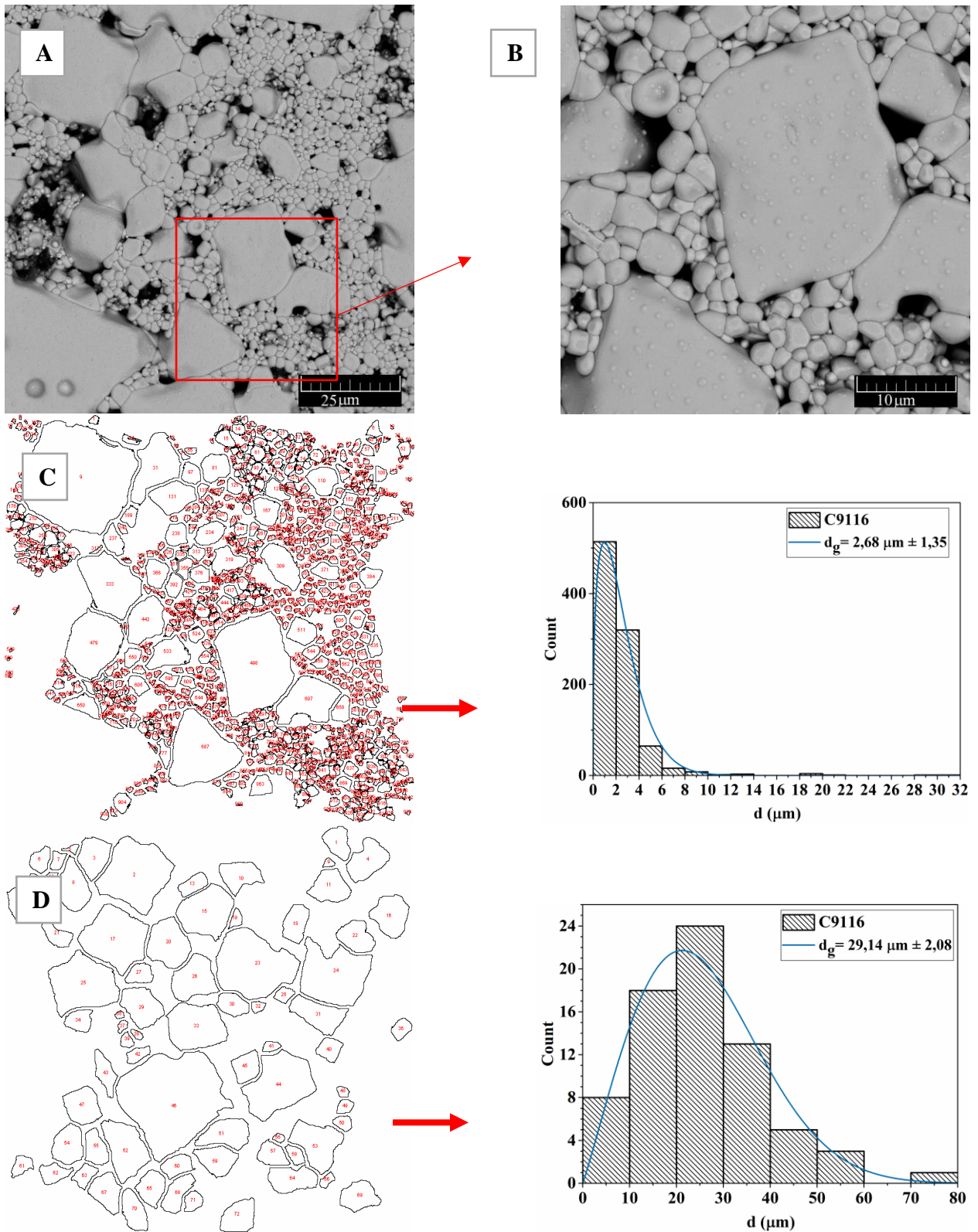
A cerâmica C9116 apresentou uma porosidade um pouco mais elevada se comparada às dos pós calcinados em temperaturas mais baixas, além de menor índice RLq. Estima-se que, no tratamento térmico à 1100 °C desta amostra ocorreram dois mecanismos de sinterização. Primeiro, o CuO presente como fase secundária no pó calcinado propiciou a formação de fase líquida e densificação inicial. Possivelmente, à medida que o tempo de sinterização decorreu, o CuO foi consumido pela formação de CCTO, e a taxa de densificação diminuiu drasticamente. Este resultado sugere que o mecanismo de sinterização passou a ser via estado sólido, o que ocasionou densificação um pouco menos eficiente.

A comparação entre as imagens geradas por MEV mostra que a microestrutura da amostra C9116 é diferente das demais processadas (Figura 24). Grãos pequenos, com distribuição de tamanho médio de 2,68  $\mu\text{m}$ , estão mesclados com grãos de tamanho médio significativamente maior, de 29,14  $\mu\text{m}$ , atingindo até 80  $\mu\text{m}$  em alguns grãos. Esses números são bem distintos dos demais processamentos, que seguiram padrão de distribuição estatística do tipo lognormal, e



oscilaram tamanho médio entre 10,86  $\mu\text{m}$ , no caso da amostra C8112, à 18,73  $\mu\text{m}$ , no caso da amostra C7106. A hipótese levantada para explicar o motivo da diferença microestrutural entre a amostra C9116 e as demais é a do consumo total da fase secundária de CuO presente no pó calcinado durante a sinterização. A formação de fase líquida de CuO durante a sinterização promoveu o crescimento rápido do tamanho médio de grão do CCTO, via mecanismo de sinterização por fase líquida. Entretanto, a medida que o tempo decorria, o CuO líquido foi consumido para formação da fase desejada, de modo que a cinética de sinterização foi diminuindo ao ponto que a evolução microestrutural “congelasse” quando a fase de CuO foi extinta e, então, o mecanismo de sinterização passou a ocorrer via estado sólido, de cinética lenta. O interrupto transporte de matéria para crescimento de grão culminou em microestrutura com grãos de menores e maiores tamanhos. As curvas de distribuição de tamanho de grão da amostra C9116 foram ajustadas segundo padrão de função Weibull.

Figura 24 - A e B) Microestrutura da amostra C9116 em duas ampliações, C) distribuição geral de tamanho de grão e D) distribuição de tamanho de grão dos grãos maiores.



Encontram-se na Figura 25 as curvas de E em função de J para a amostras C9116. A Tabela 6 traz o resumo com as respostas não-ôhmicas para esta amostra.

Figura 25 - Gráficos de E em função de J para a amostra C9116.

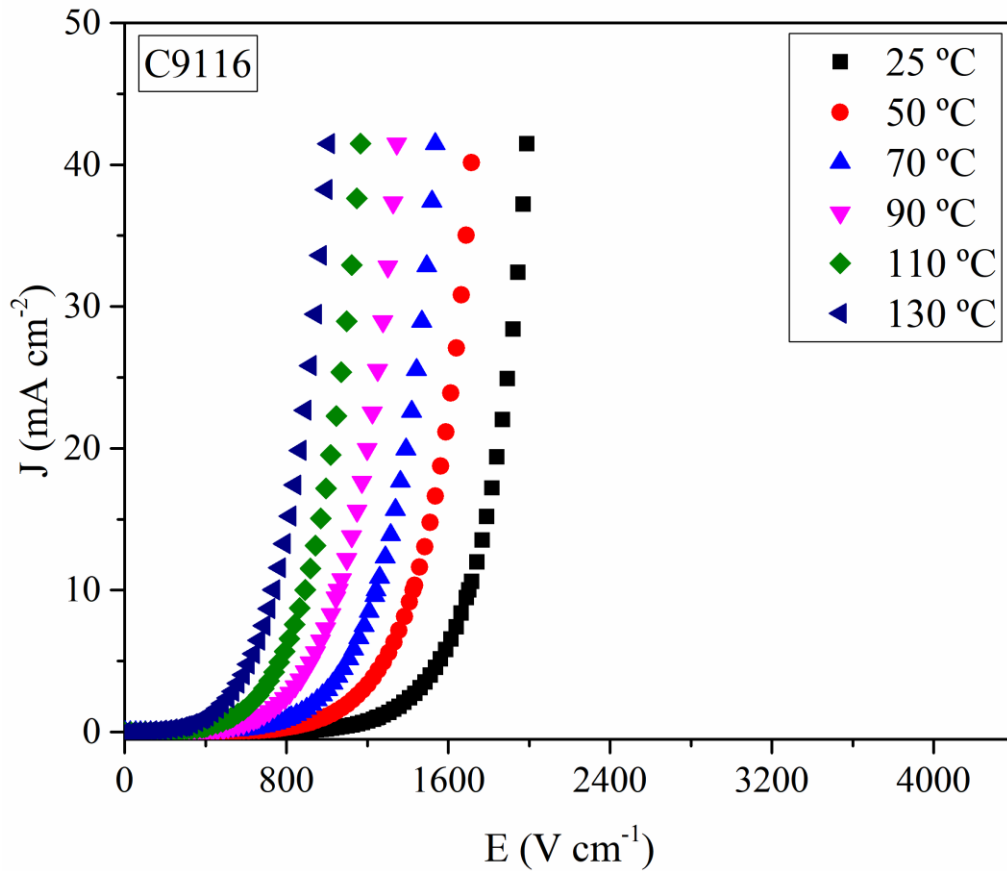


Tabela 6 - Valores de coeficiente de não-linearidade, campo elétrico de ruptura e corrente de fuga para a cerâmica C9116.

C9116			
T (°C)	$\alpha$	$E_B$ (V cm <sup>-1</sup> )	$I_F$ (A cm <sup>-2</sup> )
27,0	7,37	1246,1	0,00015
51,0	6,13	980,1	0,00020
70,0	5,44	813,6	0,00024
89,0	4,81	654,0	0,00030
110,0	4,36	524,8	0,00034
129,0	3,66	392,6	0,00042

O valor de altura de barreira  $\phi_B$  encontrado para a amostra C9116 foi de 0,739 eV. Observa-se que o coeficiente de não-linearidade encontrado à T ambiente foi de 7,37, valor significativamente mais alto que o obtido para a amostra C8116, que havia tido melhor resposta não-ôhmica dentre os processamentos do planejamento experimental. Para explicar essa resposta, devemos lembrar da teoria de formação de barreiras proposto por Clarke (1999) já mostrado na Figura 3, na seção Introdução.

A não-linearidade de um varistor está intimamente relacionada à altura ( $\phi_B$ ) e espessura ( $\omega$ ) da barreira de potencial. Quanto mais alto e mais estreita, maior o coeficiente. Uma barreira mais baixa é ultrapassada pelos elétrons com maior facilidade que uma mais alta, e uma espessura menor dificulta a fuga de corrente, de modo que, a zona resistiva é aprimorada, aproximando-se de um comportamento de varistor ideal.

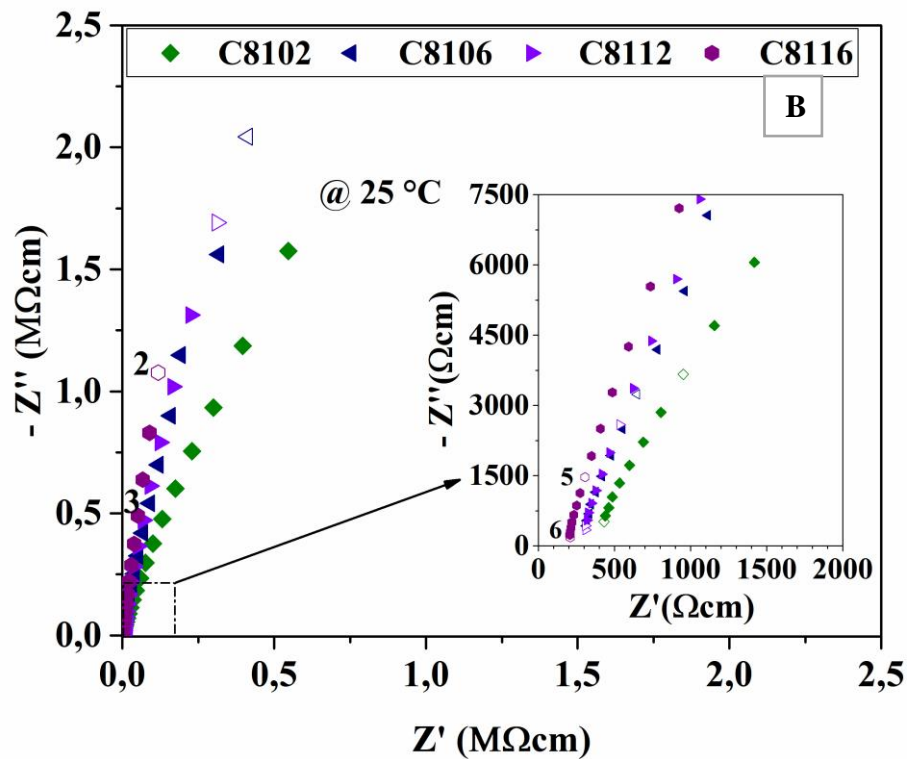
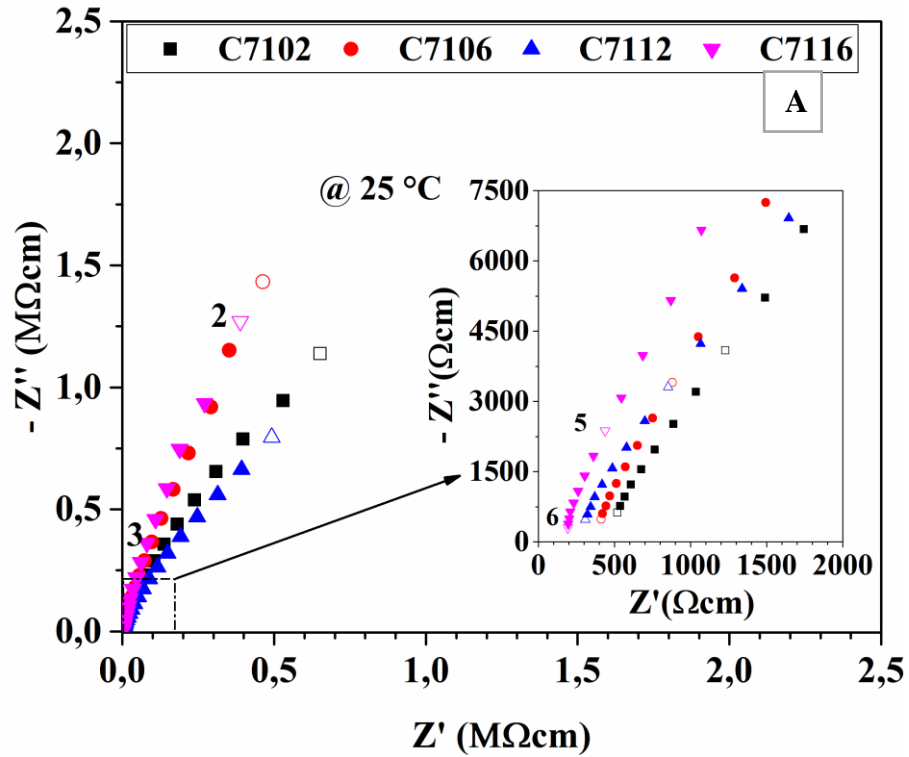
É importante destacar que o coeficiente de não-linearidade obtido para a amostra C9116 é maior que o da maioria dos trabalhos relatados na literatura para o CCTO puro, obtido por método de mistura de óxidos. Além disso, essa amostra teve a menor corrente de fuga entre todos os processamentos. Logo, no que se trata de propriedades não-ôhmicas, a amostra C9116 alcançou os melhores resultados.

#### 5.4 MEDIDAS ELÉTRICAS EM CORRENTE ALTERNADA

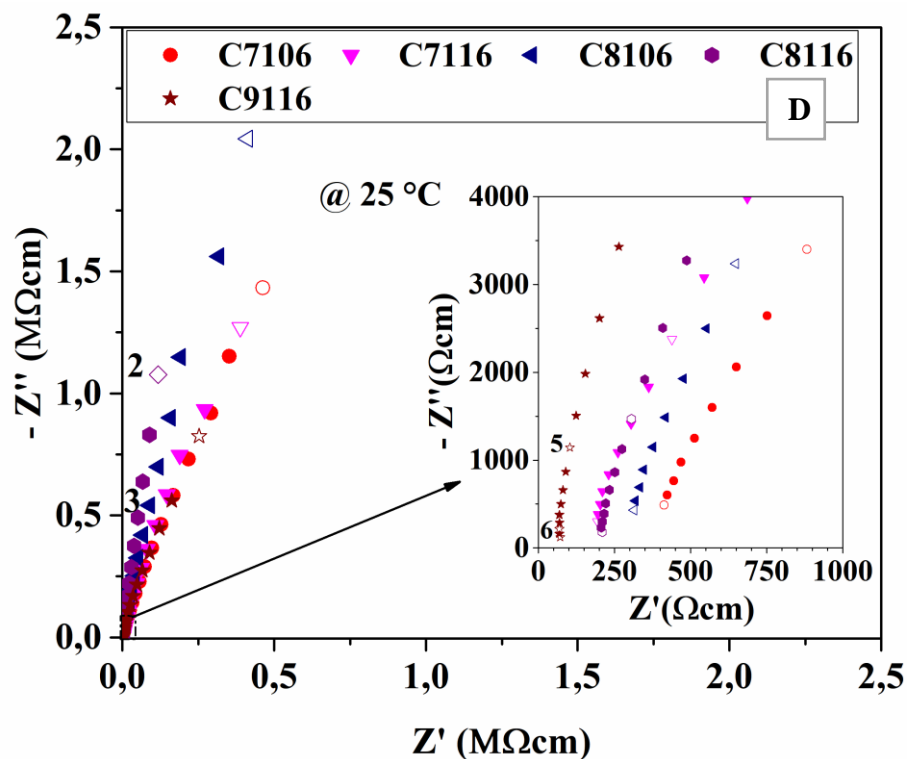
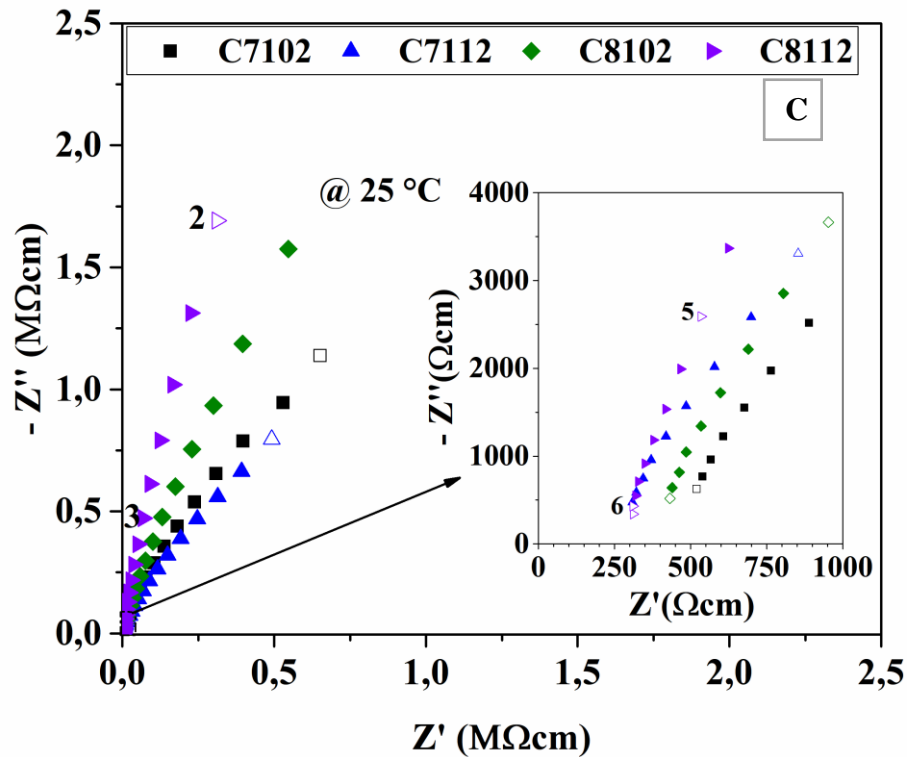
As cerâmicas também foram caracterizadas quanto suas propriedades dielétricas. A Figura 26 traz as curvas de  $Z'$  em função de  $Z''$  para todas as amostras, com foco para visualização das diferenças nas condutividades de grão. O valor de condutividade de grão é lido diretamente no eixo x, no local onde o gráfico corta o eixo.

Entre os quatro processamentos realizados com calcinação à 700 °C (Figura 26A), é possível observar que os grãos são mais condutores para as amostras sinterizadas à 1100 °C. Além disso, comparando os tempos de sinterização, as amostras sinterizadas por 6 h possuem grãos mais condutores. O mesmo pode ser observado entre os quatro processamentos realizados com calcinação à 800 °C (Figura 26B).

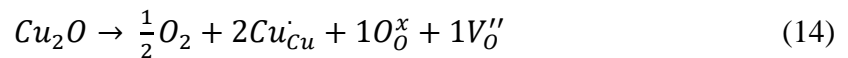
Figura 26 - Gráficos de  $Z'$  em função de  $Z''$  evidenciando resistividades dos grãos para (A) amostras calcinadas à 700 °C e (B) à 800 °C e, para melhor visualização e comparação, das amostras (C) sinterizadas por 2 h e (D) por 6 h e 12 h.



Cont. Figura 26 - Gráficos de  $Z'$  vs  $Z''$  evidenciando resistividades dos grãos para (A) amostras calcinadas à 700 °C e (B) à 800 °C e, para melhor visualização e comparação, das amostras (C) sinterizadas por 2 h e (D) por 6 h e 12 h.



Alguns estudos mostraram que em temperaturas acima de 1065 °C, o Cu (II) é reduzido cineticamente à Cu (I). Esses átomos reduzidos ficam na região de contorno e tendem à incorporar-se ao CCTO granular a medida que se eleva o tempo de sinterização (ROMERO *et al.*; 2010). A equação que resume o processo de redução do cobre pode ser simplificada por notação de Kroger-Vink (Equação 14). Considerou-se a substituição do Cu<sub>2</sub>O no lugar do CuO.



Nota-se que, durante o processo, há formação de vacância de oxigênio e elétrons livre, no caso, do cobre, que reduziu. É possível que o motivo das maiores condutividades de grão para as amostras sinterizadas à 1100 °C e 6 h seja devido a maior concentração de vacâncias de oxigênio incorporadas no mesmo. Vacâncias de oxigênio aumentam a condutividade eletrônica nos grãos de CCTO (ZHANG *et al.*; 2019). A presença de vacâncias de oxigênio no grão aumentam a condutividade do mesmo, a presença das mesmas vacâncias de oxigênio no contorno de grão, também acarretarão num aumento da condutividade nessa região rica em CuO. Logo, a diminuição na quantidade de CuO no contorno de grão aumentaria a resistividade do mesmo, pois haveria menos CuO passível de redução à Cu<sub>2</sub>O. Uma elevada condutividade de grão alinhada à uma elevada resistividade do contorno é, basicamente, o que se espera em um varistor ideal, e quanto maior essa diferença, melhor se comporta o varistor. Os dados de resistividade de grão e contorno estão plotados na Tabela 7.

A amostra C9116 foi a que apresentou o maior coeficiente de não-linearidade entre os processamentos realizados, e também a que possuiu maior condutividade de grão e maior resistividade de contorno, como pode ser observado na Figura 26D e na Tabela 7. Observa-se, a partir da comparação entre os DRX dos pós das cerâmicas densas, que a amostra C9116 é a única que não possui fases secundárias em sua composição, de acordo com os resultados de DRX. Logo, a diferença considerável entre os coeficientes de não-linearidade obtidos no presente estudo parecem estar intimamente relacionados com a presença de CuO no contorno, e de seu consumo controlado para formação da fase CCTO, com formação de vacâncias de oxigênio, que auxiliam na condução eletrônica (ZHANG *et al.*; 2019).

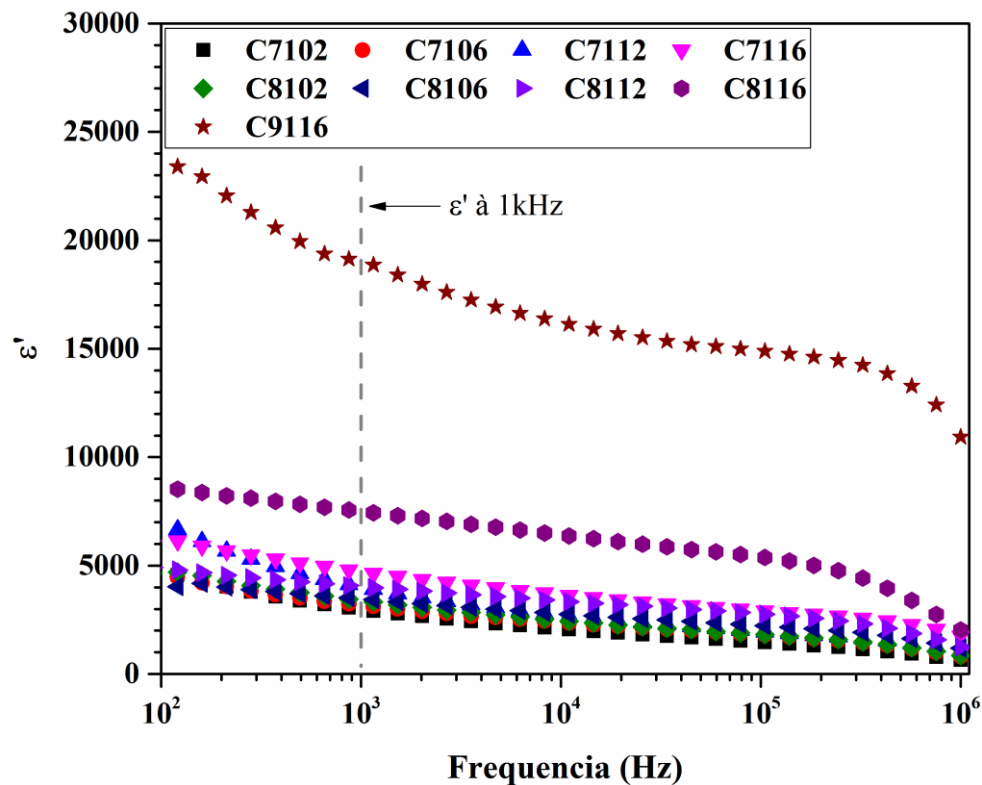
Acerca da dieletricidade das amostras, podemos observar a partir da Figura 27 que, novamente, a amostra C9116 teve melhor comportamento. O valor da constante dielétrica à 1 kHz obtida para esse processamento alcançou o valor de 19.142, substancialmente maior que a dos demais processamentos. Os valores obtidos de  $\epsilon'$  e  $\tan \delta$  estão na Tabela 7, que resume todas as respostas elétricas e microestruturais obtidas nos processamentos.

A origem da constante dielétrica colossal do CCTO ainda é controversa. Efeitos intrínsecos como mudanças estequiométricas, vacâncias de oxigênio, segregação de cobre e diferentes estados de oxidação para o titânio e o cobre podem resultar em cerâmicas com elevada constante dielétrica, relacionada com a microestrutura, de acordo com o modelo IBLC (*Internal Barrier Layer Capacitor*). De acordo com esse modelo, o material pode ser visto como um conjunto de grãos semicondutores tipo-n isolados por um fino contorno de grão resistivo formado pela fase secundária de CuO (DE LA RUBIA, MIGUEL A. *et al.*; 2012). Essa característica microestrutural resulta em barreiras eletrostáticas no contorno de grão. Segundo o modelo IBLC, a constante dielétrica é proporcional ao tamanho médio de grão e inversamente proporcional a espessura do contorno de grão (ADAMS *et al.*; 2006; GUILLEMET-FRITSCH *et al.*; 2006). Conforme pode ser observado na Tabela 7, não há uma relação linear entre tamanho médio de grão e os resultados de  $\epsilon'$ , o que indica que a espessura do contorno de grão pode estar desempenhando papel crucial nas respostas dielétricas.

Apesar da espessura de contorno não ter sido medida experimentalmente, é coerente supor que as amostras sinterizadas em tempos e temperaturas mais baixas (1050 °C e 2 h) possuam uma concentração de fase secundária de CuO mais elevada frente às sinterizações à 1100 °C e 6 h. De fato, os valores de  $\epsilon'$  mais baixos encontrados experimentalmente foram para as amostras sinterizadas à 1050 °C e, se comparados apenas os tempos de sinterização, nota-se que as amostras sinterizadas por 6 h alcançaram maiores valores de  $\epsilon'$ . Essas observações possibilitam uma relação direta com as respostas dielétricas obtidas e o modelo IBLC.



Figura 27 - Gráfico de permissividade dielétrica (à 25 °C) com a frequência para obtenção da constante dielétrica do CCTO nos diferentes processamentos.



Considerando que o modelo IBLC justifica a constante dielétrica a partir da premissa de que o CCTO é constituído por grãos semicondutores tipo-n isolados por uma barreira isolante de CuO, pode-se dizer que quanto mais condutor o grão e mais isolante o contorno, maior será a resposta dielétrica obtida. Esse apontamento justifica a disparidade entre o valor de  $\epsilon'$  obtido para a amostra C9116 para os demais processamentos, que chega a ser mais que o dobro do segundo maior valor de  $\epsilon'$ , obtido para a amostra C8116. Novamente, a explicação para esse fenômeno se respalda nas concentrações de CuO no grão e contorno serem mais próximas das ideais durante o fim da sinterização, e conseqüente redução do cátion  $\text{Cu}^{2+}$  à  $\text{Cu}^+$ , que ocasionou a geração de vacâncias de oxigênio, culminando na maior condutividade nos grãos. Como a cerâmica C9116 possui fase única de CCTO, fato evidenciado por DRX, é coerente que a camada isolante no contorno de grão do CCTO seja mais fina, de modo que pode-se dizer que o contato entre os grãos seja de CCTO com CCTO, separados por nanométrica camada composta por defeitos pontuais, inclusive CuO, de modo que a concentração de CuO seja ínfima, e o contato seja diferente do natural, CCTO-CuO-CCTO, observado nos demais oito processamentos (C7102-C8116).

A perda da carga de um capacitor pode ser estipulada pelo parâmetro  $\tan \delta$ . A Figura 28 mostra os gráficos obtidos para todos os processamentos, e a Tabela 7 traz os valores numéricos encontrados. Primeiramente, observa-se que as sinterizações realizadas por 2 h culminaram em maiores valor de  $\tan \delta$ . Isso é compatível com a explicação proposta anteriormente, no que diz respeito à formação ineficiente das barreiras de depleção no contorno de grão. As mesmas barreiras que permitem a fuga de corrente no dispositivo varistor também irão acarretar na fuga da energia armazenada no capacitor.

O menor valor de  $\tan \delta$  obtido experimentalmente foi para a amostra C8116. Entretanto, como a perda de carga está estritamente relacionada com a quantidade de carga armazenada, pode-se dizer que a amostra C9116, que possui  $\epsilon'$  significativamente maior que a C8116, alcançou resultados de  $\tan \delta$  satisfatórios frente as demais composições, que possuem valores de  $\tan \delta$  equiparáveis ou maiores com a amostra C9116, porém com  $\epsilon'$  consideravelmente menor, caso das amostras C7102, C7106, C7112, C7116, C8102, C8106 e C8112, ou seja, todas exceto a C8116.

A título comparativo, montou-se a Tabela 8, que mostra que algumas propriedades elétricas obtidas para as amostra C8116 e C9116 possuem respostas acima da média. O coeficiente de não-linearidade dessas amostras é considerado elevado se comparado com a maioria dos artigos publicados para o CCTO obtido por mistura de óxidos. Além disso, autores que obtiveram elevados valores de  $\epsilon'$  para o CCTO alcançaram isso apenas em sinterizações de longa duração, como exemplifica a Tabela 8, visto que, quanto maior o tempo de sinterização, maior o crescimento de grão e, conseqüentemente, maior o valor de  $\epsilon'$ .

Figura 28 - Perda da dielectricidade do CCTO com a variação de frequência nos diferentes processamentos.

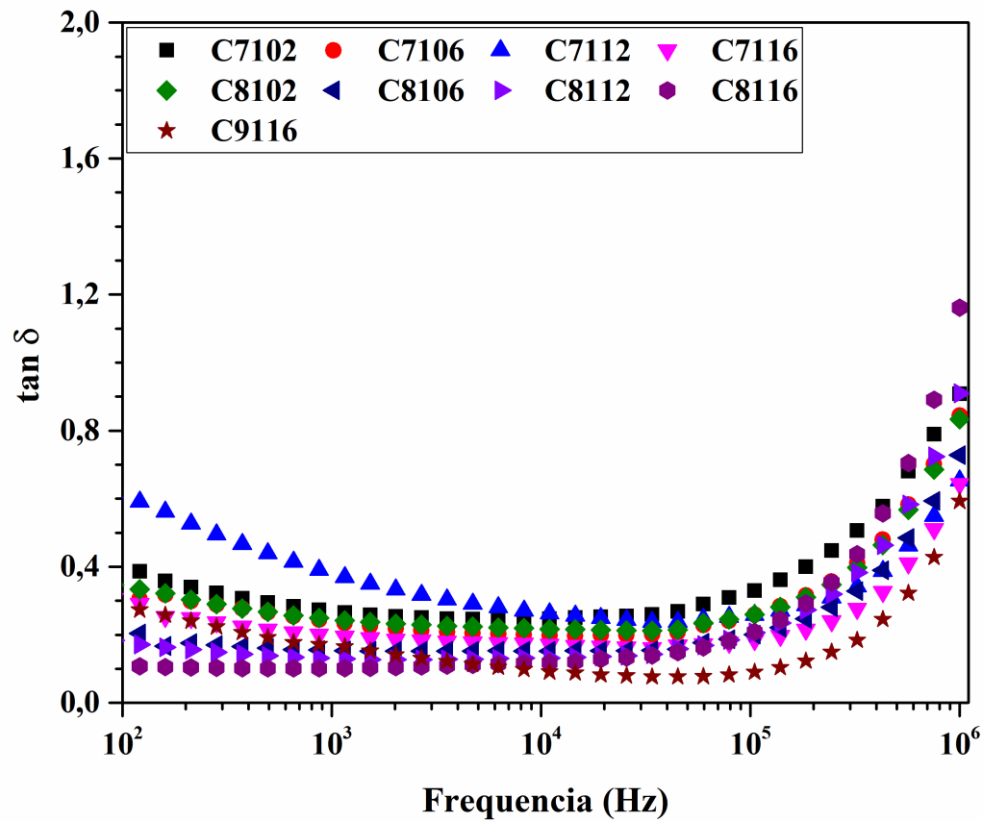


Tabela 7 - Resumo das respostas dielétricas, não-ôhmicas e microestrutural obtidas para o CCTO nos diferentes processamentos realizados no presente estudo.

Amostra	G ( $\mu\text{m}$ )	$\epsilon'$	$\tan \delta$	$R_g$ ( $\Omega\cdot\text{cm}$ )	$R_{gb}$ ( $M\Omega\cdot\text{cm}$ )	$E_b$ ( $\text{V}\cdot\text{cm}^{-1}$ )	$\alpha$	$J_F$ ( $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	$\phi_B$ (eV)
<b>C7102</b>	$14,79 \pm 1,84$	2991	0,331	519,4	5,0	1675,5	2,82	0,43	0,228
<b>C7106</b>	$18,73 \pm 2,20$	3112	0,239	412,7	402	1829,4	3,36	0,33	0,301
<b>C7112</b>	$12,99 \pm 2,02$	4027	0,380	308,4	7,9	789,5	2,54	0,50	0,238
<b>C7116</b>	$15,08 \pm 1,88$	4726	0,198	194,0	12,4	1047,0	3,78	0,37	0,320
<b>C8102</b>	$12,60 \pm 2,19$	3374	0,244	432,4	15,1	1698,7	3,39	0,37	0,209
<b>C8106</b>	$18,22 \pm 2,04$	3464	0,154	314,1	21,9	2003,8	3,91	0,33	0,390
<b>C8112</b>	$10,86 \pm 1,92$	4033	0,130	310,2	33,1	1491,6	4,87	0,28	0,481
<b>C8116</b>	$17,22 \pm 1,72$	7506	0,102	209,6	109,2	1505,0	5,49	0,19	0,754
<b>C9116</b>	$2,68 \pm 1,35$	19142	0,172	71,2	229,6	1246,1	7,37	0,15	0,739

Tabela 8 – Comparação de respostas dielétricas e não-ôhmicas obtidas para o CCTO por alguns autores.

Método	$\epsilon'$ (1kHz)	$\tan \delta$ (1kHz)	$E_b$ (V.cm <sup>-1</sup> )	$\alpha$	Condições	Referências
Mistura de óxidos (MO)	16400	0,227	174	3,26	850 °C/12 h; 1060 °C/6 h	(BOONLAKHORN <i>et al.</i> ; 2019)
MO	15800	0,14	1000	3,33	1000 °C/24 h; 1100 °C/24 h	(RHOUMA <i>et al.</i> ; 2017)
MO	8885	~0,15	2088	4,37	950 °C/15 h; 1100 °C/5 h	(REN <i>et al.</i> ; 2018)
MO	~12000	0,2	-	-	900 °C/10 h; 1050 °C/15 h	(CHENG <i>et al.</i> ; 2019)
MO	9600	0,142	-	-	1000 °C/12 h; 1100 °C/24 h	(LI, M. <i>et al.</i> ; 2017)
Sol-gel	2738	0,139	3270	5,85	900 °C/2 h; 1060 °C/1 h	(HUANG <i>et al.</i> ; 2013)
Sol-gel	9426	0,090	2140	5,69	900 °C/2 h; 1060 °C/3 h	(HUANG <i>et al.</i> ; 2013)
Sol-gel	30394	0,076	550	3,81	900 °C/2 h; 1060 °C/30 h	(HUANG <i>et al.</i> ; 2013)
			116.6	1,7	850 °C/6 h; 1050 °C/6 h	(SWATSITANG E PUTJUSO; 2018)
Pirólise polimérica	27886	0,599				
Combustão	10994	0,071	580	2,6	800 °C/4 h; 1100 °C/6 h	(XU <i>et al.</i> ; 2017)
MO/C8116	7506	0,102	1505	5,49	800 °C/4 h; 1100 °C/6 h	Este estudo
MO/C9116	19142	0,172	1246	7,37	900 °C/4 h; 1100 °C/6 h	Este estudo

## 6 CONCLUSÕES

A porcentagem de densificação relativa aumenta com a temperatura de calcinação, atingindo máximo de 92,6 % para C9116 e 90,6 % para C8116. As sinterizações realizadas à 1100 °C culminaram em cerâmicas com menores valores de campo elétrico de ruptura se comparadas as sinterizadas à 1050 °C, sendo, então, aplicáveis em tensões mais baixas. A cerca da constituição dos pós calcinados, mostrou-se que a presença de fase secundária CuO no pó calcinado otimiza a densificação das pastilhas cerâmicas, possivelmente, pela formação de fase líquida durante a sinterização, mecanismo de cinética elevada frente ao mecanismo de sinterização via estado sólido. Isso permite que as densificações ocorram em tempos substancialmente menores se comparado à literatura. A otimização do processamento acarretou obtenção de amostras com elevados valores de coeficiente de não-linearidade, baixos valores de corrente de fuga e colossal constante dielétrica, caso das amostras C8116 e C9116, quando comparados com a literatura.

## REFERÊNCIAS

ADAMS, T. B.; SINCLAIR, D. C.; WEST, A. R. Influence of Processing Conditions on the Electrical Properties of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  Ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 89, n. 10, p. 3129-3135, 2006.

AHMADIPOUR, M.; AIN, M. F.; AHMAD, Z. A. A Short Review on Copper Calcium Titanate (CCTO) Electroceramic: Synthesis, Dielectric Properties, Film Deposition, and Sensing Application. **Nano-Micro Letters**, v. 8, n. 4, p. 291-311, 2016.

AMARAL, F.; COSTA, L. C.; VALENTE, M. A.; HENRY, F. Dielectric relaxation and morphologic properties of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  doped with  $\text{GeO}_2$ . **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 355, n. 43, p. 2160-2164, 2009.

ANAS, S.; MAHESH, K. V.; JEEN MARIA, M.; ANANTHAKUMAR, S. Advances in Sol-Gel Derived Materials and Technologies. In: PILLAI, S. C. e HEHIR, S. (Ed.). **Sol-Gel Materials for Energy, Environment and Electronic Applications**: Springer International Publishing, 2017. cap. 2, p.23-59.

ANTUNES, A. C.; ANTUNES, S. R. M.; PIANARO, S. A.; ROCHA, M. R.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Nonlinear electrical behaviour of the  $\text{SnO}_2\cdot\text{CoO}\cdot\text{Ta}_2\text{O}_5$  system. **Journal of Materials Science Letters**, v. 17, n. 7, p. 577-579, 1998.

ARDAKANI, H. A.; ALIZADEH, M.; AMINI, R.; GHAZANFARI, M. R. Dielectric properties of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  improved by chromium/lanthanum co-doping. **Ceramics International**, v. 38, n. 5, p. 4217-4220, 2012.

ASOKAN, T.; FREER, R. Characterization of spinel particles in zinc oxide varistors. **Journal of Materials Science**, v. 25, n. 5, p. 2447-2453, 1990.

BARRINGER, E. A.; JUBB, N.; FOGLEY, B.; POBER, R. L.; BOWEN, H. K. Processing Monosized Powders. In: HENCH, L. L. e ULRICH, D. R. (Ed.). **Ultrastructure Processing of Ceramic, Glasses and Composites**. New York: John Wiley & Sons, 1984. cap. 26, p.315-333.

BENJELLOUN, M.; TAYEB, B. O. B.; BENJELLOUN, D.; BONNET, J. P. Optimisation of the non linear electrical properties of  $\text{WO}_3$  ceramics. **Annales de Chimie Science des Matériaux**, v. 23, n. 1, p. 155-159, 1998.

BERNACHE-ASSOLLANT, D. **Chimie-physique du frittage**. Hermes, 1993. ISBN 9782866013431. Disponível em: < <https://books.google.com.br/books?id=oKqPAAAACAAJ> >.

BOCHU, B.; DESCHIZEAUX, M. N.; JOUBERT, J. C.; COLLOMB, A.; CHENAVAS, J.; MAREZIO, M. Synthèse et caractérisation d'une série de titanates pérowskites isotopes de  $[\text{CaCu}_3](\text{Mn}_4)\text{O}_{12}$ . **Journal of Solid State Chemistry**, v. 29, n. 2, p. 291-298, 1979.

BOONLAKHORN, J.; KIDKHUNTHOD, P.; CHANLEK, N.; THONGBAI, P. ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ ) co-doped  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ : An extended approach for acceptor-donor heteroatomic substitutions to achieve high-performance giant-dielectric permittivity. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 38, n. 1, p. 137-143, 2018.

BOONLAKHORN, J.; PUTASAENG, B.; THONGBAI, P. Origin of significantly enhanced dielectric response and nonlinear electrical behavior in  $\text{Ni}^{2+}$ -doped  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ : Influence of DC bias on electrical properties of grain boundary and associated giant dielectric properties. **Ceramics International**, v. 6, p. 6944-6949, 2018.

BOONLAKHORN, J.; PUTASAENG, B.; THONGBAI, P. Origin of significantly enhanced dielectric response and nonlinear electrical behavior in  $\text{Ni}^{2+}$ -doped  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ : Influence of DC bias on electrical properties of grain boundary and associated giant dielectric properties. **Ceramics International**, v. 45, n. 6, p. 6944-6949, 2019.

BOONLAKHORN, J.; THONGBAI, P. Enhanced non-Ohmic properties and giant dielectric response of ( $\text{Sm}+\text{Zn}$ ) co-doped  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics. **Ceramics International**, v. 43, n. 15, p. 12736-12741, 2017.

BOONTUM, A.; PHOKHARATKUL, D.; HODAK, J. H.; WISITSORAAT, A.; HODAK, S. K.  $\text{H}_2\text{S}$  sensing characteristics of Ni-doped  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  films synthesized by a sol-gel method. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 260, p. 877-887, 2018.

BUENO, P. R.; LEITE, E. R.; OLIVEIRA, M. M.; ORLANDI, M. O.; LONGO, E. Role of oxygen at the grain boundary of metal oxide varistors: A potential barrier formation mechanism. **Applied Physics Letters**, v. 79, n. 1, p. 48-50, 2001.

BUENO, P. R.; PIANARO, S. A.; PEREIRA, E. C.; BULHÕES, L. O. S.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Investigation of the electrical properties of  $\text{SnO}_2$  varistor system using impedance spectroscopy. **Journal of Applied Physics**, v. 84, n. 7, p. 3700-3705, 1998.

BUENO, P. R.; VARELA, J. A.; LONGO, E.  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  and related polycrystalline compound semiconductors: An overview and review on the voltage-dependent resistance (non-ohmic) feature. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, n. 3, p. 505-529, 2008.

CALLISTER, W. D. **Materials science and engineering: an introduction**. 7 th ed. John Wiley & Sons, Inc, 2007. ISBN 978-0-471-73696-7.



CAO, Z.-C.; WU, R.-J.; SONG, R.-S. Ineffective grain boundaries and breakdown threshold of zinc oxide varistors. **Materials Science and Engineering: B**, v. 22, n. 2, p. 261-266, 1994.

CHENG, B.; LIN, Y.-H.; YUAN, J.; CAI, J.; NAN, C.-W.; XIAO, X.; HE, J. Dielectric and nonlinear electrical behaviors of La-doped  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics. **Journal of Applied Physics**, v. 106, n. 3, p. 034111, 2009.

CHENG, P.; CAO, Z.; ZHOU, M.; WANG, Q.; LI, S.; LI, J. Dielectric properties of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics doped by  $\text{La}^{3+}$ . **Ceramics International**, v. 45, n. 12, p. 15320-15326, 2019.

CILENSE, M.; RAMIREZ, M. A.; FOSCHINI, C. R.; LEITE, D. R.; SIMÕES, A. Z.; BASSI, W.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Effect of Seed Addition on  $\text{SnO}_2$ -Based Varistors for Low Voltage Application. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 96, n. 2, p. 524-530, 2013.

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

DANEU, N.; REČNIK, A.; BERNIK, S. Grain Growth Control in  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ -Doped Zinc Oxide. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 86, n. 8, p. 1379-1384, 2003.

DANEU, N.; REČNIK, A.; BERNIK, S.; KOLAR, D. Microstructural Development in  $\text{SnO}_2$ -Doped  $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$  Ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 83, n. 12, p. 3165-3171, 2000.

DE LA RUBIA, M. A.; LERET, P.; DE FRUTOS, J.; FERNÁNDEZ, J. F. Effect of the Synthesis Route on the Microstructure and the Dielectric Behavior of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  Ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 95, n. 6, p. 1866-1870, 2012.

DE LA RUBIA, M. A.; REINOSA, J. J.; LERET, P.; ROMERO, J. J.; DE FRUTOS, J.; FERNÁNDEZ, J. F. Experimental determination of the eutectic temperature in air of the  $\text{CuO-TiO}_2$  pseudobinary system. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 32, n. 1, p. 71-76, 2012.

DESCHANVRES, A.; RAVEAU, B.; TOLLEMER, F. Remplacement de metal bivalent par le cuivre dans les titanates de type Perovskite. **Bulletin de la Société Chimique de France**, p. 4077-4078, 1967.

DU, G.; WEI, F.; LI, W.; CHEN, N. Co-doping effects of A-site  $\text{Y}^{3+}$  and B-site  $\text{Al}^{3+}$  on the microstructures and dielectric properties of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 37, n. 15, p. 4653-4659, 2017.

DUBEY, A. K.; SINGH, P.; SINGH, S.; KUMAR, D.; PARKASH, O. Charge compensation, electrical and dielectric behavior of lanthanum doped  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ . **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 9, p. 3899-3906, 2011.

EINZINGER, R. Grain junction properties of ZnO varistors. **Applications of Surface Science**, v. 3, p. 390-408, 1979.

FAN, J.; FREER, R. The roles played by Ag and Al dopants in controlling the electrical properties of ZnO varistors. **Journal of Applied Physics**, v. 77, n. 9, p. 4795-4800, 1995.

FELIX, A. A.; LONGO, E.; VARELA, J. A.; ORLANDI, M. O. Gas sensing and conductivity relationship on nanoporous thin films: A  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  case study. **Thin Solid Films**, v. 604, p. 69-73, 2016.

GOUMA, P. I.; MILLS, M. J. Anatase-to-Rutile Transformation in Titania Powders. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 84, n. 3, p. 619-622, 2001.

GREENWOOD, N. N. **Ionic crystals, lattice defects and nonstoichiometry**. Londres: ButterWorth & Co., 1970.

GUILLEMET-FRITSCH, S.; LEBEY, T.; BOULOS, M.; DURAND, B. Dielectric properties of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  based multiphased ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 26, n. 7, p. 1245-1257, 2006.

GUPTA, T.; MILLER, A. Improved stability of the ZnO varistor via donor and acceptor doping at the grain boundary. **Journal of Materials Research**, v. 3, n. 4, p. 745-754, 1988.

GUPTA, T. K. Application of Zinc Oxide Varistors. **Journal of American Ceramic Society**, v. 73, n. 7, p. 1817-1840, 1990.

HAILE, S. M.; JOHNSON JR, D. W.; WISEMAN, G. H.; BOWEN, H. K. Aqueous Precipitation of Spherical Zinc Oxide Powders for Varistor Applications. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 72, n. 10, p. 2004-2008, 1989.

HAILILI, R.; WANG, Z.-Q.; LI, Y.; WANG, Y.; SHARMA, V. K.; GONG, X.-Q.; WANG, C. Oxygen vacancies induced visible-light photocatalytic activities of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  with controllable morphologies for antibiotic degradation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 221, p. 422-432, 2018.

HOUABES, M.; METZ, R. Rare earth oxides effects on both the threshold voltage and energy absorption capability of ZnO varistors. **Ceramics International**, v. 33, n. 7, p. 1191-1197, 2007.

HUANG, C.-L.; CHEN, Y.-C. Low temperature sintering and microwave dielectric properties of  $\text{SmAlO}_3$  ceramics. **Materials Research Bulletin**, v. 37, n. 3, p. 563-574, 2002.

HUANG, C.-L.; WENG, M.-H.; YU, C.-C. Low firable  $\text{BiNbO}_4$  based microwave dielectric ceramics. **Ceramics International**, v. 27, n. 3, p. 343-350, 2001.

HUANG, X.; ZHANG, H.; WEI, M.; LAI, Y.; LI, J. Effect of semiconductive grain and microstructure on the dielectric properties of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics with  $\text{Sr}^{2+}$  doping. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 708, p. 1026-1032, 2017.

HUANG, Y.; SHI, D.; LI, Y.; LI, G.; WANG, Q.; LIU, L.; FANG, L. Effect of holding time on the dielectric properties and non-ohmic behavior of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  capacitor-varistors. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 24, n. 6, p. 1994-1999, 2013.

JACOB, K. T.; SHEKHAR, C.; LI, X.; KALE, G. M. Gibbs energy of formation of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  and phase relations in the system  $\text{CaO-CuO/Cu}_2\text{O-TiO}_2$ . **Acta Materialia**, v. 56, n. 17, p. 4798-4803, 2008.

JIA, R.; ZHAO, X.; LI, J.; TANG, X. Colossal breakdown electric field and dielectric response of Al-doped  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics. **Materials Science and Engineering: B**, v. 185, p. 79-85, 2014.

JUMPATAM, J.; PUTASAENG, B.; YAMWONG, T.; THONGBAI, P.; MAENSIRI, S. Enhancement of giant dielectric response in Ga-doped  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics. **Ceramics International**, v. 39, n. 2, p. 1057-1064, 2013.

KAFI, Z.; KOMPANY, A.; ARABI, H.; KHORSAND ZAK, A. The effect of cobalt-doping on microstructure and dielectric properties of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 727, p. 168-176, 2017.

KIM, D.-W.; KIM, T.-G.; HONG, K. S. Low-firing of CuO-doped anatase. **Materials Research Bulletin**, v. 34, n. 5, p. 771-781, 1999.

LEE, S.-Y.; KIM, H. E.; YOO, S.-I. Subsolidus Phase Relationship in the  $\text{CaO-CuO-TiO}_2$  Ternary System at  $950^\circ\text{C}$  in Air. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 97, n. 8, p. 2416-2419, 2014.

LI, M.; LIU, Q.; LI, C. X. Study of the dielectric responses of Eu-doped  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ . **Journal of Alloys and Compounds**, v. 699, p. 278-282, 2017.

LI, T.; CHEN, Z.; CHANG, F.; HAO, J.; ZHANG, J. The effect of  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  doping on  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  varistor properties. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 484, n. 1, p. 718-722, 2009.

LI, W.; ZHANG, T.; LIU, S.; LU, Z.; XIONG, R. Decrease in the dielectric loss of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  at high frequency by Ru doping. **Ceramics International**, v. 43, n. 5, p. 4366-4371, 2017.

LI, Y.; LI, G.; YIN, Q. Preparation of ZnO varistors by solution nano-coating technique. **Materials Science and Engineering: B**, v. 130, n. 1, p. 264-268, 2006.

LIU, L.; HUANG, Y.; LI, Y.; SHI, D.; ZHENG, S.; WU, S.; FANG, L.; HU, C. Dielectric and non-Ohmic properties of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics modified with NiO,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ , and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  additives. **Journal of Materials Science**, v. 47, n. 5, p. 2294-2299, 2012.

LORENZ, A.; OTT, J.; HARRER, M.; PREISSNER, E. A.; WHITEHEAD, A. H.; SCHREIBER, M. Modified citrate gel routes to ZnO-based varistors. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, n. 10, p. 1887-1891, 2001.

LU, F.-H.; FANG, F.-X.; CHEN, Y.-S. Eutectic reaction between copper oxide and titanium dioxide. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, n. 8, p. 1093-1099, 2001.

LU, Z.-Y.; LI, X.-M.; WU, J.-Q. Voltage–Current Nonlinearity of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  Ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 95, n. 2, p. 476-479, 2012.

LUO, F.; HE, J.; HU, J.; LIN, Y.-H. Electric and dielectric properties of Bi-doped  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics. **Journal of Applied Physics**, v. 105, n. 7, p. 076104, 2009.

MAO, P.; WANG, J.; LIU, S.; ZHANG, L.; ZHAO, Y.; HE, L. Grain size effect on the dielectric and non-ohmic properties of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics prepared by the sol-gel process. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 778, p. 625-632, 2019.

MARCOMINI, R. F.; DE SOUZA, D. M. P. F. Caracterização microestrutural de materiais cerâmicos utilizando o programa de processamento digital de imagens Image J. **Cerâmica**, v. 57, p. 100-105, 2011.

MARGIONTE, M. A. L.; SIMÕES, A. Z.; RICCARDI, C. S.; RIES, A.; FILHO, F. M.; PERAZOLLI, L.; VARELA, J. A. Nonlinear characteristics of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3$ , ZnO and CoO doped  $\text{SnO}_2$  varistors. **Materials Letters**, v. 60, n. 1, p. 142-146, 2006.

MATSUOKA, M. Nonohmic Properties of Zinc Oxide Ceramics. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 10, n. 6, p. 736-746, 1971.

MU, C.; ZHANG, H.; HE, Y.; LIU, P. Influence of temperature on dielectric properties of Fe-doped  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics. **Physica B: Condensed Matter**, v. 405, n. 1, p. 386-389, 2010.

NAHM, C.-W. Effect of sintering temperature on nonlinear electrical properties and stability against DC accelerated aging stress of (CoO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-doped ZnO–Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-based varistors. **Materials Letters**, v. 60, n. 28, p. 3311-3314, 2006.

NAHM, C.-W.; PARK, C.-H. Microstructure, electrical properties, and degradation behavior of praseodymium oxides-based zinc oxide varistors doped with Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Journal of Materials Science**, v. 35, n. 12, p. 3037-3042, 2000.

NATKAE0, A.; PHOKHARATKUL, D.; HODAK, J. H.; WISITSORAAT, A.; HODAK, S. K. Highly selective sub–10 ppm H<sub>2</sub>S gas sensors based on Ag-doped CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> films. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 260, p. 571-580, 2018.

ORREGO, S.; CORTÉS, J. A.; AMORESI, R. A. C.; SIMÕES, A. Z.; RAMÍREZ, M. A. Photoluminescence behavior on Sr<sup>2+</sup> modified CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> based ceramics. **Ceramics International**, v. 44, n. 9, p. 10781-10789, 2018.

OUYANG, X.; HUANG, S.; ZHANG, W.; CAO, P.; HUANG, Z.; GAO, W. Investigation of phase evolution of CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> (CCTO) by in situ synchrotron high-temperature powder diffraction. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 211, p. 58-62, 2014.

PARRA, R.; SAVU, R.; RAMAJO, L. A.; PONCE, M. A.; VARELA, J. A.; CASTRO, M. S.; BUENO, P. R.; JOANNI, E. Sol–gel synthesis of mesoporous CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> thin films and their gas sensing response. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 183, n. 6, p. 1209-1214, 2010.

PENNEWISS, J.; HOFFMANN, B. Varistors made from TiO<sub>2</sub> — Practicability and limits. **Materials Letters**, v. 9, n. 5, p. 219-226, 1990.

PIANARO, S. A.; BUENO, P. R.; LONGO, E.; VARELA, J. A. A new SnO<sub>2</sub>-based varistor system. **Journal of Materials Science Letters**, v. 14, n. 10, p. 692-694, 1995.

PIKE, G. E. **Semiconducting Polycrystalline Ceramics**. Alemanha: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 1994. 731-754.

PILLAI, S. C.; KELLY, J. M.; MCCORMACK, D. E.; RAMESH, R. High performance ZnO varistors prepared from nanocrystalline precursors for miniaturised electronic devices. **Journal of Materials Chemistry**, v. 18, n. 33, p. 3926-3932, 2008.

PONGPAIBOONKUL, S.; PHOKHARATKUL, D.; HODAK, J. H.; WISITSORAAT, A.; HODAK, S. K. Enhancement of H<sub>2</sub>S-sensing performances with Fe-doping in CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> thin films prepared by a sol–gel method. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 224, p. 118-127, 2016.

PROMPA, K.; SWATSITANG, E.; PUTJUSO, T. Enhancement of nonlinear electrical properties with high performance dielectric properties of  $\text{CaCu}_{2.95}\text{Cr}_{0.05}\text{Ti}_{4.1}\text{O}_{12}$  ceramics. **Ceramics International**, v. 44, p. S72-S75, 2018.

QUIRINO, M. R.; LUCENA, G. L.; MEDEIROS, J. A.; SANTOS, I. M. G. D.; OLIVEIRA, M. J. C. D. CuO Rapid Synthesis with Different Morphologies by the Microwave Hydrothermal Method. **Materials Research**, v. 21, 2018.

RAHAMAN, M. N. **Ceramic processing and sintering**. 2. New York: Marcel Dekker, Inc, 2003. ISBN 9780824709884.

RAHUL, S. P.; MAHESH, K. V.; SUJITH, S. S.; JEEN MARIA, M.; ANANTHAKUMAR, S. Processing of  $\text{La}_2\text{O}_3$  based rare earth non-linear resistors via combustion synthesis. **Journal of Electroceramics**, v. 32, n. 4, p. 292-300, 2014.

RANI, S.; AHLAWAT, N.; PUNIA, R.; SANGWAN, K. M.; KHANDELWAL, P. Dielectric and impedance studies of La and Zn co-doped complex perovskite  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramic. **Ceramics International**, v. 44, n. 18, p. 23125-23136, 2018.

REN, L.; YANG, L.; XU, C.; ZHAO, X.; LIAO, R. Improvement of breakdown field and dielectric properties of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics by Bi and Al co-doping. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 768, p. 652-658, 2018.

RHOUMA, S.; SAÏD, S.; AUTRET, C.; DE ALMEIDA-DIDRY, S.; EL AMRANI, M.; MEGRICHE, A. Comparative studies of pure, Sr-doped, Ni-doped and co-doped  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics: Enhancement of dielectric properties. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 717, p. 121-126, 2017.

RIQUET, G.; MARINEL, S.; BRÉARD, Y.; HARNOIS, C. Sintering mechanism and grain growth in  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics. **Ceramics International**, v. 45, n. 7, p. 9185-9191, 2019.

ROMERO, J. J.; LERET, P.; RUBIO-MARCOS, F.; QUESADA, A.; FERNÁNDEZ, J. F. Evolution of the intergranular phase during sintering of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 30, n. 3, p. 737-742, 2010.

SANTHOSH, P. N.; DATE, S. K. A new composition of ceramic varistor:  $\text{SnO}_2$  doped with (Co, Nb, Al). **Bulletin of Materials Science**, v. 19, n. 4, p. 713-715, 1996.

SANTOS, P. A.; MARUCHIN, S.; MENEGOTO, G. F.; ZARA, A. J.; PIANARO, S. A. The sintering time influence on the electrical and microstructural characteristics of  $\text{SnO}_2$  varistor. **Materials Letters**, v. 60, n. 12, p. 1554-1557, 2006.

SEN, A.; MAITI, U. N.; THAPA, R.; CHATTOPADHYAY, K. K. Effect of vanadium doping on the dielectric and nonlinear current–voltage characteristics of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramic. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 506, n. 2, p. 853-857, 2010.

SEQUINEL, T.; GARCIA, I. G.; TEBCHERANI, S. M.; KUBASKI, E. T.; OLIVEIRA, L. H.; SIU LI, M.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Red shift and higher photoluminescence emission of CCTO thin films undergoing pressure treatment. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 583, p. 488-491, 2014.

SHEN, Z.; PENG, Z.; ZHAO, Z.; FU, X. Nonlinear current-voltage characteristics of  $\text{WO}_{3-x}$  nano-/micro-rods. **Solid State Sciences**, v. 78, p. 126-132, 2018.

SHI, J.; CAO, Q.; WEI, Y.; HUANG, Y. ZnO varistor manufactured by composite nano-additives. **Materials Science and Engineering: B**, v. 99, n. 1, p. 344-347, 2003.

SILVA, I. P.; SIMÕES, A. Z.; FILHO, F. M.; LONGO, E.; VARELA, J. A.; PERAZOLLI, L. Dependence of  $\text{La}_2\text{O}_3$  content on the nonlinear electrical behaviour of ZnO, CoO and  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  doped  $\text{SnO}_2$  varistors. **Materials Letters**, v. 61, n. 10, p. 2121-2125, 2007.

SUBRAMANIAN, M. A.; LI, D.; DUAN, N.; REISNER, B. A.; SLEIGHT, A. W. High Dielectric Constant in  $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  and  $\text{ACu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$  Phases. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 151, n. 2, p. 323-325, 2000.

SWATSITANG, E.; PUTJUSO, T. Improved non-ohmic and dielectric properties of  $\text{Cr}^{3+}$  doped  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics prepared by a polymer pyrolysis solution route. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 38, n. 15, p. 4994-5001, 2018.

TARARAM, R.; BDIKIN, I. K.; PANWAR, N.; VARELA, J. A.; BUENO, P. R.; KHOLKIN, A. L. Nanoscale electromechanical properties of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics. **Journal of Applied Physics**, v. 110, n. 5, p. 052019, 2011.

THOMAS, A. K.; ABRAHAM, K.; THOMAS, J.; SABAN, K. V. Structural and dielectric properties of A- and B-sites doped  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics. **Ceramics International**, v. 41, n. 8, p. 10250-10255, 2015.

THONGBAI, P.; PUTASAENG, B.; YAMWONG, T.; MAENSIRI, S. Modified giant dielectric properties of samarium doped  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics. **Materials Research Bulletin**, v. 47, n. 9, p. 2257-2263, 2012.

TRONTELJ, M.; KOLAR, D.; KRASEVEE, V. **Additives and Interfaces in Electronic Ceramics**. Columbus: American Ceramic Society, 1983.

VARELA, J. A.; LONGO, E. Princípios de sinterização em estado sólido. Parte I: modelos teóricos. **Cerâmica**, v. 30, n. 172, p. 95-102, 1984.

VARMA, H. K.; ANANTHAKUMAR, S.; WARRIER, K. G. K.; DAMODARAN, A. D. Synthesis of zinc oxide varistors through microwave-derived precursor. **Ceramics International**, v. 22, n. 1, p. 53-56, 1996.

VISWANATH, R. N.; RAMASAMY, S.; RAMAMOORTHY, R.; JAYAVEL, P.; NAGARAJAN, T. Preparation and characterization of nanocrystalline ZnO based materials for varistor applications. **Nanostructured Materials**, v. 6, n. 5, p. 993-996, 1995.

WANG, J.-F.; CHEN, H.-C.; SU, W.-B.; ZANG, G.-Z.; WANG, B.; GAO, R.-W. Effects of Sr on the microstructure and electrical properties of (Co, Ta)-doped SnO<sub>2</sub> varistors. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 413, n. 1, p. 35-39, 2006.

WANG, J.; LU, Z.; DENG, T.; ZHONG, C.; CHEN, Z. Improved dielectric, nonlinear and magnetic properties of cobalt-doped CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 38, n. 10, p. 3505-3511, 2018.

WANG, M.-H.; HU, K.-A.; ZHAO, B.-Y.; ZHANG, N.-F. Electrical characteristics and stability of low voltage ZnO varistors doped with Al. **Materials Chemistry and Physics**, v. 100, n. 1, p. 142-146, 2006.

WANG, Q.; QIN, Y.; XU, G. J.; CHEN, L.; LI, Y.; DUAN, L.; LI, Z. X.; LI, Y. L.; CUI, P. Low-voltage ZnO varistor fabricated by the solution-coating method. **Ceramics International**, v. 34, n. 7, p. 1697-1701, 2008.

WANG, T. G.; SHAO, G. Q.; ZHANG, W. J.; LI, X. B.; YU, X. H. Electrical properties of Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-doped WO<sub>3</sub> capacitor–varistor ceramics. **Ceramics International**, v. 36, n. 3, p. 1063-1067, 2010.

WANG, Y.; ABURAS, Z.; YAO, K. L.; LIU, Z. L. Effects of doping and temperature on nonlinearity of WO<sub>3</sub> varistor. **Materials Chemistry and Physics**, v. 58, n. 1, p. 51-54, 1999.

XIAO, M.; HUANG, H. Effects of Cu content on non-Ohmic properties of CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>. **Applied Physics A**, v. 122, n. 10, p. 924, 2016.

XIAO, M.; LI, L.; ZHANG, P. Non-Ohmic properties of MgTiO<sub>3</sub> doped CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> thin films deposited by magnetron sputtering method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 743, p. 570-575, 2018.



XIAO, M.; SHENG, P. Nonlinear current–voltage behavior in La-doped  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  thin films derived from sol–gel method. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 27, n. 9, p. 9483-9488, 2016.

XU, D.; HE, K.; CHEN, B.; XU, C.; MU, S.; JIAO, L.; SUN, X.; YANG, Y. Microstructure and electric characteristics of  $\text{AETiO}_3$  (AE=Mg, Ca, Sr) doped  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  thin films prepared by the sol–gel method. **Progress in Natural Science: Materials International**, v. 25, n. 5, p. 399-404, 2015.

XU, D.; YUE, X.; ZHANG, Y.; SONG, J.; CHEN, X.; ZHONG, S.; MA, J.; BA, L.; ZHANG, L.; DU, S. Enhanced dielectric properties and electrical responses of cobalt-doped  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  thin films. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 773, p. 853-859, 2019.

XU, D.; ZHU, Y.; ZHANG, B.; YUE, X.; JIAO, L.; SONG, J.; ZHONG, S.; MA, J.; BAO, L.; ZHANG, L. Excellent dielectric performance and nonlinear electrical behaviors of Zr-doped  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  thin films. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 29, n. 6, p. 5116-5123, 2018.

XU, L. F.; QI, P. B.; CHEN, S. S.; WANG, R. L.; YANG, C. P. Dielectric properties of bismuth doped  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics. **Materials Science and Engineering: B**, v. 177, n. 6, p. 494-498, 2012.

XU, Z.; QIANG, H.; CHEN, Y.; CHEN, Z. Microstructure and enhanced dielectric properties of yttrium and zirconium co-doped  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics. **Materials Chemistry and Physics**, v. 191, p. 1-5, 2017.

XUE, R.; CHEN, Z.; DAI, H.; LIU, D.; LI, T.; ZHAO, G. Effects of rare earth ionic doping on microstructures and electrical properties of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics. **Materials Research Bulletin**, v. 66, p. 254-261, 2015.

XUE, R.; ZHAO, G.; CHEN, J.; CHEN, Z.; LIU, D. Effect of doping ions on the structural defect and the electrical behavior of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics. **Materials Research Bulletin**, v. 76, p. 124-132, 2016.

YAN, M. F.; RHODES, W. W. Preparation and properties of  $\text{TiO}_2$  varistors. **Applied Physics Letters**, v. 40, n. 6, p. 536-537, 1982.

YANG, H. G.; ZENG, H. C. Synthetic Architectures of  $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnO}/\text{H}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnO}/\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11}\cdot\text{H}_2\text{O}$ , and  $\text{ZnO}/\text{TiO}_2$  Nanocomposites. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 1, p. 270-278, 2005.

YANG, Z.; ZHANG, Y.; YOU, G.; ZHANG, K.; XIONG, R.; SHI, J. Dielectric and Electrical Transport Properties of the Fe<sup>3+</sup>-doped CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 28, n. 12, p. 1145-1150, 2012.

YANO, Y.; TAKAI, Y.; MOROOKA, H. Interface states in ZnO varistor with Mn, Co, and Cu impurities. **Journal of Materials Research**, v. 9, n. 1, p. 112-118, 1994.

ZHANG, J.; ZHENG, J.; LIU, Y.; ZHANG, C.; HAO, W.; LEI, Z.; TIAN, M. The dielectric properties of CCTO ceramics prepared via different quick quenching methods. **Materials Research Bulletin**, v. 115, p. 49-54, 2019.

ZHAO, J.; ZHAO, H.; ZHU, Z. Influence of sintering conditions and CuO loss on dielectric properties of CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> ceramics. **Materials Research Bulletin**, v. 113, p. 97-101, 2019.