

Comportamiento dieléctrico de cerámicos de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

L. RAMAJO*, M.M. REBOREDO, M.S. CASTRO

Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA)
(CONICET – Universidad Nacional de Mar del Plata)
Av. Juan. B. Justo 4302 (B7608FDQ) Mar del Plata, Argentina. e-mail: lramajo@fi.mdp.edu.ar

En este trabajo se prepararon cerámicos basados en $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) por reacción en estado sólido a 900°C y posterior sinterizado a 1100°C . Mediante difracción de rayos X (DRX) se comprobó la presencia de CCTO. A través de espectroscopía Raman se observó la presencia de una fase secundaria rica en CuO . Las mediciones de espectroscopía de impedancia demostraron que este material presenta una constante dieléctrica mayor a $13.000\epsilon_0$ en el intervalo comprendido entre 25 y 10^6 Hz. Este valor es atribuido a la presencia de mecanismos de polarización de carga espacial y dipolar.

Palabras claves: $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, propiedades dieléctricas.

Dielectrical behaviour of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics

In this work, $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) ceramics were prepared by solid state reaction at 900°C for 12 h and sintered at 1100°C during 3 h. The main phase detected through X-ray diffraction (XRD) was CCTO. Also, by means of Raman spectroscopy, it was observed a secondary phase rich in CuO . A dielectric constant higher than $13.000\epsilon_0$ was obtained by Impedance spectroscopy measurements in the range between 25 to 10^6 Hz. The value could be explained by the effect of dipolar and space charge polarization processes.

Keywords: $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, dielectric properties.

1. INTRODUCCIÓN

La reducción de las dimensiones de los componentes electrónicos, tanto pasivos como activos, genera en la industria la necesidad de contar con materiales de elevada constante dieléctrica, principalmente en la fabricación de dispositivos involucrados en sistemas de comunicación *wireless*, memorias RAM dinámicas y dispositivos de microondas [1-3]. En este sentido, la perovskita cúbica distorsionada de fórmula $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) [4] presenta, en su forma policristalina, una muy elevada constante dieléctrica ($>10.000\epsilon_0$). Estas propiedades, que se mantienen invariables en un amplio intervalo de temperaturas (100 y 600 K), permiten el uso de estos materiales en dispositivos ferroeléctricos o relaxores.

El origen de la elevada constante dieléctrica de los cerámicos de CCTO aun no ha sido bien comprendido y no puede ser atribuida a una transición de fase, como en el caso de los cerámicos basados en titanato de bario. Varios investigadores han propuesto teorías o modelos relacionados la presencia de bordes de grano, de defectos intrínsecos (vacancias de oxígeno) presentes en "twin boundaries" [5] o defectos planares [6-7] dentro del material o de barreras en la interfase existente entre la superficie entre la muestra y el electrodo. Sin embargo, la explicación del fenómeno es aun investigada.

A partir de los resultados de espectroscopia de impedancia, se concluye que uno de los modelos que mejor explica el alto valor de la constante dieléctrica, tanto para muestras cerámicas como películas, es la formación de una estructura de Condensadores de Barreras Internas (IBLC) [8]. En el caso de monocristales la presencia de tales estructuras en capas es altamente controversial, aunque recientemente se ha propuesto que los defectos en la estructura presentan capas que actúan de forma similar al IBLC [9-10]. No obstante, la naturaleza de las barreras propuestas no ha sido totalmente determinada.

Sinclair y col [11], mediante espectroscopía de impedancia a temperaturas inferiores a 130 K, observaron que la resistencia del grano resulta ser mucho menor a la del borde de grano. De este modo, se propuso que el comportamiento dieléctrico puede ser explicado mediante la consideración de granos semiconductores y bordes de grano aislantes [12], que guardan analogía con un condensador de placas paralelas.

El objetivo del presente trabajo fue sintetizar y caracterizar materiales cerámicos basados en $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, poniendo énfasis en los procesos de relajación involucrados. El material se sintetizó por reacción en estado sólido de los precursores. Se determinaron las propiedades microestructurales, eléctricas y dieléctricas y el sistema se representó mediante el modelo de barreras internas.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

El CCTO fue preparado mediante reacción en estado sólido, a partir de CaCO_3 (J.T. Baker 99.99%), TiO_2 (Aldrich 99.8%), CuO (Riedel 99%). Los materiales de partida fueron mezclados de acuerdo a las proporciones estequiométricas siguiendo una relación Ca:Cu:Ti:O de 1:3:4:12. Los polvos fueron molidos en un molino de bolas, durante 24 h, con alcohol isopropílico, usando un recipiente de polietileno y bolas de circonia. A continuación, el polvo fue secado a 110°C y calcinado a 900°C durante 12 hs. El polvo fue prensado uniaxialmente en discos de 10 mm de diámetro y 1 mm de espesor, y posteriormente fueron prensados isostáticamente a 210 MPa.

El proceso de sinterizado fue llevado a cabo a 1100°C durante 3 h, con una temperatura de calentamiento y enfriamiento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. La densidad de los discos se determinó mediante el método de Arquímedes.

La estructura cristalina y la microestructura de la muestra sinterizada se caracterizó mediante Difracción de Rayos X (Philips PW1830, $\text{CuK}\alpha$) y Microscopía Electrónica de Barrido (JEOL 6460LV), respectivamente. Para el estudio mediante microscopía electrónica de barrido, las muestras fueron pulidas a espejo y tratadas térmicamente a 50°C por debajo de la temperatura de sinterizado, durante 5 min. El espectro Raman fue obtenido usando un equipo Renishaw in Via Raman Microscope, con un láser de argón de 514 nm y rendijas de difracción de 2400 líneas por milímetro. Los ensayos de FTIR se realizaron a temperatura ambiente usando como fondo aire en un espectroscopio de infrarrojo con transformada de Fourier, FTIR, Nicolet 6700, Thermo Scientific. Previo a la caracterización eléctrica y dieléctrica de los cerámicos, se depositaron electrodos de oro mediante *dc-sputtering* sobre ambas caras plano-paralelas. El comportamiento dieléctrico fue estudiado sobre los discos a través de Espectroscopía de Impedancia (Hewlett Packard 4284A) a frecuencias que variaron entre 25 Hz y 1 MHz, y en el intervalo de temperaturas de 30 a 120°C . Las curvas densidad de corriente vs. campo eléctrico fueron obtenidas mediante un instrumento Keithley, modelo 237.

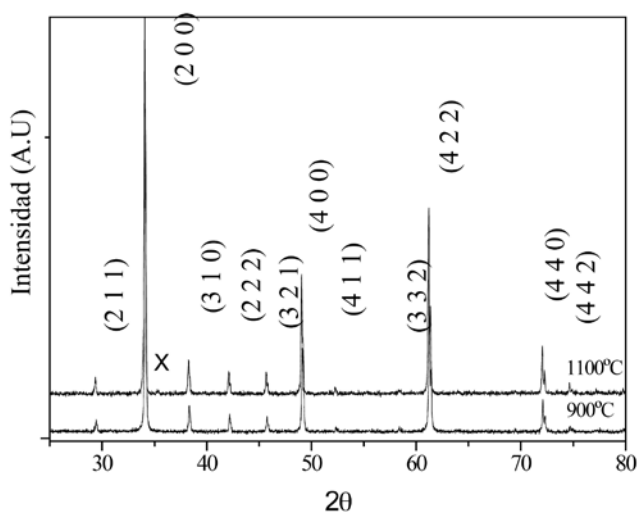


Figura 1. Espectro de difracción de Rayos X del material obtenido luego del sinterizado a 1100°C . Los planos de los picos identificados corresponden a la fase CCTO, x corresponde a CuO .

3. MODELO DE BARRERAS INTERNAS

Para el modelado matemático, se asume una microestructura de granos cúbicos donde el espesor del borde de grano es mucho menor al tamaño de grano. Por lo tanto, la capacidad de un elemento (C_i) puede ser expresada como:

$$C_i = \frac{\epsilon_o \cdot \epsilon_r \cdot t_{gr}^2}{t_b} \quad (1)$$

donde el valor ϵ_r corresponde a la constante dieléctrica de la capa aislante, ϵ_o es la permitividad del vacío, t_{gr} y t_b corresponden al tamaño de grano y borde de grano respectivamente. Además, si una columna de elementos están conectadas en serie (i.e. $1/C_i = 1/C_1 + 1/C_2 + \dots$), cuando las capacidades de todos los elementos son iguales, se obtiene:

$$C_f = \frac{C_i}{N^\circ \text{elementos}} = \frac{\epsilon_o \cdot \epsilon_r \cdot t_{gr}^2 / t_b}{t / t_{gr}} \quad (2)$$

donde C_f es la capacidad final o total y t el espesor de la muestra.

Calculando la capacidad por unidad de área,

($C_f / A = (\epsilon_o \cdot \epsilon_r \cdot t_{gr}) / (t \cdot t_b)$, con $A = t_{gr}^2$), la constante dieléctrica efectiva del material formado por barreras internas es:

$$\epsilon_{ef} = \frac{\epsilon_r \cdot t_{gr}}{t_b} \quad (3)$$

De este modo, es de esperar que una disminución en el espesor de la zona intergranular produzca un aumento en la permitividad del material. Por otro lado, si se considera la influencia de la porosidad, que reduce notablemente la

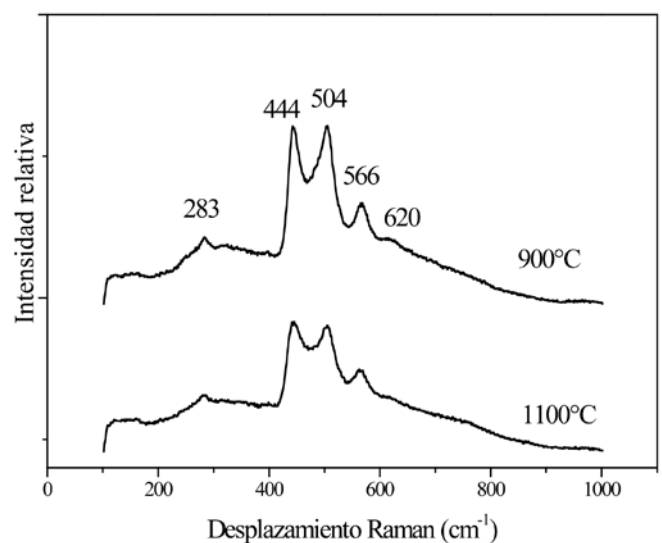


Figura 2. Espectros Raman de las muestras luego del tratamiento de calcinación y de sinterizado.

constante dieléctrica del material, y que la fracción volumétrica de los poros (V_h) no supera el 10%, es posible determinar una nueva constante efectiva del material (ϵ_{efl}) a través de la siguiente expresión: [13]

$$\epsilon_{\text{efl}} = \frac{\epsilon_r \cdot t_{\text{gr}}}{t_b} \cdot \left(1 - \frac{3V_h}{2}\right) \quad (4)$$

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 1 muestra el espectro de Difracción de Rayos X del material calcinado a 900°C y sinterizado a 1100°C. En el mismo se comprueba la presencia de la estructura cristalina correspondiente al CCTO, y la aparición de un pico muy pequeño que puede ser atribuido a la presencia de una fase rica en CuO.

Mediante espectroscopía Raman se puede apreciar que luego de la calcinación a 900°C durante 12 horas, y posterior sinterizado a 1100°C durante 3 horas, el espectro Raman obtenido es el mismo (Figura 2), presentando en ambos casos los picos característicos del CCTO a 444, 504 y 566 cm^{-1} y las señales correspondientes a la fase secundaria compuesta de CuO a 283 y 620 cm^{-1} [14-15]. Mediante esta técnica no se detectó la presencia de Cu_2O . Asimismo, se observa una disminución en la intensidad de las señales que puede asociarse a un aumento en la cantidad de cobre en la red de CCTO que impediría la rotación de los octaedros TiO_6 [16]. En este sentido, la Figura 3 presenta el espectro de IR, en la región de 400 a 800 cm^{-1} , de estos sistemas. Se observan claramente tres picos a 546, 500 y 412 cm^{-1} asociados a los modos de vibración $\nu_2(\text{TiO}_6)$ (500 y 546-412 cm^{-1} , respectivamente) característicos del CCTO [17].

En la Figura 4 se muestran las micrográficas obtenidas mediante Microscopía Electrónica de Barrido. Se puede observar la presencia de una estructura densificada, relativamente poco porosa, lo que se verificó por el método

de Arquímedes obteniendo valores de densidad de 4,70 g/cm^3 con respecto al valor teórico de 5,04 g/cm^3 . El tamaño de grano se encuentra entre 5 y 25 μm . Se aprecian puntos triples, en donde el crecimiento de los granos no ha sido suficiente como para la eliminación completa de los poros. Si se comparan las microestructuras obtenidas con las reportadas a menores temperaturas de sinterizado (950 y 1000°C) [18-19], se aprecia un aumento en el tamaño de grano y una menor porosidad. El aumento de tamaño de grano puede asociarse a la presencia de CuO que asiste al sinterizado en los primeros estadios del proceso y facilita el crecimiento de grano.

En la Figura 5 se puede observar el comportamiento de la constante dieléctrica y la tangente de pérdidas en función de la frecuencia para distintas temperaturas de ensayo. Se aprecia que, en el intervalo de temperaturas y frecuencias ensayadas, la constante dieléctrica se encuentra entre 13.000 y 27.000 ϵ_0 , valores mucho mayores a los obtenidos en materiales dieléctricos convencionales (BaTiO_3 ~1100 ϵ_0 a 25°C y 1 kHz). No obstante, la constante dieléctrica muestra una dependencia con la temperatura y la frecuencia.

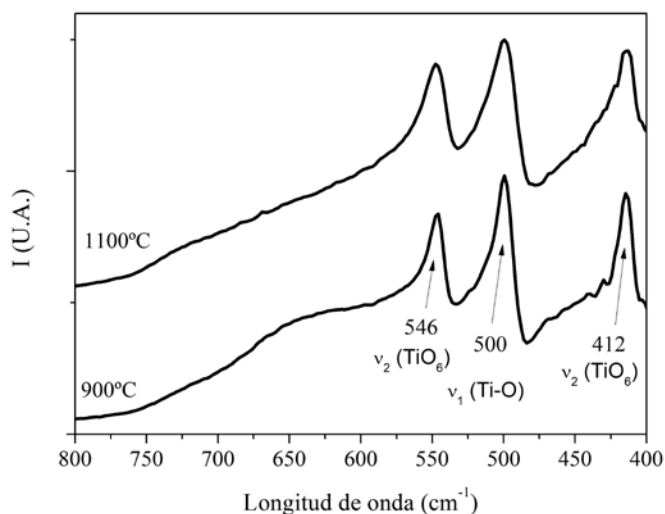


Figura 3. Espectros obtenidos mediante FTIR de las muestras luego del tratamiento de calcinación y de sinterizado.

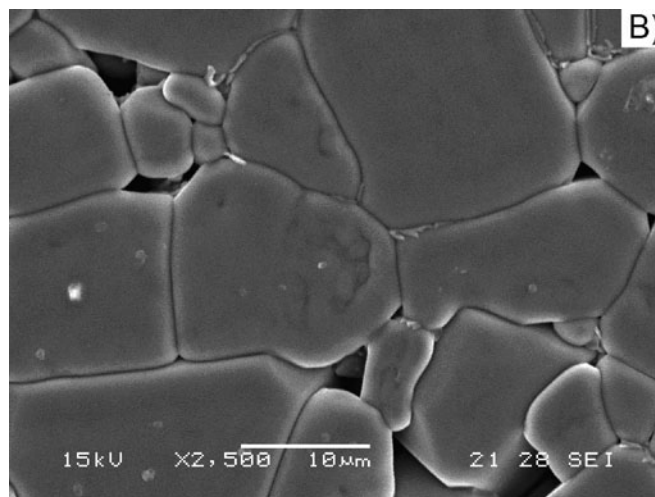
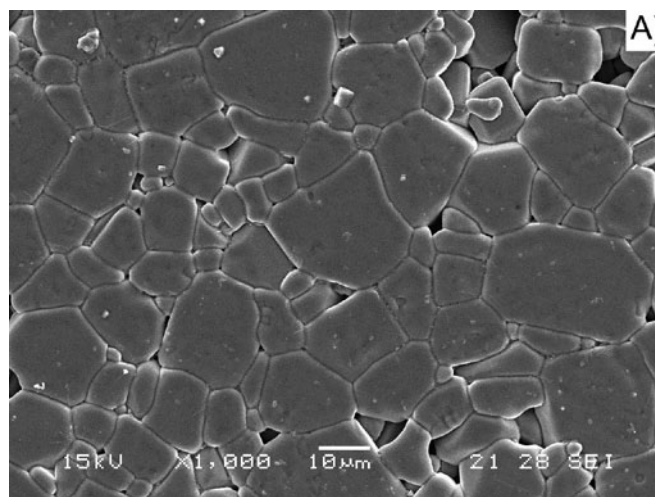


Figura 4. Micrográficas de SEM de las muestras con dos magnificaciones distintas (a) 1000x (b) 2500x.

Las máximas pérdidas se encuentran a bajas frecuencias y aumentan con la temperatura. Estas llegan a ser muy elevadas (>1) cuando se trabaja por encima de los 90°C . Este comportamiento impone restricciones en cuanto a la frecuencia y temperatura de uso. Acorde a las curvas de permitividad y pérdidas dieléctricas es posible atribuir los altos valores de pérdidas a bajas frecuencias a un proceso de relajación asociado a la carga espacial en los bordes de grano. A mayores frecuencias también se observa la presencia de otro proceso de relajación que podría vincularse con la presencia de dipolos en el interior de los granos. Una variación similar en el valor de la permitividad y en la tangente de pérdida fue reportada por otros autores [19].

A fin de observar mejor los procesos de relajación a baja frecuencia, en la Figura 6 se muestran las curvas de módulo eléctrico vs. frecuencia a distintas temperaturas. Se aprecia, a 90 y 120°C , que M' se incrementa con la frecuencia hasta alcanzar un valor constante y que incrementos en la temperatura producen una disminución del módulo real a bajas frecuencias. A su vez en el mismo intervalo de frecuencias se desarrolla un pico en M'' que indica la

presencia de procesos de relajación. Este pico corresponde a relajaciones tipo Debye y por el intervalo de frecuencia en que aparecen pueden ser atribuidas a respuestas del borde de grano [20].

En la Figura 7 se muestran las curvas del diagrama Cole-Cole para distintas temperaturas. Se aprecia como, al aumentar la temperatura de medición, se forma el semicírculo típico de materiales con diferentes resistencias de grano y de borde de grano. En este caso se observa que a 120°C la resistencia del borde de grano es cercana a $240\text{ k}\Omega$, mientras que la del grano es de $72\ \Omega$. Esta gran diferencia indica la influencia de los bordes de grano en el comportamiento del material.

La existencia de los procesos de relajación de los bordes de grano y dipolar en el CCTO y los valores resistividad asociados al borde de grano y al interior del grano pueden ser interpretados a partir de las siguientes ecuaciones que se producen durante el sinterizado:

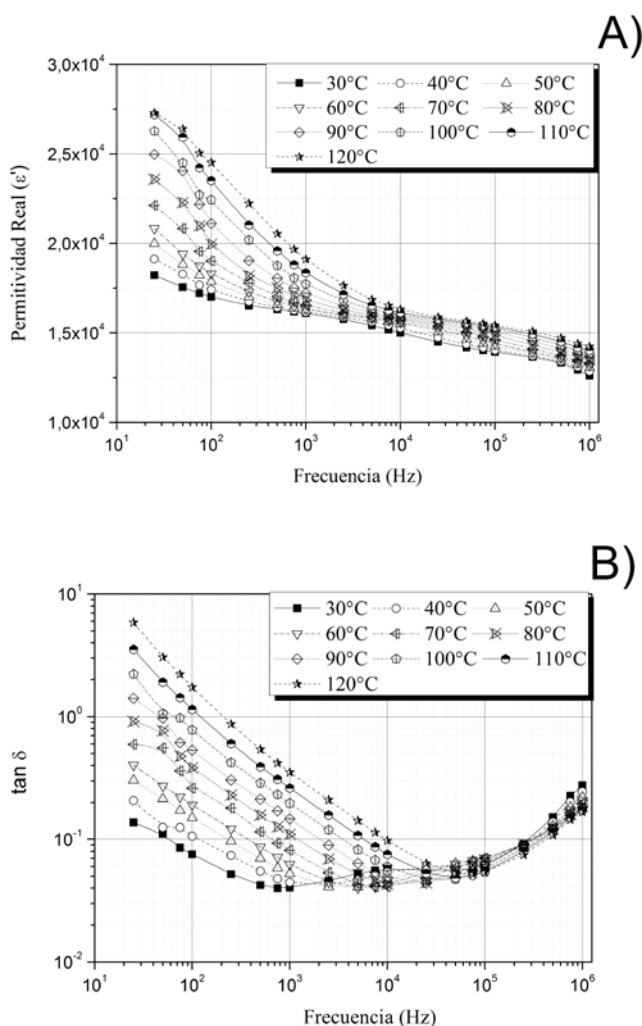
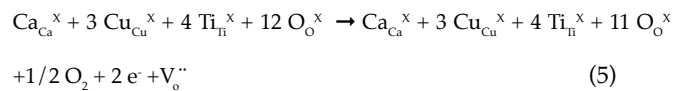


Figura 5. Curvas de permitividad real (A) y tangente de pérdidas (B) en función de la temperatura.

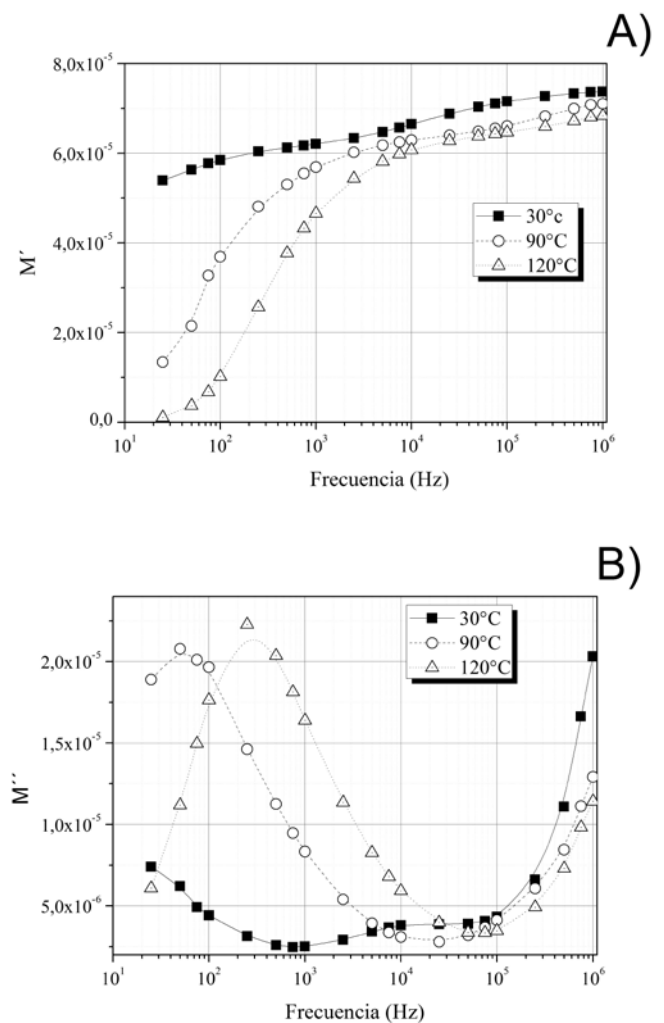
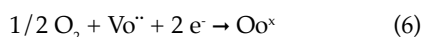


Figura 6. Módulo eléctrico real (A) e imaginario (B) de las muestras a 30 , 90 y 120°C .

TABLA 1. COEFICIENTE DE NO LINEALIDAD PARA DOS INTERVALOS DE CORRIENTES, CAMPO DE RUPTURA, POTENCIAL A 10 mA/cm^2 Y CORRIENTE DE FUGA.”

α (1-10 mA/cm^2)	α (2-20 mA/cm^2)	E_r (V/cm)	E_{10} (V/cm)	I_f (mA/cm^2)
7,72	10,05	1310	1787	0,337

Las pequeñas distancias entre los átomos adyacentes de Ca en la celda unidad es energéticamente desfavorable, lo que es compensado con vacancias de oxígeno [21]. Las vacancias de oxígeno y los electrones libres contribuyen al aumento de la conductividad y forman granos semiconductores. A su vez, si el sinterizado se realiza en condiciones reductoras, el proceso de formación de vacancias y la liberación de electrones en el grano se ve favorecido. Luego, bajo una atmósfera rica en oxígeno, ocurre la reoxidación preferencial a lo largo del borde de grano, llevando a una mayor resistividad por pérdida de portadores de carga.



Este proceso de reoxidación preferencial a lo largo del borde de grano fue reportado por Sinclair y col. [11, 20], creando una estructura eléctricamente inhomogénea caracterizada por la permitividad espacialmente variable en la micro o nanoescala. Por lo tanto, luego de un proceso de sinterizado de CCTO, se puede esperar la presencia de granos semiconductores y bordes de grano aislantes, que permite aplicar el Modelo de Condensadores de Barreras Internas [22]. Por otro lado, la presencia de dipolos en el interior de los granos puede ser explicada a través de la presencia de vacancias de oxígeno que son retenidas dentro del material y de la captura de un electrón por parte del Cu^{2+} que lleva a la formación de Cu^+ . De este modo se forma un par de defectos asociados que es responsable del proceso de relajación observado a las mayores frecuencias [23].

Aplicando la ecuación (4) del Modelo de Condensadores de Barreras Internas con $t_{gr} = 14,08 \pm 3,82 \mu\text{m}$ y $t_b = 0,1 \mu\text{m}$ a partir de las imágenes de SEM, $\epsilon_r = 80$ [23] y una porosidad $V_h = 0,08$, la constante dieléctrica alcanza un valor de $9.912\epsilon_0$ a temperatura ambiente y 1 kHz. En mediciones realizadas en las mismas condiciones, la constante dieléctrica encontrada fue cercana a $16.085\epsilon_0$ (Figura 5), por lo que el modelo no logra representar completamente el proceso. La discrepancia entre los valores experimentales y los valores obtenidos puede relacionarse a la presencia de mecanismos de polarización dipolar dentro de los granos que no son considerados en este modelo simplificado.

Finalmente, con el objetivo de determinar si el CCTO posee un comportamiento tipo varistor, se realizaron curvas de densidad de corriente vs. campo eléctrico. Las propiedades que se extraen del material a partir de estas mediciones se muestran en la Tabla 1. El coeficiente de no linealidad (α) fue obtenido a partir de dos intervalos de corriente, según

$$\alpha = \frac{1}{\log\left(\frac{E_1}{E_0}\right)}$$

el potencial de ruptura se definió a una densidad de corriente de 1 mA/cm^2 y la corriente de fuga se tomó al 75% del campo de ruptura.

Se aprecia que α es bajo, comparado con otros materiales que son utilizados usualmente como varistores (20 a 50 para

SnO_2 y ZnO [1, 25]). Asimismo, la variación de este coeficiente en los intervalos $1-10 \text{ mA/cm}^2$ y $2-20 \text{ mA/cm}^2$ es pequeña. En resumen, las propiedades no óhmicas del CCTO sinterizado sin el agregado de dopantes, no son suficientemente buenas como para ser usados en dispositivos varistores [25-27].

6. CONCLUSIONES

Mediante el método de reacción en estado sólido fue posible obtener la fase mayoritaria $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. Los materiales sinterizados presentaron una elevada constante dieléctrica, que supera a la de los materiales dieléctricos tradicionales. Se determinó la presencia de dos procesos de relajación asociados a los bordes de grano y a la presencia de dipolos en el interior de los granos.

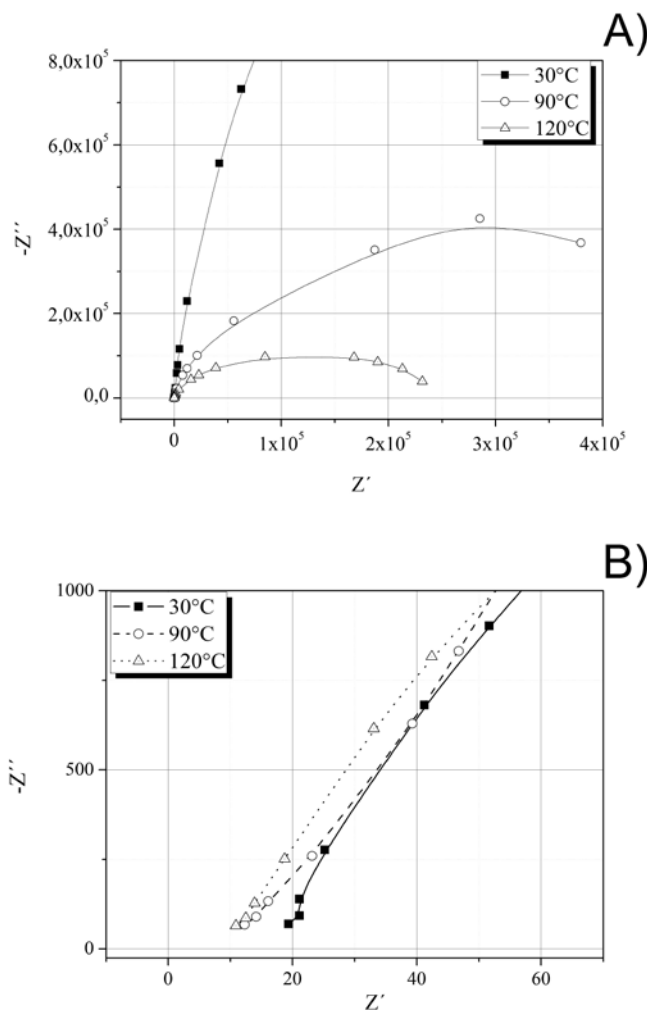


Figura 7. Diagrama Cole-Cole para las muestras a 30, 90 y 120°C (A). Ampliación de la zona de altas frecuencias (B).

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido posible gracias al apoyo económico e institucional del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y de la Universidad Nacional de Mar del Plata, y a la colaboración del Ingeniero Nicolas Kotlar.

REFERENCIAS

- [1] Seunghwa Kwon, Effects of doping, cation stoichiometry, and the processing conditions on the dielectric properties of high-K $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics, Tesis Doctoral Oregon State University, 2008.
- [2] P.M. Botta, J. Mira, A. Fondado, J. Rivas, Dielectric behavior of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($0.4 = x = 0.5$), *Bol. Soc. Esp. Ceram.*, V.45, 3, 163-168 (2006).
- [3] L. Ramajo, M.M. Reboredo, M.S. Castro, Comportamiento dieléctrico de compuestos epoxi/aluminio/ BaTiO_3 , *Bol. Soc. Esp. Ceram.*, V.48, 3, 147-152 (2009).
- [4] M.A. Subramanian, D. Li, N. Luang, High dielectric constant in $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and $\text{ACu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$ phases, *Solid State Chem.*, V. 151, 2, 323-325 (2000).
- [5] M.-H. Wangbo, M.A. Subramanian, Structural model of planar defects in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ exhibiting a giant dielectric constant. *Chem. Mater.*, V.18, 3257-3260 (2006).
- [6] L. Wu, Y. Zhu, S. Park, S. Shapiro, G. Shirane, Defect structure of the high-dielectric-constant perovskite $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, *Phys. Rev. B*, V.71, 1, 014118 (2005).
- [7] A.P. Litvinchuk, C.L. Chen, N. Kolev, V. Popov, V.G. Hadjiev, M.N. Iliev, R.P. Bontchev, A.J. Jacobson, Optical properties of high-dielectric-constant $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ films, *Phys. Status Solidi, A Appl. Res.*, V.195, 453-458 (2003).
- [8] J. Sebald, S. Krohns, P. Lunkenheimer, S.G. Ebbinghaus, S. Riegg, A. Seller, A. Loidl, Colossal dielectric constants: A common phenomenon in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ related materials, *Solid State Comm.*, V 150, 857-860 (2010).
- [9] J.J. Romero, P. Leret, F. Rubio-Marcos, A. Quesada, J.F. Fernández, Evolution of the intergranular phase during sintering of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.*, V 30, 737-742 (2010).
- [10] L. Wu, Y. Zhu, S. Park, S. Shapiro, G. Shirane, Defect structure of the high-dielectric-constant perovskite $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, *Phys. Rev. B*, V.71, 014118 (2005).
- [11] D. C. Sinclair, T. B. Adams, F. D. Morrison, and A. R. West, $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: One-step in-internal barrier layer capacitor, *Appl. Phys. Lett.*, V.80, 2153 (2002).
- [12] J. Li, A.W. Sleight, M.A. Subramanian, Evidence for internal resistive barriers in a crystal of the giant dielectric constant material: $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, *Solid State Commun.*, V.135, 260-265 (2005).
- [13] A.J. Moulson, J.M. Herbert, *Electroceramics*, Second Edition, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, Inglaterra (2003).
- [14] A.F.L. Almeida, P.B.A. Fechine, J.C. Góes, M.A. Valente, M.A.R. Miranda, A.S.B. Sombra, Dielectric properties of BaTiO_3 (BTO)- $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) composite screen-printed thick films for high dielectric constant devices in the medium frequency (MF) range, *Mat. Sci. Eng. B*, V.111, 113-123 (2004).
- [15] H. Mai, L. Mengfei, F. Ping, Characterization of CuO species and thermal solid-solid interaction in $\text{CuO}/\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst by in-situ XRD, Raman Spectroscopy and TPR. *J. Rare Earth*, V.24 188-192 (2006).
- [16] J.J. Romero, P. Leret, F. Rubio-Marcos, A. Quesada, J.F. Fernández, Evolution of the intergranular phase during sintering of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, V.30, 737-742 (2010).
- [17] A.F.L. Almeida, R.S. de Oliveira, J.C. Góes, J.M. Sasaki, J. Mendes Filho, A.S.B. Sombra, Structural properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ obtained by mechanical alloying, *Mater. Sci. Eng. B*, V.96 (3), 275-283 (2002).
- [18] J.J. Mohamed, S.D. Hatagalung, M.F. Ain, K. Deraman, Z.A. Ahmad, Microstructure and dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramic, *Mat Lett*, V.61 (8-9), 1835-1838 (2007).
- [19] L. Liu, H. Fan, X. Chen, P. Fang, Electrical properties and microstructural characteristics of nonstoichiometric $\text{CaCu}_{3-x}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics, *J. Alloys Compd.* V.469 (1-2), 529-534 (2009).
- [20] T.B. Adams, D.C. Sinclair, A.R. West, Giant barrier layer capacitance effects in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics, *Adv Mater.*, V.14 (18), 1321-1323 (2002).
- [21] W.C. Ribeiro, E. Joanni, R. Savu, P.R. Bueno, Nanoscale effects and polaronic relaxation in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ compounds, *Solid State Comm.*, V151, 173-176 (2011).
- [22] M.J. Pan, B.A. Bender, A bimodal grain size model for predicting the dielectric constant of calcium copper titanate ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, V.88, 2611-2614 (2005).
- [23] A.K. Dubey, P. Singh, S. Singh, D. Kumar, O. Parkash, Charge compensation, electrical and dielectric behavior of lanthanum doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, *J. Alloys Compd.*, V.509, 3899-3906 (2011).
- [24] P. Leret, J.F. Fernández, J. de Frutos, D. Fernández-Hevia, Nonlinear I-V electrical behaviour of doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, V.27, 3901-3905 (2007).
- [25] J. Fayat, Desarrollo de Varistores de SnO_2 para protección de redes, Tesina de grado, Universidad Nacional de Mar del Plata, 2001.
- [26] L. Ramajo, R. Parra, J.A. Varela, M.M. Reboredo, M.A. Ramírez, M.S. Castro, Influence of vanadium on electrical and microstructural properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}/\text{CaTiO}_3$, *J. Alloys Compd.*, V. 497, 349-353 (2010).
- [27] X. Kuang, C. Bridges, M. Allix, J.B. Claridge, H. Hughes, M.J. Rosseinsky, Internal barrier layer capacitance effect in hexagonal perovskite $\text{Ba}_4\text{YMn}_5\text{O}_{11.5}$ ceramics, *Chem. Mater.*, V.18, 21, 5130-5136 (2006).

Recibido: 13/12/2010

Aceptado: 15/07/2011

