

GLAUCO MEIRELES MASCARENHAS MORANDI LUSTOSA

Síntese e caracterização elétrica de filmes varistores à base de SnO₂ modificados superficialmente por difusão de Cr³⁺ na região do contorno de grão

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

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Maria Aparecida Zaghete Bertochi

Co-orientador: Prof. Dr. Leinig Antônio Perazolli

Araraquara
2014

FICHA CATALOGRÁFICA

L972s	<p>Lustosa, Glauco Meireles Mascarenhas Morandi</p> <p>Síntese e caracterização elétrica de filmes varistores à base de SnO₂ modificados superficialmente por difusão de Cr³⁺ na região do contorno de grão / Glauco Meireles Mascarenhas Morandi Lustosa. – Araraquara : [s.n], 2014 81 f. : il.</p> <p>Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química</p> <p>Orientador: Maria Aparecida Zaghete Bertochi Coorientador: Leinig Antônio Perazolli</p> <p>1. Óxido de estanho. 2. Sinterização. 3. Eletroforese. 4. Difusão de cromo. I. Título.</p>
-------	---

DADOS CURRICULARES

GLAUCO MEIRELES MASCARENHAS MORANDI LUSTOSA

1. Dados Pessoais

Nascimento: 29/01/1990

Nacionalidade: Brasileiro

Naturalidade: São Paulo – SP

Estado Civil: Solteiro

Filiação: Vamberto Mascarenhas Lustosa

Ivana Maria Morandi Lustosa

Documento de Identidade: 3.164.141 SSP/PI

Cadastro de Pessoa Física: 033.162.143-64

Endereço: R. João Gurgel, nº 740

Jardim do Carmo – Araraquara/SP

CEP: 14.800-180

email: glauco.morandi@gmail.com

2. Formação Acadêmica/Titulação

2.1 Graduação: Bacharelado em Química com Atribuições Tecnológicas – Universidade Federal do Piauí, Teresina/PI. Conclusão: 10 de dezembro de 2011.

3. Produção Bibliográfica

3.1 Artigos Publicados

LUSTOSA, G. M. M. M.; MOITA NETO, J. M., DA SILVA, C. E. Degradação de Efluente Têxtil pela Reação de Fenton. Revista Virtual de Química. v. 5, n. 5, p. 973-980, 2013.

3.2 Trabalhos Apresentados em Congressos

LUSTOSA, G. M. M. M.; GASPAROTTO, Gisane; JACOMACI, N.; COSTA, J. P. C.; VARELA, J. A.; PERAZOLLI, L. A.; ZAGHETE, M. A. SnO₂ films-based varistor obtained by electrophoretic deposition. In: 6th International Conference on Electroceramics, João Pessoa/PB, 2013.

LUSTOSA, G. M. M. M.; GASPAROTTO, Gisane; JACOMACI, N.; COSTA, J. P. C.; VARELA, J. A.; PERAZOLLI, L. A.; ZAGHETE, M. A. SnO₂ films modified by chromium ions obtained by EPD and sintered in a microwave oven. In: XII Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, Campos do Jordão/SP, 2013.

JACOMACI, N.; SENOS, A. M. R.; MANTAS, P. Q.; FERNANDES, C. M.; LUSTOSA, G. M. M. M.; VARELA, J. A.; PERAZOLLI, L. A. Microstructural analysis of SnO₂ modified with ZnO sintered in microwave oven and conventional oven. In: XII Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, Campos do Jordão/SP, 2013.

LUSTOSA, G. M. M. M.; GASPAROTTO, Gisane; JACOMACI, N.; AGUIAR, E. C.; FOSCHINI, C. R.; ZAGHETE, M. A.; VARELA, J. A. PERAZOLLI, L. A. Electric properties control in SnO₂ varistors. In: XI Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, Florianópolis/SC, 2012.

JACOMACI, N.; GASPAROTTO, Gisane; LUSTOSA, G. M. M. M.; ZAGHETE, M. A.; AGUIAR, E. C.; FOSCHINI, C. R.; VARELA, J. A.; PERAZOLLI, L. A. Microwave sintering kinetics of SnO₂ ceramics modified with ZnO. In: XI Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, Florianópolis/SC, 2012.

LUSTOSA, G. M. M. M.; LEAL, S. H. B. S. Preparação e caracterização de filmes finos heteroestruturados de titanato de chumbo e titanato de estrôncio. In: XX Seminário de Iniciação Científica, Teresina, 2011.

LUSTOSA, G. M. M. M.; MOITA NETO, J. M. Degradação de Corante Presente em Efluentes Têxteis Através da Utilização da Reação de Fenton. In: IV Congresso Norte-Nordeste de Química/II Encontro Norte-Nordeste de Ensino de Química, Natal/RN, 2011.

LUSTOSA, G. M. M. M.; MOITA NETO, J. M. Processos oxidativos avançados no tratamento de efluente real da indústria têxtil de Teresina. In: 62ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência, Natal/RN, 2010.

LUSTOSA, G. M. M. M.; MOITA NETO, J. M. Utilização da Reação de Fenton no tratamento de efluente da indústria têxtil de Teresina. In: XIX Seminário de Iniciação Científica, Teresina/PI, 2010.

4. Participação em Eventos

Workshop Franco-Brasileiro em Técnicas Experimentais Associadas à Radiação X, realizado no período de 24 a 25 de outubro de 2013, em Araraquara/SP.

XII Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (SBPMat), realizado no período de 29 de setembro a 3 de outubro de 2013 no Campos do Jordão Convention Center, em Campos do Jordão/SP.

XI Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (SBPMat), realizado no período de 23 a 27 de setembro de 2012 no Costão do Santinho Resort, em Florianópolis/SC.

XX Seminário de Iniciação Científica e III Seminário de Desenvolvimento Tecnológico e Inovação, realizada no período de 24 a 26 de outubro de 2011 na Universidade Federal do Piauí, em Teresina/PI.

IV Congresso Norte- Nordeste de Química (ANNQ), realizado no período de 11 a 14 de abril de 2011 na Universidade Federal do Rio Grande do Norte, em Natal/RN;

XIX Seminário de Iniciação Científica e II Seminário de Desenvolvimento Tecnológico e Inovação, realizada no período de 20 a 22 de outubro de 2010 na Universidade Federal do Piauí, em Teresina/PI.

62ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência (SBPC), realizada no período de 25 a 30 de julho de 2010 na Universidade Federal do Rio Grande do Norte, em Natal/RN.

II Seminário de Propriedade Intelectual e Empreendedorismo Tecnológico e IV Workshop de Propriedade Intelectual e Inovação Tecnológica da UFPI, realizado no período de 30 de setembro a 1º de outubro de 2010 na Universidade Federal do Piauí, em Teresina/PI.

XXVII Encontro Nacional dos Estudantes de Química, realizado no período de 11 a 17 de janeiro de 2009 na Universidade Federal da Bahia, em Salvador/BA.

I Seminário de Propriedade Intelectual e Empreendedorismo Tecnológico e III Workshop de Propriedade Intelectual e Inovação Tecnológica da UFPI, realizado no período de 5 a 6 de outubro de 2009 na Universidade Federal do Piauí, em Teresina/PI.

XXVIII Encontro Nacional dos Estudantes de Química, realizado no período de 9 a 15 de março de 2008 na Universidade Estadual do Ceará, em Fortaleza/CE.

GLAUCO MEIRELES MASCARENHAS MORANDI LUSTOSA

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

Araraquara, 22 de janeiro de 2014.

BANCA EXAMINADORA



Prof^a. Dr^a. MARIA APARECIDA ZAGHETE BERTOCHI (Orientadora)
Instituto de Química / UNESP / Araraquara



Prof. Dr. MARIO CILENSE
Instituto de Química / UNESP / Araraquara



Prof. Dr. EDER CARLOS FERREIRA DE SOUZA
Centro Interdisciplinar de Pesquisa e Pós Graduação / UEPG / Ponta Grossa

*A Deus pelas vitórias conquistadas.
À minha família pelo apoio e carinho.
Aos amigos pelo companheirismo.*

AGRADECIMENTOS

À Prof.^a Dr.^a Maria Aparecida Zaghete Bertochi e ao Prof. Dr. Leinig Antônio Perazolli pela orientação, amizade, dedicação e confiança ao longo do desenvolvimento do projeto de pesquisa de mestrado.

Aos meus pais Vamberto e Ivana, e à minha irmã Lis, pelo apoio, amor e carinho recebido em todos esses anos, principalmente desde o começo desta jornada.

Aos amigos da República Deus Ihe Pague pela convivência, pelas festas, pelos momentos de risadas e discussões e todas as histórias vividas nesses 2 anos de muita humilhação (histórias únicas e inesquecíveis) que se tornaram uma segunda família, em especial: Gian, Juhan, Matheus, Moab e Peterson.

A todos os amigos do grupo do LIEC e LabFSiM e do Departamento de Bioquímica e Tecnologia Química (Área: Tecnologia Química) pela receptividade, momentos de descontração, amizade e auxílio prestado: Marcelão, Natalia, Daniela, Gisane, Guilhermina, Glaucio, João Paulo, Glenda, D. Luísa, D. Maria, Ademir.

A todos os meus amigos de Teresina, da época de graduação na Universidade Federal do Piauí, por todo esse tempo nos aturando, pelo apoio, pelas horas de não fazer nada, os aperreios encontrados nos 5 anos de curso, as viagens a congressos, as reuniões todo final de semestre, por tudo mesmo. Aos que se aventuraram nessa jornada pós-graduação e aos que demonstraram que a amizade sobrevive apesar da distância. Em especial às gatinhas Aline, Ludyane, Marcella e Maxsuellen.

A todos os familiares que acreditaram e torceram por mim.

A todos demais amigos que conviveram comigo e contribuíram de forma direta ou indireta na formação e no desenvolvimento profissional e pessoal.

*Minha vida é andar por esse país
Pra ver se um dia descanso feliz
Guardando as recordações
Das terras onde passei, andando pelos sertões
E dos amigos que lá deixei.*

Luiz Gonzaga

RESUMO

No presente trabalho foi estudada a obtenção de nanopartículas do sistema $(98,95)\text{SnO}_2(1,0)\text{ZnO}(0,05)\text{Nb}_2\text{O}_5$ através do Método Pechini (método dos precursores poliméricos) e a preparação de filmes varistores destas partículas. O pó obtido foi caracterizado por Difração de Raios X, Microscopia eletrônica de Varredura e adsorção de N_2 . Os filmes das nanopartículas foram obtidos por deposição em substrato de Si (100)/ TiO_2 (10.000 Å°)/Ti (200 Å°)/Pt (1500 Å°), com espessura 356-406 nm, através da técnica de eletroforese, utilizando suspensão etélica estável deste pó. Os filmes foram sinterizados em forno microondas por temperaturas de até 1000 $^\circ\text{C}$ e patamar de até 40 minutos visando à formação e o crescimento dos grãos. Após a sinterização e caracterização por MEV_FEG, foi depositada uma película de íons Cr^{3+} através da eletroforese na superfície dos filmes e submetidos aos tratamentos térmicos de 900 e 1000 $^\circ\text{C}$ por 5, 10 e 15 minutos para fins de difusão dos cátions nos contornos de grãos. O Cr^{3+} é responsável pelo aumento do coeficiente de não-linearidade no sistema varistor a base de SnO_2 , característica principal desejada na obtenção de varistores. Esta adição permite controlar, através da difusão por tratamento térmico, a resistividade, a tensão de ruptura e coeficiente de não linearidade em filmes cerâmicos à base de SnO_2 visando a aplicação como varistores. Após deposição dos íons de Cr^{3+} e do tratamento térmico, os filmes foram caracterizados eletricamente através da análise em corrente contínua, para a determinação das curvas V vs I (tensão aplicada em função da corrente elétrica) e das curvas $\ln(J/T^2)$ vs $E^{1/2}$, e caracterização em corrente alternada (espectroscopia de impedância). A partir das curvas V vs I foi possível obter valores do coeficiente de não-linearidade, campo elétrico de ruptura e corrente de fuga. Os parâmetros da barreira de potencial formada na região do contorno de grão foram calculados após análise das curvas $\ln(J/T^2)$ vs $E^{1/2}$ obtidas pelas medidas de tensão vs corrente em função da temperatura. Os filmes apresentaram coeficiente não-linear (α) superior a 10, voltagem de ruptura (V_R) de cerca de 60 V, baixos valores de corrente de fuga ($I_F \approx 10^{-6}$ A), resistividade do contorno de grão (ρ) maiores que $10^7 \Omega\cdot\text{cm}$, resistência do grão (ρ_G) maiores que $2 \cdot 10^5 \Omega\cdot\text{cm}$, e barreiras de potencial com altura maior que 0,50 eV, demonstrando a eficácia das técnicas utilizadas (método Pechini, deposição por eletroforese, sinterização forno de microondas, aplicação e difusão de Cr^{3+} diretamente no contorno de grão após tratamento térmico via forno microondas) na preparação de materiais varistores com propriedades elétricas melhoradas, potencializando a sua aplicação em dispositivos eletrônicos e eletrodomésticos.

Palavras-chave: Óxido de estanho, filmes varistores, sinterização microondas, deposição por eletroforese, difusão de cromo.

ABSTRACT

The present work was studied obtaining nanoparticles of the system (98,95)SnO₂(1,0)ZnO(0,05)Nb₂O₅ by Pechini method (polymeric precursor method) and the preparation of varistors films of these particles. The powder obtained was characterized by X-Ray Diffraction, Scanning electron microscopy and N₂ adsorption. The films of nanoparticles were obtained by deposition on Si (100)/TiO₂ (10.000 Å°)/Ti (200 Å°)/Pt (1500 Å°) substrate with 356-406 of thickness, by electrophoretic technique, using stable suspension of this powder. The films were sintered in the microwave oven for temperatures up to 1000 °C and time up to 40 minutes, in order to form and growth of grains. After sintering and characterization SEM, was deposited a layer of Cr³⁺ ions by electrophoresis on the surface of the film and submitted to heat treatment of 900 and 1000 °C for 5, 10 and 15 minutes for purposes of diffusion of cations in the grain boundaries. The Cr⁺³ is responsible for increasing the coefficient of nonlinearity in varistor system based on SnO₂, main characteristic required to obtain varistors. This addition allows to control, through the diffusion by heat treatment, the resistivity, breakdown voltage and nonlinearity coefficient in ceramic films based on SnO₂ order to use as varistors. After deposition of ions Cr³⁺ and heat treatment, the films were electrically characterized by analyzing a direct current to the determination of curves V vs I (voltage applied as a function of electrical current) and curves $\ln(J/T^2)$ vs $E^{1/2}$, and characterization alternating current (impedance spectroscopy). From the V vs I curves was possible to obtain the coefficient of nonlinearity, breakdown voltage and leakage current. The parameters of the potential barrier formed at grain boundary region were calculated after analysis of the curves $\ln(J/T^2)$ vs $E^{1/2}$ obtained by the V vs I measurements as a function of temperature. The films showed nonlinear coefficient (α) greater than 10, breakdown voltage (V_R) of about 60 V, low values of leakage current ($I_F \approx 6.10$ A), grain boundary resistivity (ρ) higher that 10^7 Ω.cm, grain resistance (ρ_G) greater than 2.10^5 Ω.cm, and potential barriers with a height greater than 0,50 eV, demonstrating the efficacy of the techniques used (Pechini method, electrophoretic deposition, microwave sintering, application and diffusion of Cr³⁺ directly into the grain boundary after heat treatment by microwave oven) in the preparation of materials varistors with improved electrical properties, enhancing its application in electronic devices and home appliances.

Keywords: Tin oxide, varistors films, sintering microwave oven, electrophoretic deposition, diffusion of chromium.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** - Imagens de varistores comerciais para a) baixa tensão e b) alta tensão. 19
- Figura 2** - Representação da célula unitária do SnO₂. 20
- Figura 3** - Representação da semicondução eletrônica ocasionada por a) excesso de elétrons (Tipo N) e b) deficiência em elétrons (Tipo P). 21
- Figura 4** - Curva de campo elétrico (E) vs densidade de corrente (J) característica de um varistor. 23
- Figura 5** - Modelo proposto por Pianaro para barreira de potencial de varistores à base de SnO₂. 25
- Figura 6** - Modelo proposto por Bueno para barreira de potencial de varistores à base de SnO₂. 26
- Figura 7** - Representação esquemática da obtenção de um óxido por intermédio do método dos precursores poliméricos (Método Pechini). 27
- Figura 8** - Esquema da deposição de partículas por eletroforese. 28
- Figura 9** - Esquema das partículas a) não sinterizadas e b) com formação dos pescoços. 30
- Figura 10** - Representação dos mecanismos de transporte de massa que ocorrem durante a sinterização, com crescimento de grão e à densificação. 30
- Figura 11** - Padrão de aquecimento em forno a) convencional e b) microondas. 31
- Figura 12** - Fluxograma das atividades desenvolvidas. 33
- Figura 13** - Representação esquemática da técnica de DRX. 36
- Figura 14** - Representação esquemática da técnica de MEV. 37
- Figura 15** - Representação esquemática da máscara utilizada para a deposição dos eletrodos na superfície dos filmes para as caracterizações elétricas. 38
- Figura 16** - Curva E vs J típica de um varistor em faixas de densidade de corrente e campo elétrico mostrando três regiões distintas: região linear de baixa corrente (*pre-breakdown*); região não-linear intermediária; e região linear de alta corrente (*upturn*). 39

Figura 17 - a) Gráfico da resposta das medidas de impedância de um material no intervalo das frequências (R_{el} e C_{el} - resistência e capacitância dos eletrodos; R_{cg} e C_{cg} - resistência e capacitância dos contornos de grãos; R_g e C_g - resistência e capacitância dos grãos) e b) circuito equivalente representativo.	40
Figura 18 - Difrátogramas de Raios X para os pós de SnO_2 , ZnO e Nb_2O_5 .	41
Figura 19 - Análise termogravimétrica da solução SnO_2 modificada com Zn^{2+} e Nb^{5+} .	42
Figura 20 - Difrátograma de Raios X do pó de $SnO_2 \cdot ZnO \cdot Nb_2O_5$ calcinado a 500 °C por 2h.	43
Figura 21 - MEV_FEG das partículas de SnO_2 calcinadas a 500 °C/2h e moídas por 1h em moinho atritor. (Diferentes ampliações)	44
Figura 22 - Análise EDS para o pó de SnO_2 modificado com ZnO e Nb_2O_5 calcinado a 500 °C/2 h e moído por 1h em moinho atritor.	45
Figura 23 - MEV_FEG das partículas menores de $SnO_2 \cdot ZnO \cdot Nb_2O_5$ selecionadas por gravimetria. (Diferentes ampliações)	46
Figura 24 - MEV_FEG do filme com deposição de 1 camada de partículas de SnO_2 modificadas com ZnO e Nb_2O_5 .	48
Figura 25 - MEV_FEG do filme com deposição de 2 camadas de partículas de SnO_2 modificadas com ZnO e Nb_2O_5 .	48
Figura 26 - MEV_FEG transversal do filme com deposição de 1 camada de partículas de SnO_2 modificadas com ZnO e Nb_2O_5 .	49
Figura 27 - MEV_FEG transversal dos filmes com deposição de 2 camadas de partículas de SnO_2 modificadas com ZnO e Nb_2O_5 .	49
Figura 28 - MEV_FEG transversal dos filmes a) com 2 camadas de partículas depositadas sem utilização do ímã, b) com 1 camada de partículas com utilização de ímãs nos eletrodos, c) com 1 camada de partículas com a utilização de 2 ímãs em um dos eletrodos. Todos os filmes sinterizados a 1000 °C/10 min.	50
Figura 29 - Forno microondas e dos componentes utilizados para sinterização.	51
Figura 30 - MEV_FEG do filme sinterizado a 800 °C/10 min no forno microondas. Diferentes ampliações.	52
Figura 31 - MEV_FEG do filme sinterizado a 900 °C/10 min no forno microondas. Diferentes ampliações.	53
Figura 32 - MEV_FEG do filme sinterizado a 1000 °C/10 min no forno microondas. Diferentes ampliações.	54

- Figura 33** - MEV_FEG para a secção transversal do filme formado das partículas de $\text{SnO}_2\cdot\text{ZnO}\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5$ sinterizado a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ por a) 10 min, b) 30 min, c) 40 min, d) 60 min. 55
- Figura 34** - Análise de EDS para o corte transversal do filme tratado termicamente a $900\text{ }^\circ\text{C}/5\text{ min}$ após a deposição de íons Cr^{3+} . 57
- Figura 35** - Análise de EDS para o corte transversal do filme tratado termicamente a $1000\text{ }^\circ\text{C}/5\text{ min}$ após a deposição de íons Cr^{3+} . 57
- Figura 36** - Gráficos de densidade de corrente vs campo elétrico para o filme sem deposição de Cr^{3+} e para os filmes tratados termicamente a $900\text{ }^\circ\text{C}$ diferentes tempos após a deposição de Cr^{3+} . Filmes sinterizados a $1000\text{ }^\circ\text{C}/40\text{ minutos}$. 59
- Figura 37** - Gráficos de densidade de corrente vs campo elétrico para os filmes tratados termicamente a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ por diferentes tempos após a deposição de Cr^{3+} . Filmes sinterizados a $1000\text{ }^\circ\text{C}/40\text{ minutos}$. 59
- Figura 38** - Forno produzido pela Microtube, com controlador de temperatura da marca Flyever, modelo FE50RP. 62
- Figura 39** - Curvas J vs E em diferentes temperaturas para o Filme 0 (sem íons cromo). 63
- Figura 40** - Curvas características de $\ln(J/T^2)$ vs $E^{1/2}$ para o Filme 0 medidas em diferentes temperaturas. 64
- Figura 41** - Fit Linear dos pontos $\ln(J_0/T^2)$ obtidos através extrapolação para $E = 0$ das curvas da Figura 40 nas diferentes temperaturas. 64
- Figura 42** - Medidas de resistividade (ρ) dos filmes de SnO_2 modificados com ZnO e Nb_2O_5 em função das temperaturas de análise. Filmes sinterizados a $1000\text{ }^\circ\text{C}/40\text{ min}$, sem Cr^{3+} e tratados termicamente a $900\text{ }^\circ\text{C}$ por diferentes tempos após a deposição de Cr^{3+} . 67
- Figura 43** - Medidas de resistividade (ρ) dos filmes de SnO_2 modificados com ZnO e Nb_2O_5 em função das temperaturas de análise. Filmes sinterizados a $1000\text{ }^\circ\text{C}/40\text{ min}$, e tratados termicamente a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ por diferentes tempos após a deposição de Cr^{3+} . 67
- Figura 44** - Verificação da reprodutibilidade nas medidas de resistividade (ρ) em função da temperatura para os filmes tratados a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ por 10 e 15 minutos. Filmes sinterizados a $1000\text{ }^\circ\text{C}/40\text{ min}$, e tratados em diferentes condições após a deposição de Cr^{3+} . 68

Figura 45 - Diagrama de Nyquist para os filmes sinterizados a 1000 °C/40 min e tratados a 900 °C, por diferentes tempos, após a deposição de Cr³⁺.

69

Figura 46 - Diagrama de Nyquist para os filmes sinterizados a 1000 °C/40 min tratados a 1000 °C, por diferentes tempos, após a deposição de Cr³⁺.

69

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1** - Especificação das amostras finais para análise elétrica. 56
- Tabela 2** - Valores calculados para o coeficiente de não-linearidade (α), campo elétrico de ruptura (E_R), voltagem de ruptura (V_R) e corrente de fuga (I_F) para filmes com 1 camada de partículas depositadas obtidos com a utilização de ímãs nos eletrodos, sinterizados a 1000 °C/40 min, sem a deposição de Cr^{3+} e tratados termicamente a 900 °C para promover a difusão dos cátions de Cr^{3+} . 60
- Tabela 3** - Valores calculados para o coeficiente de não-linearidade (α), campo elétrico de ruptura (E_R), voltagem de ruptura (V_R) e corrente de fuga (I_F) para filmes com 1 camada de partículas depositadas obtidos com a utilização de ímãs nos eletrodos, sinterizados a 1000 °C/40 min e tratados termicamente a 1000 °C para promover a difusão dos cátions de Cr^{3+} . 60
- Tabela 4** - Valores calculados para o coeficiente de não-linearidade (α), campo elétrico de ruptura (E_R), voltagem de ruptura (V_R) e corrente de fuga (I_F) para filmes com 1 camada de partículas depositadas obtidos com a utilização de ímãs nos eletrodos, sinterizados a 1000 °C/40 min e tratados a 1000 °C por 10 e 15 minutos para promover difusão dos cátions de Cr^{3+} . 61
- Tabela 5** - Valores de altura (ϕ_b), relação de largura ($\omega/\omega_{(máx)}$) para a barreira de potencial do tipo Schottky para os filmes sinterizados a 1000 °C/40 min sem deposição de Cr^{3+} e tratados termicamente a 900 °C após deposição de Cr^{3+} . 65
- Tabela 6** - Valores de altura (ϕ_b), relação de largura ($\omega/\omega_{(máx)}$) para a barreira de potencial do tipo Schottky para os filmes sinterizados a 1000 °C/40 min e tratados termicamente a 1000 °C após deposição de Cr^{3+} . 65
- Tabela 7** - Verificação da reprodutibilidade nos valores de altura (ϕ_b), relação de largura ($\omega/\omega_{(máx)}$) para a barreira de potencial do tipo Schottky. 66
- Tabela 8** - Valores calculados para a resistividade intragranular (ρ_G) para filmes com 1 camada de partículas depositadas obtidos com a utilização de ímãs nos eletrodos, sinterizados a 1000 °C/40 min e tratados termicamente a 900 °C para a difusão de Cr^{3+} . 70
- Tabela 9** - Valores calculados para a resistividade intragranular (ρ_G) para filmes com 1 camada de partículas depositadas obtidos com a utilização de ímãs nos eletrodos, sinterizados a 1000 °C/40 min e tratados termicamente a 1000 °C para a difusão de Cr^{3+} . 70
- Tabela 10** - Comparação dos valores do coeficiente de não-linearidade (α), altura da barreira de potencial (ϕ), resistividade (ρ) e corrente de fuga (I_F) do Filme 6 com valores disponíveis na literatura para outros materiais varistores à base de SnO_2 . 71

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	18
1.1.	Varistores à Base de SnO₂	19
1.2.	Propriedades Elétricas dos Varistores	22
1.3.	Processamento de Varistores	27
2.	OBJETIVOS	32
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	33
3.1.	Preparação das Soluções Estoques	33
3.1.1.	Preparo da Solução de Estanho	34
3.1.2.	Preparo da Solução de Zinco	34
3.1.3.	Preparo da Solução de Nióbio	34
3.2.	Análise Térmica	35
3.3.	Técnicas de Caracterização Morfológica e Microestrutural	35
3.3.1.	Difração de Raios X	35
3.3.2.	Área de superfície pelo método de adsorção de N ₂	36
3.3.3.	Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Resolução (MEV)	36
3.3.4.	Dispersão de Energia de Raios X	37
3.4.	Deposição e Tratamento Térmico dos Filmes	37
3.5.	Técnicas de Caracterização Elétrica dos Filmes	38
3.5.1.	Medidas de tensão vs corrente	38
3.5.2.	Medidas de tensão vs corrente em função da temperatura	38
3.5.3.	Espectroscopia de impedância	40
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
4.1.	Preparação e Caracterização do Pó	41
4.2.	Preparação dos Filmes	47
4.2.1.	Deposição das Partículas via Eletroforese	47
4.2.2.	Sinterização dos Filmes	51
4.2.3.	Deposição de Cr ³⁺ e Tratamento Térmico	56
4.3	Caracterização Elétrica dos Filmes	58
4.3.1	Medidas de tensão vs corrente	58
4.3.2	Medidas de tensão vs corrente em função da temperatura	62
4.3.3	Medidas de espectroscopia de impedância	68
5.	CONSIDERAÇÕES FINAIS	73
6.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	74
	REFERÊNCIAS	75

1. INTRODUÇÃO

De acordo com informações do Departamento Nacional de Produção Mineral em 2011, foram contabilizadas 4,9 milhões de toneladas em reservas mundiais de estanho contido, associadas à cassiterita. O Brasil é detentor de 14 % dessas reservas, sendo considerada a terceira maior do mundo, localizando-se principalmente na região amazônica e na província estanífera de Rondônia. Em 2011 foram exploradas 10.725 toneladas métricas (t), colocando o país como o sexto maior produtor mundial atrás de países como a China (110.000 t), Indonésia (51.000 t), Peru (34.000 t), Bolívia (20.700 t) e Austrália (19.500 t).⁽¹⁾

As reservas brasileiras de estanho produzem SnO₂ de pureza analítica a partir do mineral cassiterita (99,9%), facilitando a obtenção de uma cerâmica de alta qualidade a partir de matéria prima nacional,⁽²⁾ sendo importante então o conhecimento de processamento do SnO₂ para a aplicações tecnológicas. Associando resultados de pesquisas para obtenção de varistores na forma de filme⁽³⁻⁵⁾ com o conhecimento adquirido por pesquisadores brasileiros na obtenção de varistores de SnO₂^(6,7-10) para alta tensão verifica-se a possibilidade de se produzir varistores para baixa tenção visando aplicação em dispositivos eletrônicos e eletrodomésticos.

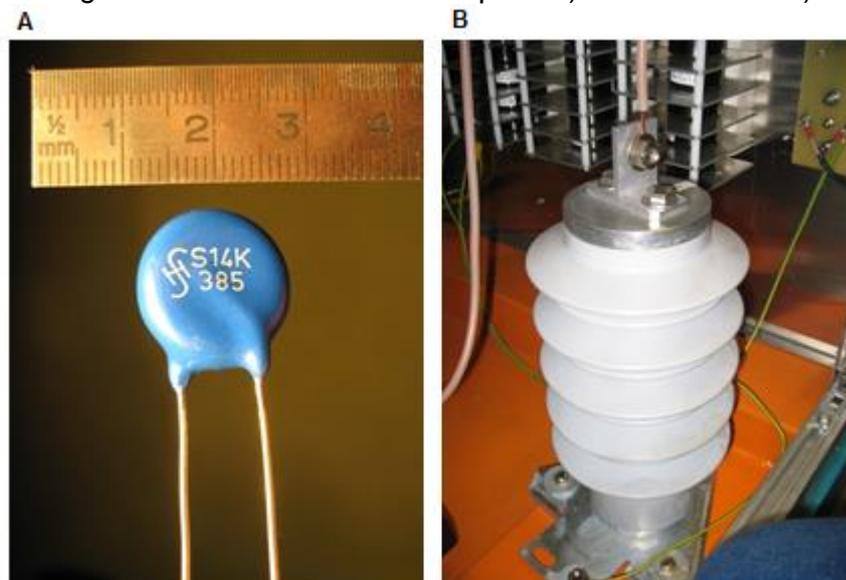
Dentre as variadas aplicações do estanho podem ser citadas o uso na forma de estanho metálico para proteção contra corrosão na produção de ligas metálicas, indústria de vidro⁽¹¹⁾, e na forma de óxido de estanho para preparação de sensores de gases^(12, 13) e também a utilização como varistores⁽¹⁴⁻¹⁶⁾ introduzido por Pianaro em 1995 em substituição aos varistores comerciais de ZnO.

Os varistores são usados para proteger dispositivos eletrônicos, e a sua aplicação está ligada à sua tensão de ruptura, devendo esta ser um pouco maior que a tensão de operação do sistema. Na faixa de operação de 1 kV a 1 MV os varistores são utilizados em redes de distribuição e transmissão de energia elétrica, absorvendo picos de corrente de até 100 kA. Na faixa de operação de 24 a 1000V, a aplicação ocorre em equipamentos eletrônicos e eletrodomésticos. Na faixa de operação menor que 24 V os varistores são empregados como protetores de componentes eletrônicos automotivos e de computadores.⁽¹⁶⁾

1.1. Varistores à base de SnO₂

Varistor é um dispositivo elétrico feito à base de materiais semicondutores e são utilizados para proteção contra picos de tensão na rede elétrica, contra sobretensões em circuitos eletrônicos de baixa tensão e em sistemas de energia elétrica (rede de distribuição, subestações).^(15, 16) Na Figura 1⁽¹⁷⁾ estão representados um varistor comercial para baixa tensão utilizado em equipamentos eletrônicos, e um varistor utilizado para proteção de descarga de altas tensões, normalmente usados em subestações de energia.

Figura 1 - Imagens de varistores comerciais para a) baixa tensão e b) alta tensão.



Fonte: Google Imagens.

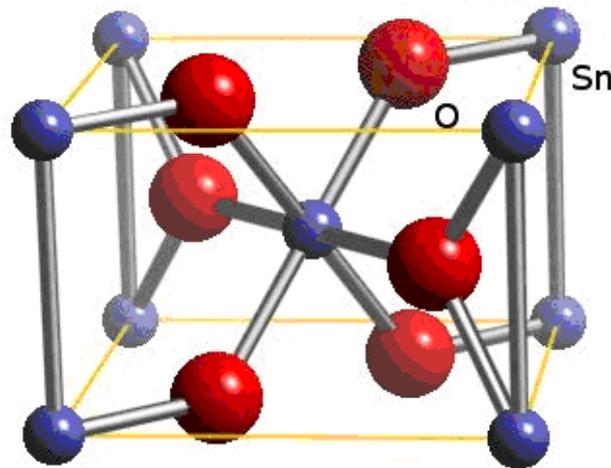
Desenvolvidos a partir de 1930, as primeiras cerâmicas varistoras eram constituídas de compactos de carbeto de silício (SiC) parcialmente sinterizados, e foram projetadas pelo laboratório System Bell para substituir os retificadores de selênio usados na proteção dos sistemas de telefonia. Com o passar do tempo, o processamento dos varistores sofreu melhorias sucessivas e, em 1968, Matsuoka desenvolveu varistores à base de óxido de zinco. Ele também descreveu o uso de manganês e cobalto como dopantes para aumentar o grau de não-linearidade.^(18, 19)

Os varistores à base de SnO₂ foram introduzidos por Pianaro⁽⁶⁾ e colaboradores como uma alternativa aos varistores comerciais a base de ZnO, e apresentavam características elétricas não-lineares semelhantes aos varistores de ZnO. O sistema SnO₂-CoO-Nb₂O₅-Cr₂O₃ apresentou-se mais vantajoso, por

exemplo, pelo fato de possuir uma microestrutura mais simples (sem formação de fases secundárias dentro do limite de detecção da técnica de difração de raios X), de necessitar menor concentração de agentes modificadores que promovem as características varistoras e a densificação. O uso do agente modificador CoO melhorou significativamente a taxa de densificação do varistor, a adição de Nb₂O₅ promoveu a condutividade elétrica do sistema e o Cr₂O₃ teve influência na melhora do coeficiente de não-linearidade.

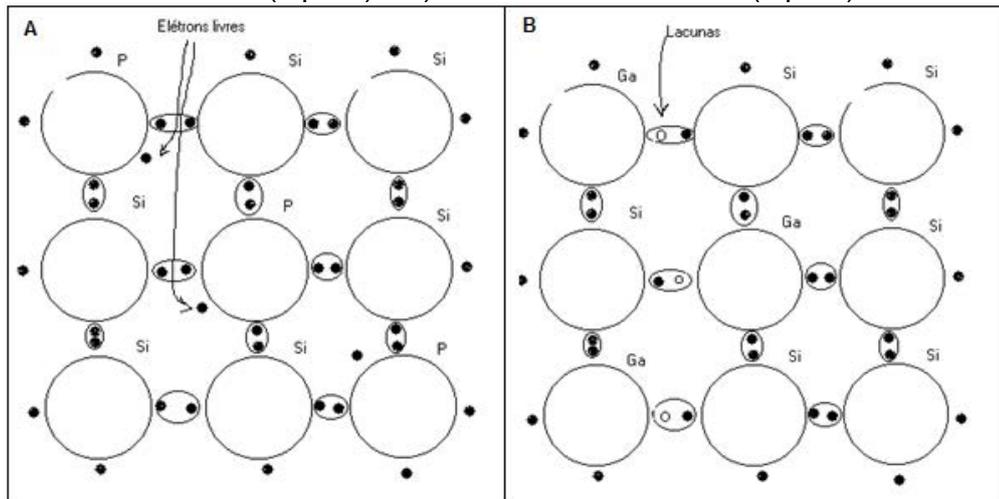
O SnO₂ é um semicondutor do tipo n, com estrutura⁽²²⁾ do tipo rutila, Figura 2. Na Figura 3⁽²³⁾ estão ilustrados os mecanismos de condução do tipo n, relativa ao excesso de elétrons na rede, e do tipo p, relacionada com mobilidade eletrônica ocasionada pela presença de vacâncias.

Figura 2 - Representação da célula unitária do SnO₂.



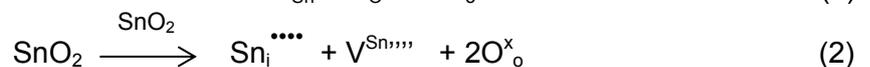
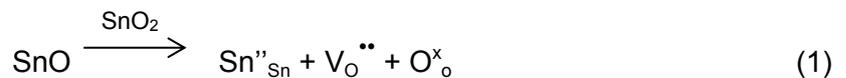
Fonte: Web Elements.

Figura 3 - Representação da semicondução eletrônica ocasionada por a) excesso de elétrons (Tipo N) e b) deficiência em elétrons (Tipo P).



Fonte: Google Imagens.

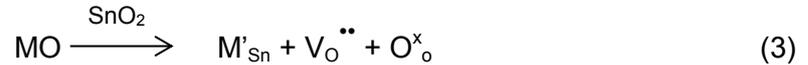
A condução elétrica no SnO_2 ocorre devido à presença de defeitos como vacâncias de oxigênio, átomos de estanho intersticiais (mostrado nas Equações 1 e 2) e aos defeitos causados pela presença de impurezas ou pela adição de outros elementos (dopantes/modificadores)⁽²⁾ que tem função de aceitar ou doar elétrons para a matriz cerâmica.



A notação utilizada foi a de Kröger e Vink.⁽²⁴⁾

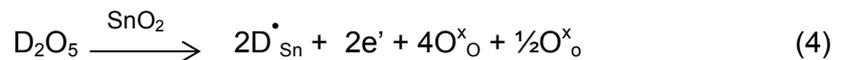
A adição de modificadores de rede a matriz de SnO_2 se faz necessária pois na sinterização do SnO_2 há a predominância de mecanismos de transporte de massa (evaporação-condensação) que ocasionam apenas coalescência e crescimento de grãos que prejudicam a densificação durante a sinterização. A densificação é um pré-requisito para se obter as propriedades varistoras, visto que os fenômenos envolvidos na formulação das propriedades não-ôhmicas ocorrem na região dos contornos de grãos. Assim, são realizados estudos para se compreender o efeito de dopantes na sinterização e densificação, na condutividade elétrica e nas propriedades não-ôhmicas do SnO_2 .^(2, 15, 25) Os defeitos gerados pelos agentes modificadores são do tipo Frenkel (geradores de íons intersticiais) e do tipo Schottky (geradores de vacâncias) e são responsáveis pela formação e modificação da barreira de potencial nos contornos de grãos.⁽²⁶⁾

A adição de metais bivalentes como $\text{CoO}^{(27)}$, $\text{ZnO}^{(2, 9)}$, $\text{CuO}^{(28,29)}$ é feita para melhorar a densificação, pois esses cátions atuam como aceitadores de elétrons e substituem os íons de estanho na rede cristalina, criando defeitos de vacância de oxigênio que favorecem a difusão de massa na rede e promovem a densificação, de acordo com a equação 3.



Os defeitos do tipo M'_{Sn} presentes na região de contorno de grão aprisionam os elétrons liberados por outros tipos de modificadores e criam uma barreira de potencial na região de contorno de grão.

A condutividade elétrica do sistema varistor pode ser melhorada com a adição de íons pentavalentes como $\text{Sb}_2\text{O}_5^{(30)}$, $\text{Nb}_2\text{O}_5^{(15)}$, $\text{V}_2\text{O}_5^{(31)}$, que atuam como doadores de elétrons à rede cristalina, ocasionando concentração de elétrons e vacâncias de estanho, como demonstrado na equação 4.



Para melhorar as propriedades varistoras do sistema cátions trivalentes como cromo^(32, 33), itérbio⁽³⁴⁾, escândio⁽³⁵⁾, que atuam como aceitadores de elétrons, são adicionados à rede do SnO_2 . A segregação de íons trivalentes no contorno de grão aumenta os valores da barreira de potencial e da resistividade provocando elevação do coeficiente de não-linearidade, devido a uma maior adsorção de espécies aceitadoras de elétrons na superfície do contorno de grão, elevando a altura da barreira de potencial e diminuindo a condutividade.^(8, 26, 34)

1.2. Propriedades Elétricas dos Varistores

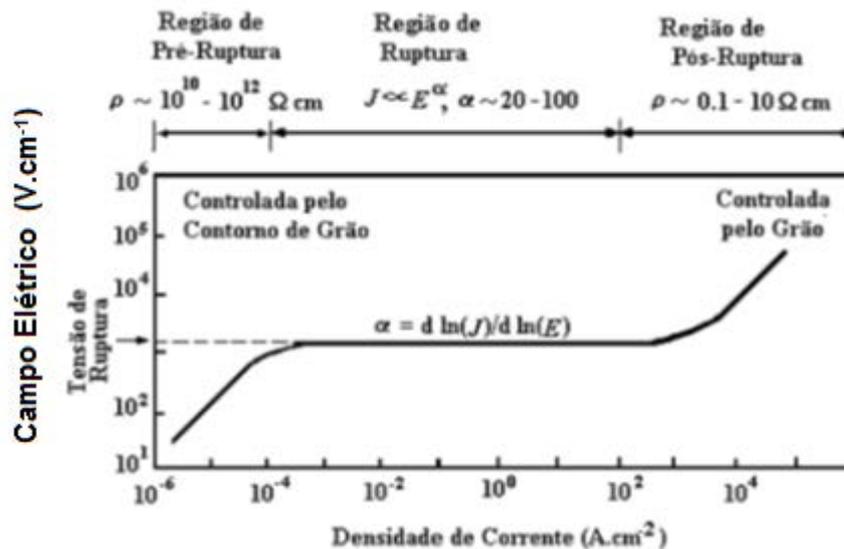
Os varistores apresentam característica elétrica tensão vs corrente do tipo não-ôhmica e dependente da barreira de potencial formada no contorno de grão devido à adição de agentes modificadores. São também conhecidos como resistores não lineares ou limitadores de tensão e o comportamento não-ôhmico entre a tensão e a corrente pode ser observada pelo desvio da Lei de Ohm. A qualidade de uma cerâmica varistora é determinada pelo coeficiente α , calculado pela equação 5, e quanto maior este coeficiente, melhor a característica varistora.^(15, 10, 19, 36)

$$I = V^\alpha \quad (5)$$

sendo I a corrente elétrica, V a tensão aplicada e α o coeficiente de não linearidade.

A resposta elétrica característica de um varistor está ilustrada na curva da Figura 4, na qual se observa três regiões distintas: região de pré-ruptura; região de ruptura; região de pós-ruptura.

Figura 4 - Curva de campo elétrico (E) vs densidade de corrente (J) característica de um varistor.



Fonte: Clarke (1999, p. 485).

A região de pré-ruptura é também chamada de região linear e possui comportamento ôhmico característico quando o material encontra-se submetido a tensões normais de operação. Neste caso o varistor atua como resistor, passando uma pequena quantidade de corrente através do material devido à ação da barreira de potencial formada no contorno de grão impedindo a condução eletrônica entre os grãos conhecida como corrente de fuga. A condutividade, nesta região, é classificada como emissão termiônica, ou seja, a condução elétrica é fortemente dependente da temperatura, sendo possível assim retirar informações sobre a resistividade do material.^(10, 37, 38)

A região de ruptura apresenta comportamento não-linear, ou seja, não ôhmico entre a tensão aplicada e a corrente que o material está submetido. Nesta região a condutividade do material cresce com uma pequena variação na tensão aplicada, indicando a eficiência do varistor que passa a atuar como condutor a partir de um determinado campo chamado de campo elétrico de ruptura (E_R).

A recombinação elétrons-buracos nas interfaces dos grãos e nos contornos, a emissão termiônica e o tunelamento de elétrons são sugeridos como mecanismos de condução eletrônica desta região.^(10,37)

Na região de pós-ruptura observa-se novamente o comportamento ôhmico entre a corrente e a tensão aplicada, e é caracterizada pela alta densidade de corrente. A condução nesta região é controlada pela impedância dos grãos.^(16,37)

A eficiência do varistor determinada pela região de ruptura, pode ser avaliada pelo coeficiente de não linearidade α da curva da Figura 4, que é utilizada na equação 9, derivada da equação 6, que permite o cálculo do valor de α através dos dados de campo elétrico (E) e densidade de corrente (J).

$$\alpha = \frac{\log J_2 - \log J_1}{\log E_2 - \log E_1} \quad (6)$$

O campo elétrico e a densidade de corrente são obtidos a partir das medidas da corrente elétrica (I), gerada quando a amostra é submetida a uma diferença de potencial (V), de acordo com as equações 7 e 8.^(39, 40)

$$E = V/d \quad (7)$$

$$J = I/A \quad (8)$$

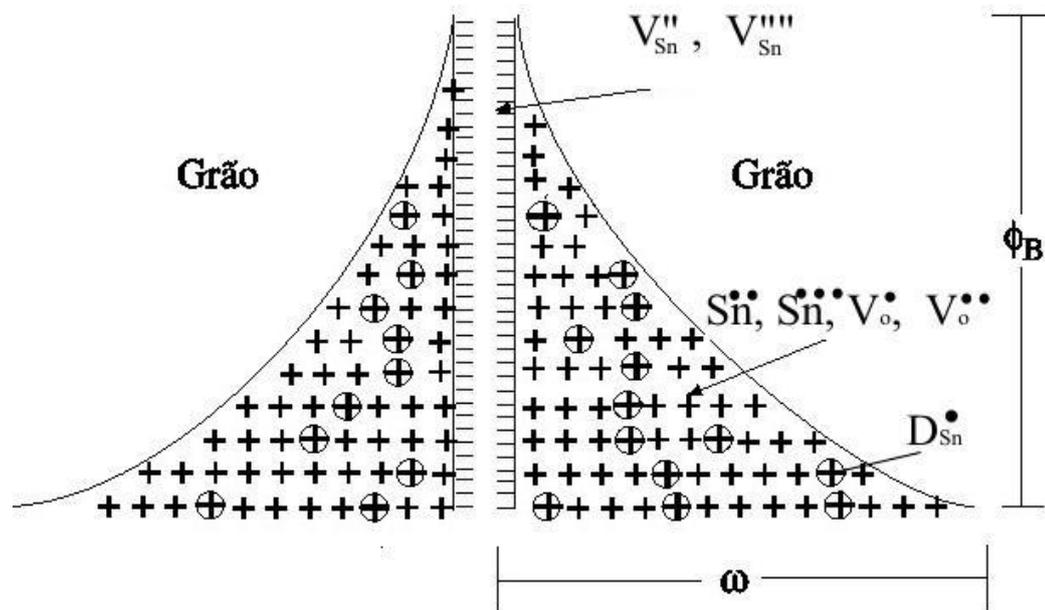
d representa a espessura da amostra e A é a área do eletrodo depositado na superfície do filme. Para o cálculo de α utiliza-se o intervalo de 1 a 10 mA/cm² da densidade de corrente, ou seja, $J_1 = 1$ e $J_2 = 10$, e então:

$$\alpha = (\log E_2 - \log E_1)^{-1} \quad (9)$$

A barreira de potencial é formada pelos dopantes e depende da quantidade e do tipo de defeito induzido pelos dopantes na região de contorno de grãos. A tensão nominal de um varistor é proporcional à quantidade destas barreiras e o campo elétrico de ruptura (E_R) é equivalente ao campo quando a densidade de corrente for de 1 mA/cm², a corrente de fuga (I_F) é equivalente à corrente quando a tensão for 70% da tensão de ruptura. A origem desta barreira foi estudada por alguns autores, na tentativa de explicar os mecanismos responsáveis pelas características elétricas das cerâmicas varistoras à base de SnO₂.^(41, 42)

Pianaro e colaboradores⁽⁷⁾ propuseram um modelo de barreira de potencial para varistores a base de SnO₂, em analogia aos modelos propostos por Schottky e Poole-Frenkel. O modelo de Pianaro, apresentado na Figura 5, considera os defeitos gerados por vacâncias de estanho (V_{Sn}'' e V_{Sn}''''), átomos de estanho intersticial (Sn_1'' e Sn_1''''), vacâncias de oxigênio (V_o^\bullet e V_o'') e dopantes doadores (D_{Sn}^\bullet).

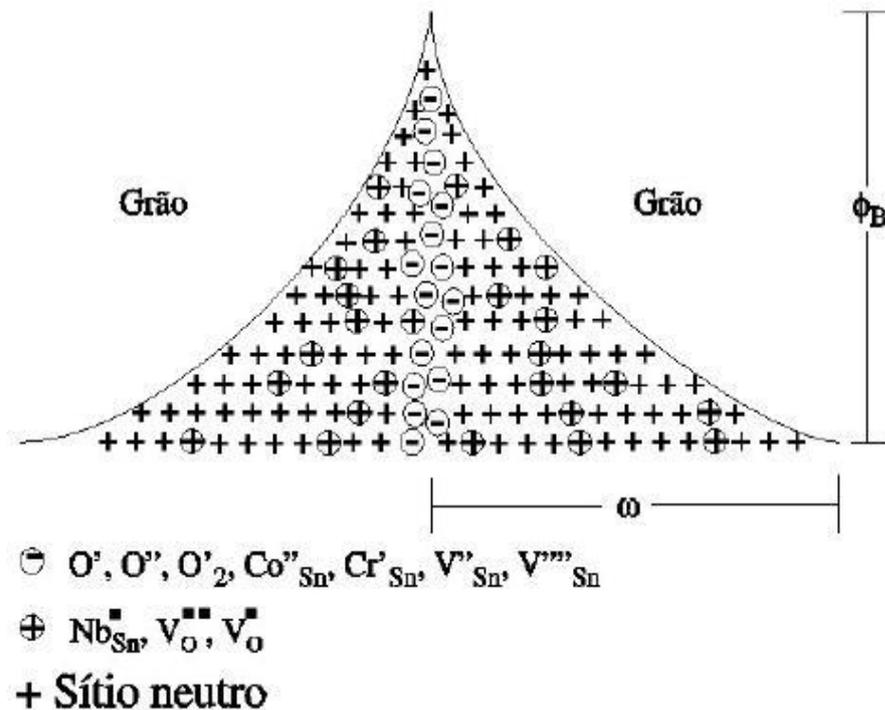
Figura 5 - Modelo proposto por Pianaro para barreira de potencial de varistores à base de SnO_2 .



Fonte: Pianaro (1998, p. 159).

Bueno e colaboradores⁽⁴³⁾ modificaram o modelo proposto por Pianaro estudando o sistema $\text{SnO}_2\text{-CoO}$. A Figura 6 ilustra o novo modelo proposto para o sistema com ausência de material precipitado no contorno de grão, o que conduz à junção dos dois lados da barreira, e inclui os defeitos causados pelas espécies de oxigênio adsorvido (O' , O'' e O_2') e dopantes doadores (Co_{Sn}'' e Cr_{Sn}').

Figura 6 - Modelo proposto por Bueno para barreira de potencial de varistores à base de SnO_2 .



Fonte: Bueno (1998, p.3700)

Compreende-se então que a barreira de potencial é formada pelos defeitos intrínsecos de SnO_2 ($\text{V}_{\text{Sn}}^{\prime\prime}, \text{V}_{\text{O}}^{\cdot}$) e os defeitos extrínsecos criados a partir da adição de agentes modificadores. Os doadores positivos ($\text{V}_{\text{O}}^{\cdot\cdot}, \text{Nb}_{\text{Sn}}^{\cdot}$) carregados com uma densidade de doadores (N_d), em ambos os lados do contorno de grão, formam a camada de depleção de largura ω criando a interface positiva. A interface negativa é formada durante o processo de sinterização e está composta dos aceitadores ($\text{V}_{\text{Sn}}^{\prime\prime\prime\prime}, \text{V}_{\text{Sn}}^{\prime\prime}, \text{Co}_{\text{Sn}}^{\prime\prime}, \text{Cr}_{\text{Sn}}^{\prime}, \text{O}^{\cdot}, \text{O}^{\cdot\prime}$) com densidade dos estados superficiais (N_s), nas interfaces de contornos de grão. Estes defeitos formam uma barreira dupla para o transporte elétrico entre os grãos de SnO_2 exatamente no contorno de grão, formando assim a barreira.^(8, 44, 45) A natureza física é descrita como uma dupla barreira do tipo Schottky devido à presença de oxigênio na região dos contornos de grãos.⁽⁴³⁾

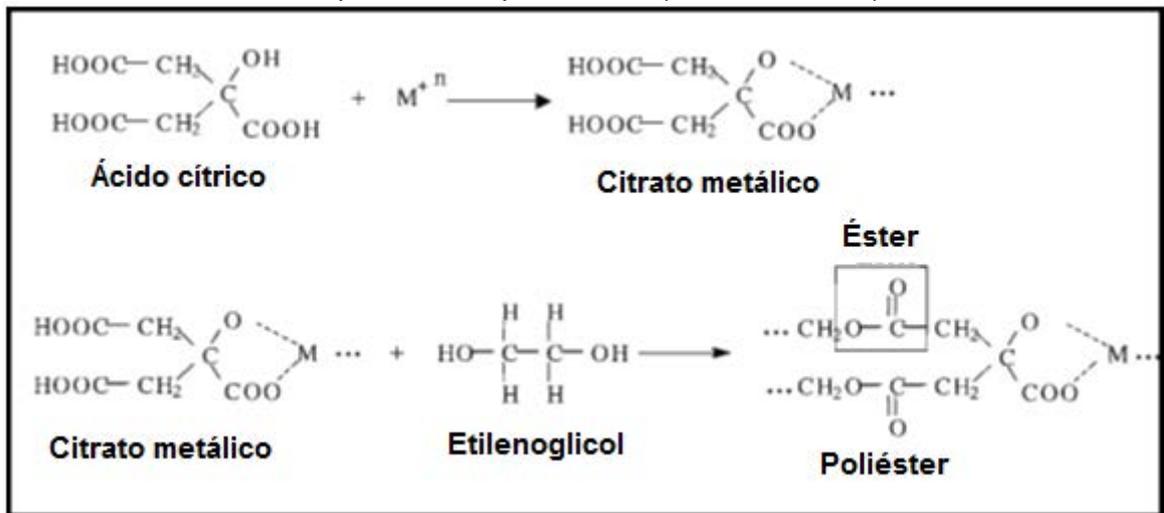
1.3. Processamento de Varistores

O avanço na tecnologia de processamento de materiais cerâmicos tem como objetivo encontrar métodos de baixo custo e a viabilização do processo em escala industrial.

Entre os processamentos disponíveis na literatura para a obtenção de cerâmicas podemos citar as técnicas de mistura de óxidos, coprecipitação, sol-gel, desidratação por resfriamento rápido (*freeze drying*), combustão e o método dos precursores poliméricos, conhecido como método Pechini.⁽⁴⁶⁻⁴⁹⁾ O método consiste primeiramente pela reação entre um íon metálico que é complexado nos sítios carboxílicos do ácido cítrico formando assim um citrato metálico que em sequência é polimerizado com o etilenoglicol, como demonstrado na Figura 7.

A imobilização do metal na matriz orgânica reduz consideravelmente a segregação dos metais durante a decomposição do polímero em altas temperaturas, assegurando assim a homogeneidade composicional.⁽⁴⁹⁾ Os pós cerâmicos são obtidos por calcinação controlada da resina até a total formação de óxidos.

Figura 7 - Representação esquemática da obtenção de um óxido por intermédio do método dos precursores poliméricos (Método Pechini).

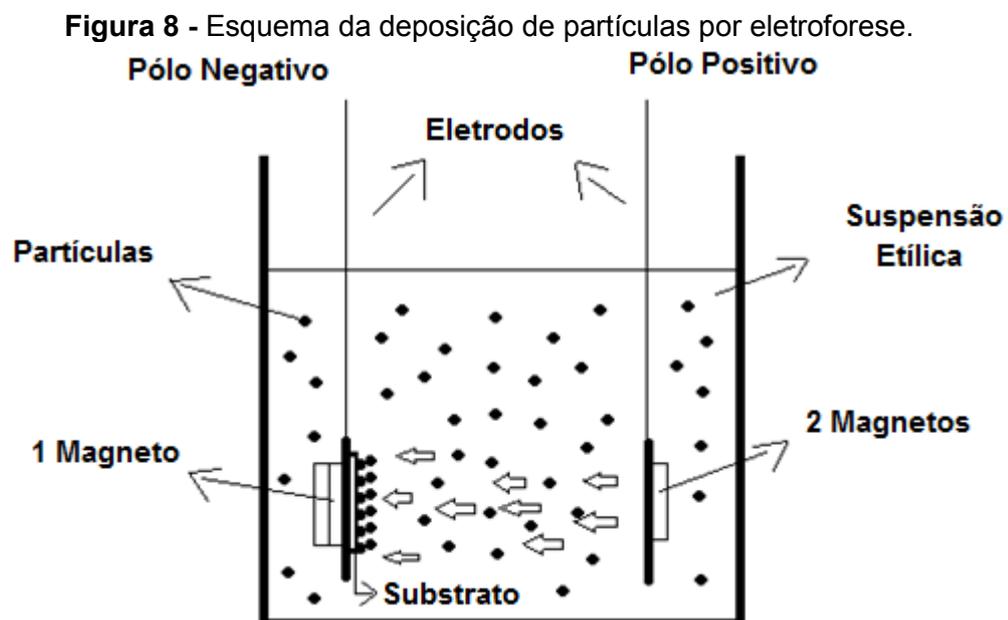


Fonte: Lisboa Filho (2002, p. 241).

O estudo de materiais preparados na forma de filmes marca a geração de dispositivos que permitem surgimento de novas tecnologias e como vantagens podem ser citadas a obtenção de materiais de menor tamanho, mais leves com mais facilidade de integração à tecnologia. Para a obtenção de filmes podem ser

utilizadas diferentes técnicas de deposição, entre elas a deposição por eletroforese (EPD). A técnica é recomendada no processamento de materiais particulados pela facilidade de controle na espessura dos depósitos, proporcionando uma deposição uniforme, rápida e de baixo custo de produção. A deposição do material em um substrato Si(100)/TiO₂(10.000 Å°)/Ti(200 Å°)/Pt(1500 Å°) ocorre através da aplicação de uma tensão numa suspensão estável das mesmas. A EPD é uma técnica simples, de fácil manuseio e consiste em uma célula contendo dois eletrodos (eletrodo de trabalho contendo o substrato alvo para deposição e o contra-eletrodo) imersos paralelamente numa suspensão estável do pó particulado com aplicação de uma diferença de potencial entre os eletrodos.⁽⁵⁰⁻⁵⁴⁾

A Figura 8 representa um diagrama da deposição por eletroforese, indicando o esquema do movimento das partículas segundo a polaridade dos eletrodos e através da aplicação de um campo elétrico. As partículas em suspensão migram para um dos eletrodos e se depositam no eletrodo de trabalho onde está o substrato, formando um filme denso e homogêneo.^(50, 55)



Fonte: o autor.

A deposição por eletroforese exige que a partícula tenha carga superficial para ser atraída pela corrente gerada pelo campo elétrico criado no sistema é responsável por carregar as partículas para o eletrodo, podendo ser de forma planar ou tubular. O surgimento dessas cargas leva à formação da dupla camada elétrica

na superfície da partícula, auxiliando na estabilidade no solvente e na movimentação quando aplicado o campo elétrico.⁽⁵⁵⁻⁵⁸⁾

O método de deposição por eletroforese pode ser utilizado para deposição de pós finos com tamanho de partícula entre 1 μm e 0,001 μm suspensas em um meio que pode ser orgânico ou aquoso.^(50, 59) Solventes orgânicos são mais utilizados como meio de suspensão das partículas, visto que quando se utiliza a água ocorre eletrólise, liberando hidrogênio gasoso no eletrodo interferindo nas características do filme como espessura e densidade.^(60, 61) Os solventes orgânicos, que são menos polares e mais viscosos que água oferecem melhor estabilidade na formação da suspensão das partículas e como possuem baixa condutividade minimizam também a ocorrência de aquecimento joule devido à passagem de corrente no sistema e o ataque eletroquímico aos eletrodos.⁽⁵⁷⁾

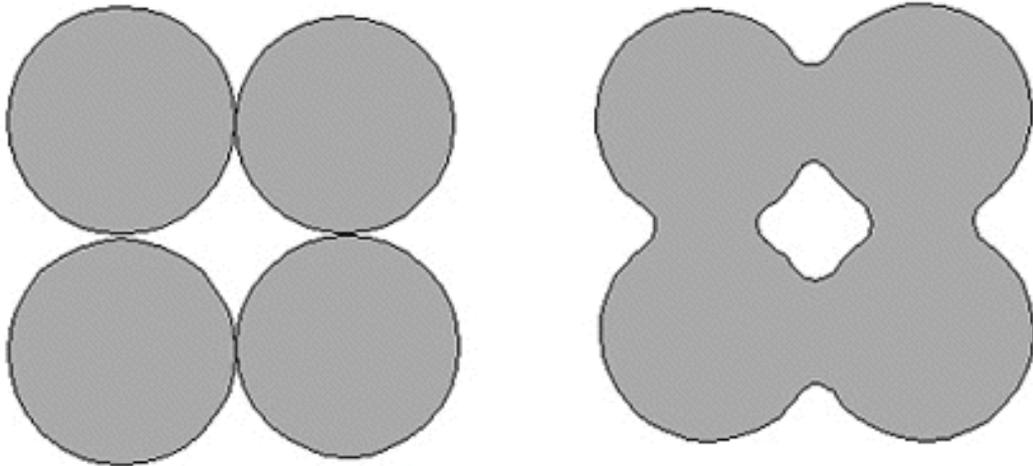
Como mencionado anteriormente, a propriedade elétrica dos varistores é dependente da quantidade de defeitos que formam a barreira de potencial nos contornos de grão, sendo assim, a etapa de processamento do varistor é importante, pois é nesta que se controla a homogeneidade da microestrutura, a difusão dos modificadores, a densificação o tamanho e o crescimento de grãos visando obter visando o controle da barreira de potencial no contorno de grão.⁽⁶²⁻⁶⁴⁾

Este processo é caracterizado por ocorrer:

- Formação e crescimento dos pescoços;
- Diminuição da área superficial;
- Redução da quantidade e tamanho dos poros
- Facetamento e aumento do tamanho das partículas;
- Formação dos contornos de grão;
- Densificação do material pela redução dos poros

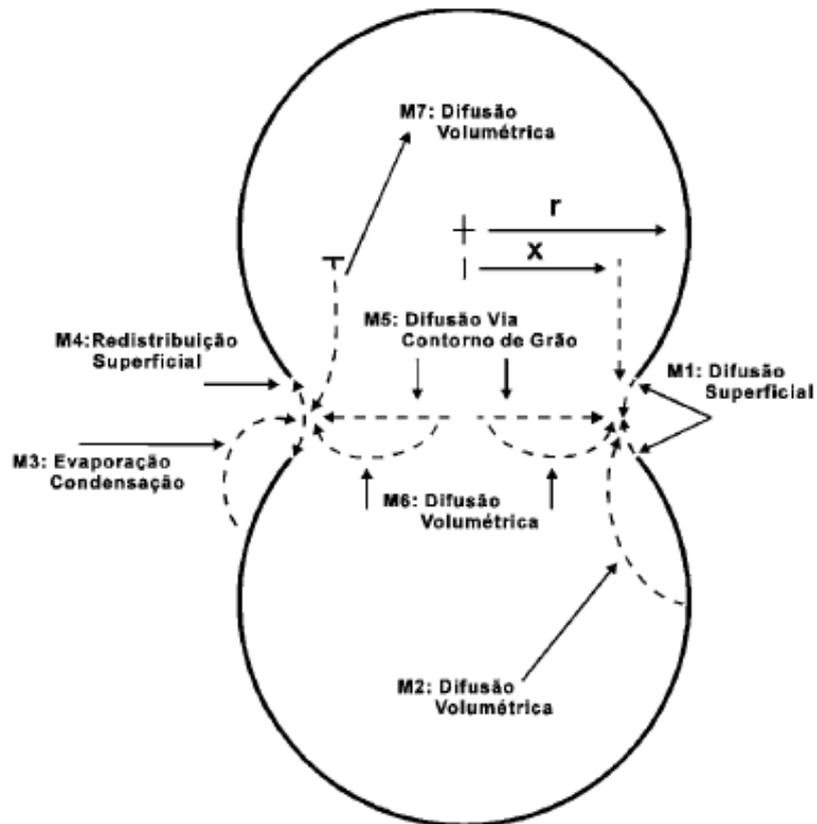
A Figura 9 ilustra o processo de sinterização das partículas e a Figura 10 apresenta os mecanismos de transporte de massa que ocorrem durante a sinterização.

Figura 9 - Esquema das partículas a) não sinterizadas e b) com formação dos pescoços.



Fonte: Google Imagens.

Figura 10 - Representação dos mecanismos de transporte de massa que ocorrem durante a sinterização, com crescimento de grão e à densificação.

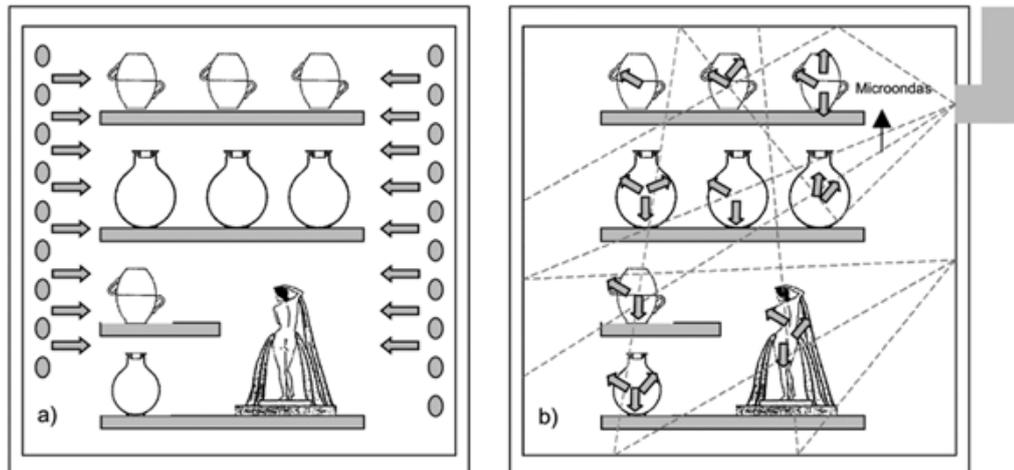


Fonte: Varela (1984, p. 95).

Com o desenvolvimento de novas tecnologias, o uso de microondas para sinterização de materiais passou a ser uma forma de processamento vantajosa em relação à sinterização convencional, pois oferece rápido aquecimento promovendo a difusão e a densificação evitando crescimento irregular de grãos, portanto torna se muito importante no processamento de varistores.^(66, 67)

A Figura 11 ilustra os processos de sinterização em forno mufla convencional e em forno microondas. O aquecimento em forno tipo mufla acontece devido ao gradiente de temperatura no interior do material, enquanto que o aquecimento em forno microondas ocorre diretamente em toda a estrutura interna do material de forma uniforme.

Figura 11 - Padrão de aquecimento em forno a) convencional e b) microondas.



Fonte: Menezes (2007, p. 1).

2. OBJETIVOS

Objetivo Geral

- Sintetizar nanopartículas de SnO₂ modificadas com ZnO e Nb₂O₅ visando obter filme por deposição eletroforética e sinterização via microondas. Promover a modificação do comportamento elétrico das amostras obtidas através da difusão de cátion Cr³⁺ no contorno de grão do filme sinterizado visando obter as propriedades varistoras para aplicação em dispositivos eletrônicos e eletrodomésticos.

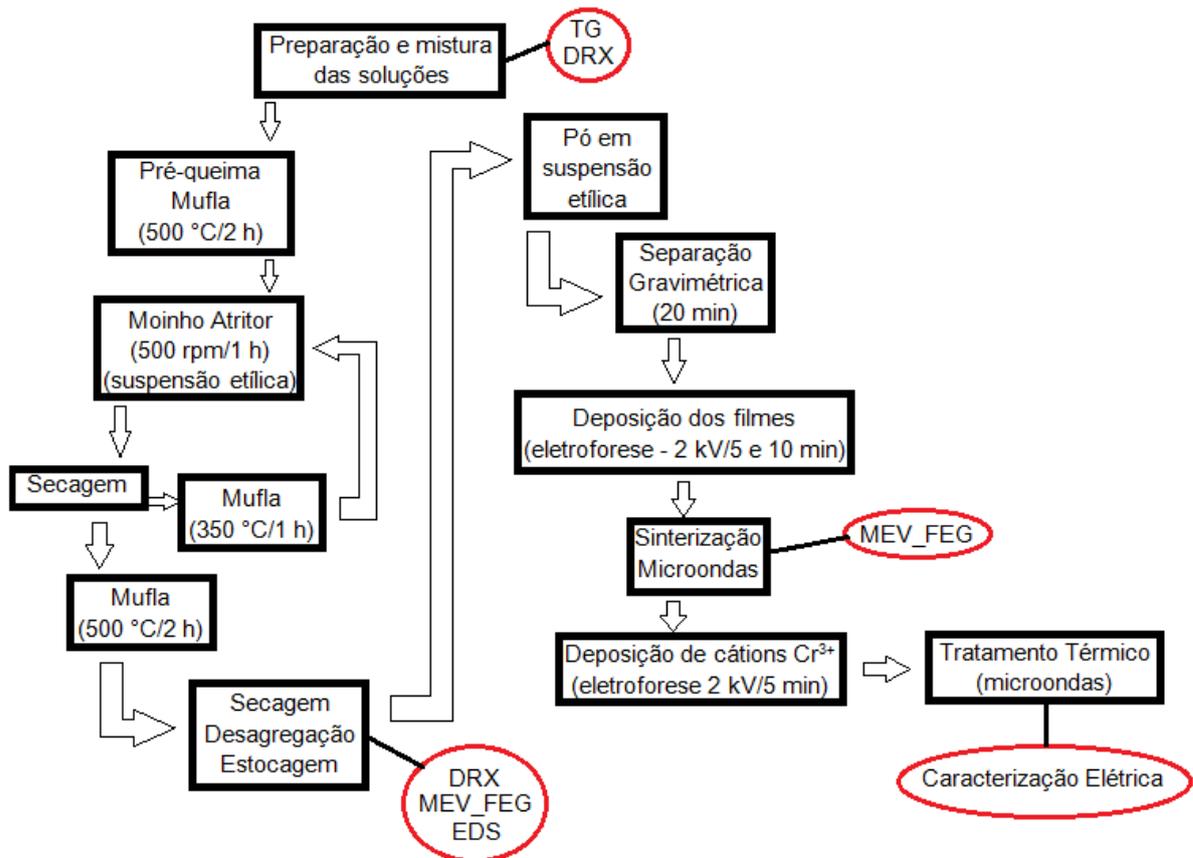
Etapas de Desenvolvimento

- Obter as nanopartículas do sistema (98,95)SnO₂(1,0)ZnO(0,05)Nb₂O₅ via soluções poliméricas sintetizadas pelo Método Pechini;
- Depositar as nanopartículas na forma de filmes usando a técnica de eletroforese;
- Utilizar o aquecimento por microondas para promover a sinterização dos filmes;
- Depositar cátions Cr³⁺ via deposição por eletroforese na superfície dos filmes sinterizados e tratar termicamente em forno microondas para promover a difusão do cromo nos contornos de grão;
- Caracterizar as propriedades varistoras dos filmes, determinando os valores de coeficiente de não linearidade, tensão de ruptura, corrente de fuga, e as propriedades de contorno de grão, como resistividade e os parâmetros de altura e largura da barreira de potencial.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

No fluxograma da Figura 12 são ilustradas as etapas de preparo dos filmes e as técnicas de caracterização, que foram desenvolvidas no decorrer do projeto. Em seguida é feita uma descrição das técnicas empregadas.

Figura 12 - Fluxograma das atividades desenvolvidas.



Fonte: o autor.

3.1. Preparação das Soluções de Estoque

O método Pechini envolve a formação de um complexo entre um poliácido orgânico e íons metálicos, com posterior polimerização deste complexo com um álcool poli-hidroxílico gerando um poliéster, com aumento da temperatura. A imobilização do complexo na matriz orgânica rígida reduz consideravelmente o grau de segregação dos metais durante o processo de decomposição a altas temperaturas, assegurando a homogeneidade composicional.⁽⁴⁶⁻⁴⁹⁾

3.1.1. Preparo da Solução de Estanho

Para o preparo da solução de estanho, partiu-se do cloreto de estanho II ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) dissolvido em ácido nítrico (HNO_3) sob agitação. O pH da solução foi elevado a aproximadamente 8 com hidróxido de amônio (NH_4OH), formando um precipitado branco. Os íons cloreto (Cl^-) foram eliminados por sucessivas lavagens com água básica (pH = 9) utilizando centrífuga, até o teste com AgNO_3 dar negativo para íon cloreto. Ao hidróxido de estanho livre de íons cloreto foi adicionado uma solução aquosa de ácido cítrico, com pH em torno de 5 sob agitação e aquecimento ($\pm 80^\circ\text{C}$) seguida da adição de etilenoglicol. A razão molar para o preparo da solução estoque de estanho foi de 1:3:6 (metal:ácido cítrico:etilenoglicol). Em seguida a solução estoque de estanho foi concentrada e padronizada por gravimetria a 900°C por 2 horas.

3.1.2. Preparo da Solução de Zinco

Para o preparo da solução de zinco partiu-se do óxido de zinco dissolvido em ácido nítrico (HNO_3) sob agitação. O pH da solução foi elevado em torno de 8 com hidróxido de amônio (NH_4OH), ocorrendo a formação de um precipitado branco. Adicionou-se uma solução aquosa de ácido cítrico, sob agitação e aquecimento ($\pm 80^\circ\text{C}$), com posterior adição de etilenoglicol. A razão molar para o preparo da solução estoque de zinco foi de 1:4:16 (metal:ácido cítrico:etilenoglicol). A solução estoque de zinco foi padronizada por gravimetria a $900^\circ\text{C}/2\text{ h}$.

3.1.3. Preparação da Solução de Nióbio

Para o preparo da solução estoque de nióbio dissolveu-se o óxido de nióbio (Nb_2O_5) em ácido fluorídrico, sob agitação e aquecimento ($\pm 80^\circ\text{C}$). O pH da solução foi elevado para 8 com a adição de hidróxido de amônio, onde precipita hidróxido de nióbio $[\text{Nb}(\text{OH})_5]$. Para a eliminação de íons fluoreto (F^-) foram realizadas sucessivas lavagens com água destilada, utilizando centrífuga, até o teste dar negativo para íons fluoreto utilizando carbonato de cálcio (CaCO_3). Ao hidróxido de nióbio foi adicionada solução aquosa de ácido cítrico sob agitação e aquecimento ($\pm 80^\circ\text{C}$), seguida de adição de etilenoglicol. A razão molar para o preparo da solução estoque de nióbio foi de 1:4:16 (metal:ácido cítrico:etilenoglicol). A solução estoque de nióbio foi padronizada por gravimetria a 900°C por 2h.

3.2. Análise Térmica (TG/DTA)

A termogravimetria (TG) é uma técnica na qual a variação de massa do material analisado é medida em função da temperatura aplicada. Através da análise da curva são obtidos dados sobre a estabilidade térmica da amostra e dos intermediários. Já a análise térmica diferencial (DTA) é uma técnica na qual a diferença de temperatura entre uma substância e um material de referência é medida em função da temperatura enquanto a substância e o material de referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura.⁽⁶⁹⁾

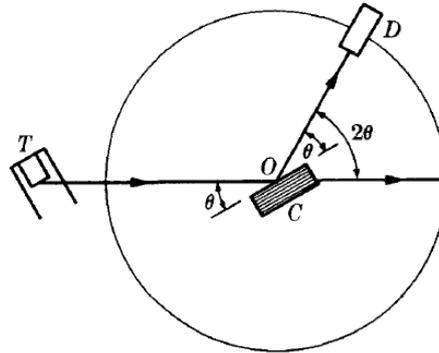
A análise térmica de TG/DTA foi realizada a fim de obter informações sobre a estabilidade térmica da resina da solução de SnO₂ modificada com a adição de 1 %mol de ZnO e 0,05 %mol de Nb₂O₅. Usou-se o equipamento Netzsch-Thermische Analyse com unidade de força PU 1.851.01 e com controlador TASC 414/2. O padrão utilizado foi a alfa alumina (α -Al₂O₃), com as amostras colocadas em cadinhos de alumina com termopar de Pt 10 (Pt/Pt-Rh 10%) e submetidas até 650 °C, com velocidade de aquecimento de 10°C/min e fluxo de ar sintético de 30 cm³/min.

3.3. Técnicas de Caracterização Morfológica e Microestrutural

3.3.1. Difração de Raios X

As medidas de difração de Raios X (DRX) nos materiais tratados termicamente foram feitas para obter informações sobre a estrutura cristalina da amostra, ou seja, informações sobre a organização do material a longa distância. As medidas foram utilizadas para acompanhar a formação e a evolução das fases cristalinas. Para as medidas de raios X foi usado um difratômetro de raios X Rigaku, modelo RINT2000, realizando uma varredura angular em 2θ de 20 a 80° de um feixe monocromático de raios X sobre o material, como representado na Figura 13. As condições experimentais foram: intervalo de 20° a 80° com incremento $\Delta 2\theta = 0,02^\circ$, radiação de cobre, 40 kV, 20 mA. Os difratogramas das amostras foram analisados e comparados com a ficha JCPDS-ICDD (*Joint committee on powder diffraction standards - International center for diffraction data*), utilizando-se do software Search Match.

Figura 13 - Representação esquemática da técnica de DRX.



Fonte: Smith (1998, p. 892).

3.3.2 Área de superfície pelo método de adsorção de N₂

Os pós cerâmicos, após homogeneização, foram submetidos à caracterização de área superficial das partículas pelo método de adsorção de N₂, baseado na determinação de monocamadas de gás adsorvido nas partículas que constituem os pós. O método dá a informação da área superficial específica (S_{BET}) a partir de experimentos de adsorção-dessorção de N₂. As análises foram realizadas no equipamento ASAP 2010. Assim o tamanho de partícula (T_{BET}) é calculado utilizando a seguinte equação:

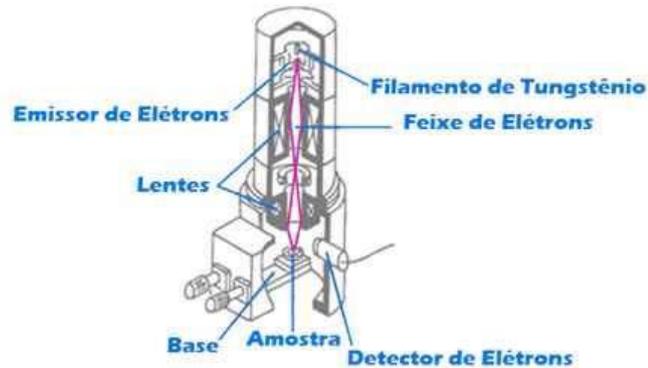
$$T_{\text{BET}} = 6/\rho_{\text{teórico}} \cdot Ar \quad (10)$$

Sendo: T_{BET} o tamanho médio estimado das partículas (μm), $\rho_{\text{teórico}}$ a densidade teórica do material (g/cm^3) e Ar a área de superfície das partículas (m^2/g).

3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Resolução (MEV)

A morfologia das partículas foi investigada usando um microscópio eletrônico de varredura de alta resolução MEV_FEG. As amostras em pó foram dispersas em etanol e depositadas em substratos de Si(100)/TiO₂(10.000 Å)/Ti(200 Å)/Pt(1500 Å). As amostras foram fixadas nos porta amostras com uma fita de carbono condutora. A partir da análise das imagens de MEV foi possível realizar uma análise morfológica qualitativa dos grãos e poros, realizados pelo equipamento JEOL modelo 7500F – Field emission scanning microscope, permitindo estabelecer as condições para obter a melhor densidade dos filmes. A Figura 14⁽⁸⁾ representa o princípio de funcionamento da técnica.

Figura 14 - Representação esquemática da técnica de MEV.



Fonte: Furtado (2005, p. 225).

3.3.4 Dispersão de Energia de Raios X (EDS)

As análises de espectroscopia de dispersão de energia de raios X ofereceram uma avaliação qualitativa da composição do material. A energia emitida na faixa de 0,1 a 20 keV produz radiações características de cada elemento na amostra.

3.4 Deposição e Tratamento Térmico dos Filmes

O pó obtido a partir da decomposição térmica da resina polimérica formada por 98,95 %mol de SnO_2 , 1 %mol de ZnO e 0,05 %mol de Nb_2O_5 foi submetido à moagem num moinho Szegvari Attritor Tipo 01HD para diminuição do tamanho das partículas e desaglomeração, utilizando velocidade de 500 rpm durante 1 hora. Em seguida, a suspensão foi colocada em uma coluna para separação das partículas por tamanho usando a lei de Stokes.

As partículas menores foram usadas para obtenção de um filme, que foi obtido através da eletroforese, com utilização de uma fonte de alta tensão Hipot ET 5000 cc Serta. Na célula utilizada (béquer de 40 mL de capacidade) foi colocada uma alíquota de 20 ml da suspensão etélica do pó, os eletrodos foram colocados a uma distância de 2 cm entre si, o substrato de $\text{Si}(100)/\text{TiO}_2(10.000 \text{ \AA})/\text{Ti}(200 \text{ \AA})/\text{Pt}(1500 \text{ \AA})$ acoplado ao eletrodo do pólo negativo, e então aplicado uma tensão no sistema montado. A tensão e o tempo de aplicação da mesma foram determinados por testes, para otimização da deposição das partículas.

A sinterização dos filmes foi realizada em forno aquecido por microondas de potência 750 W, adaptado pelo próprio grupo de pesquisa. O tempo e a temperatura de sinterização foram determinados através de testes para obter filmes densos. Após a sinterização foram depositados cátions cromo na superfície do filme, também

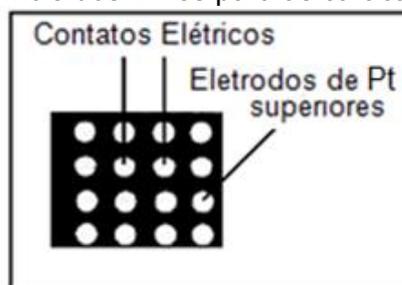
por eletroforese, com o filme obtido acoplado no pólo negativo e imerso em uma solução contendo cátions Cr^{3+} . Em seguida, os filmes foram submetidos a tratamento térmico para promover a difusão dos íons Cr^{3+} nos contornos de grão para modificar a barreira de potencial que se forma nesta região.

3.5 Técnicas de Caracterização Elétrica dos Filmes

3.5.1 Medidas de tensão vs corrente

Para a caracterização elétrica tensão x corrente os filmes foram previamente metalizados com eletrodos superiores de platina depositados via RF Sputtering acoplado a uma fonte Sorensen DCS 600-1.7. Para a formação dos eletrodos superiores de platina foi utilizado uma máscara (Figura 15) para obtenção de eletrodos circulares. Para análise elétrica dos filmes foi utilizada uma fonte de tensão Keithley 2410-C com a qual foi aplicada uma tensão nas amostras, sendo feito contatos elétricos no substrato de $\text{Si}(100)/\text{TiO}_2(10.000 \text{ \AA}^\circ)/\text{Ti}(200 \text{ \AA}^\circ)/\text{Pt}(1500 \text{ \AA}^\circ)$ e nos eletrodos circulares de platina depositados na superfície do material, realizando assim a medida da corrente que a atravessa o filme.

Figura 15 - Representação esquemática da máscara utilizada para a deposição dos eletrodos na superfície dos filmes para as caracterizações elétricas.



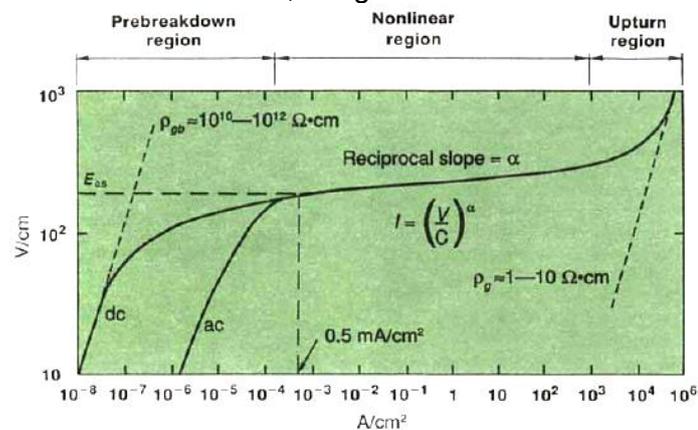
Fonte: o autor.

3.5.2 Medidas de tensão vs corrente em função da temperatura

Para analisar a condução eletrônica na região dos contornos de grãos, os filmes obtidos também foram submetidos a medidas de tensão vs corrente em função da temperatura em atmosfera de ar. Para tal análise, as amostras foram colocadas dentro de um forno produzido pela Microtube, com um controlador de temperatura da marca Flyever, modelo FE50RP. As medidas foram realizadas em temperatura ambiente e na faixa de 50 a 300 °C, fazendo a análise elétrica em intervalos de 50 °C, com estabilização da temperatura de 20 minutos.

Para avaliar a resistividade (ρ) apresentada no contorno de grão foi feita uma análise da região linear de baixa corrente (0 mA/cm^2 a 1 mA/cm^2) dos gráficos I vs V das amostras submetidas à caracterização em função da temperatura, Figura 16. A resistividade do material foi determinada através do coeficiente angular da reta obtida por regressão linear na região ôhmica. Com a realização da análise da região linear para as curvas varistoras dos filmes de SnO_2 analisados em diferentes temperaturas determinou-se os valores da resistividade.

Figura 16 - Curva E vs J típica de um varistor em faixas de densidade de corrente e campo elétrico mostrando três regiões distintas: região linear de baixa corrente (*pre-breakdown*); região não-linear intermediária; e região linear de alta corrente (*upturn*).



Fonte: Gupta (1990, p. 1817).

A condução elétrica influenciada pela temperatura (condução termiônica) para compostos cerâmicos à base de SnO_2 foi determinada como um modelo de condução do tipo Schottky,⁽⁷⁾ onde a condução ocorre pela barreira de potencial formada na região do contorno de grão. A equação 11 descreve esse comportamento:

$$J_S = A^* \cdot T^2 \cdot \exp[-(\phi - \beta E^{1/2})/kT] \quad (11)$$

sendo A^* a constante de Richardson, ϕ_b a altura da barreira de potencial, E o campo elétrico, T a temperatura no ambiente em Kelvin e β uma constante relacionada com a largura da barreira de potencial de acordo com a equação 12:

$$\beta = (n\omega)^{1/2} \quad (12)$$

sendo n o número de grãos por unidade de comprimento e ω a largura da barreira.

A partir dos dados coletados de tensão vs corrente em função da temperatura foram plotadas curvas de $\ln(J/T^2)$ vs $E^{1/2}$ realizando a extrapolação para valores de $E = 0$, para obtenção dos valores de $\ln(J_0/T^2)$ a partir da interseção das curvas com o eixo. Com os valores de $\ln(J_0/T^2)$ foram construídos gráficos em função de $1/T$ e

assim foi possível calcular a altura (ϕ_b) relativa à barreira de potencial formada na região do contorno de grão. Com a inclinação das curvas dos gráficos de $\ln(J/T^2)$ vs $E^{1/2}$ nas diversas temperaturas utilizadas, foi possível a determinação do valor do parâmetro β .

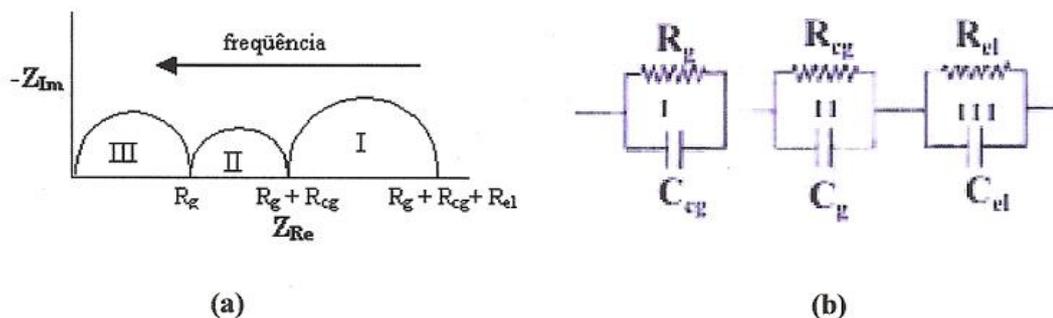
3.5.3 Espectroscopia de impedância

Para a realização das medidas de impedância dos filmes de SnO_2 modificados com ZnO e Nb_2O_5 , com deposição de Cr^{3+} na superfície do filme, obtidos neste trabalho, foi utilizado o Autolab numa faixa de frequência de 10Hz a 1MHz. As medidas foram feitas em temperatura ambiente, nos filmes sinterizados a 1000 °C/40 min e tratados a 900 °C e 1000 °C durante 5, 10 e 15 minutos, e os resultados estão apresentados nos gráficos de impedância (também conhecidos como diagrama de Nyquist). A espectroscopia de impedância consiste em submeter a amostra a uma tensão senoidal de frequência variável. A análise dos gráficos obtidos como resposta oferece informações como a resistência da amostra. A impedância pode ser representada na forma de vetores, como mostra a equação 13:

$$Z = Z' + jZ'' \quad (13)$$

sendo Z' a parte real da impedância, Z'' a parte imaginária da impedância e o j o operador imaginário $j=(-1)^{1/2}$. Os diagramas de impedância consistem na sua representação, no plano complexo e são representados pelo oposto da parte imaginária da impedância em função da parte real para cada frequência, no qual a associação de circuitos elétricos, submetidos a uma diferença de potencial senoidal, respondendo em termos de impedância, pode ser representado por um circuito elétrico equivalente ou por uma associação de circuitos,⁽⁴⁴⁾ conforme a Figura 17:

Figura 17 - a) Gráfico da resposta de medidas de impedância de um material no intervalo das frequências (R_{el} e C_{el} - resistência e capacitância dos eletrodos; R_{cg} e C_{cg} - resistência e capacitância dos contornos de grãos; R_g e C_g - resistência e capacitância dos grãos) e b) circuito equivalente representativo.



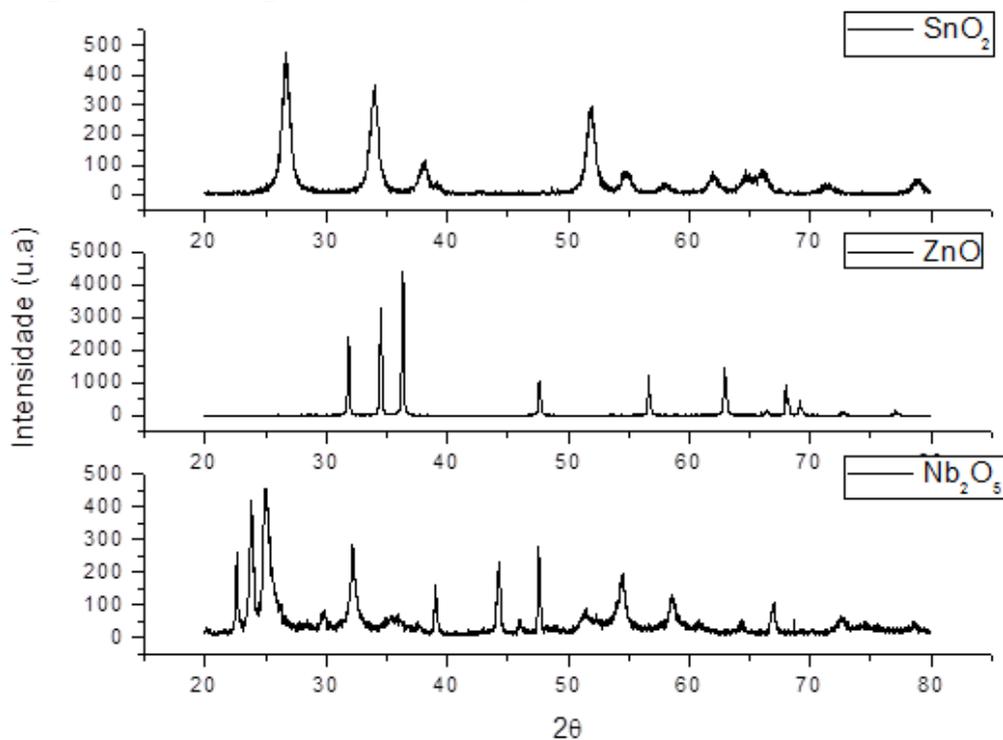
Fonte: Li (2003, p.279)

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Preparação e Caracterização do Pó

Para a preparação das soluções dos óxidos de interesse (SnO_2 , Nb_2O_5 , ZnO), fez-se uso do Método Pechini. Para determinar a concentração real dos íons nas soluções preparadas, realizou-se padronização por gravimetria. Os pós obtidos a partir desta calcinação para padronização foram levados para análise DRX (Figura 18). Os difratogramas obtidos foram comparados com as respectivas fichas cristalográficas JCDPS nº 41-1445 (SnO_2), JCDPS nº 36-1451 (ZnO) e JCDPS nº 37-1468 (Nb_2O_5).

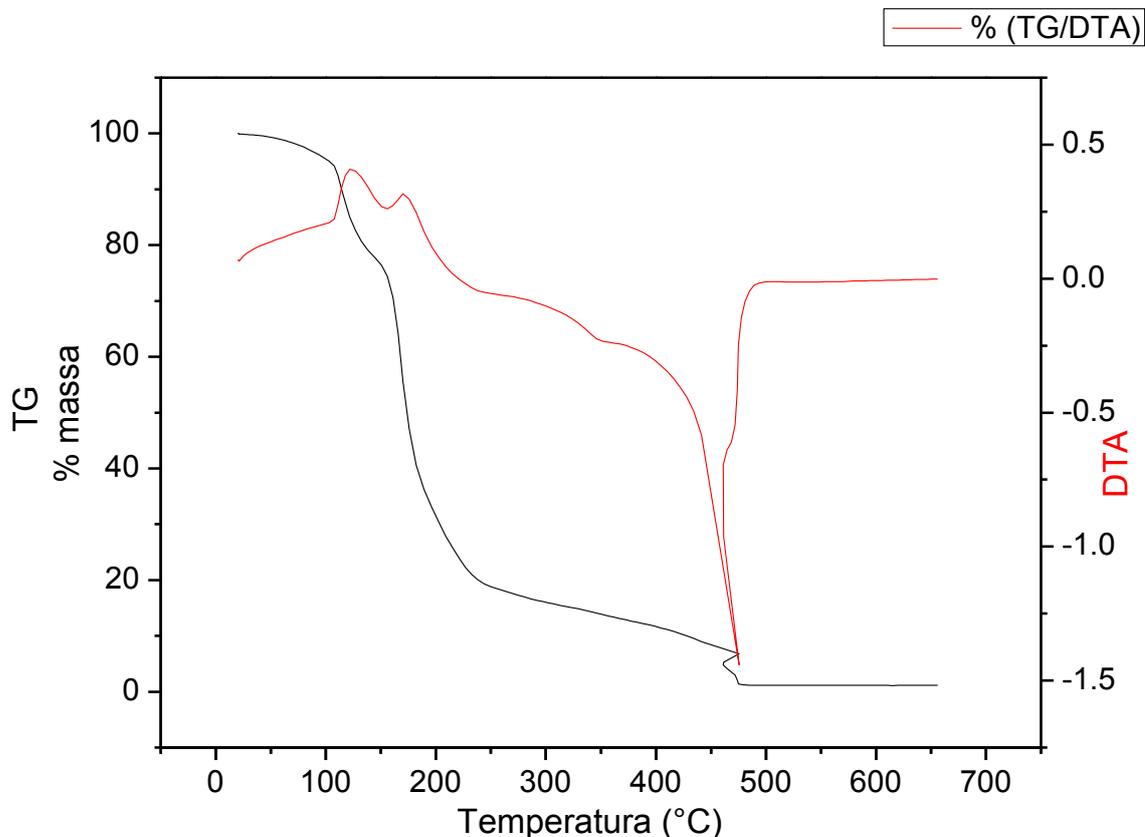
Figura 18 - Difratogramas de Raios X para os pós de SnO_2 , ZnO e Nb_2O_5 .



Fonte: o autor.

A preparação da matriz de SnO_2 com os agentes modificadores foi feita a partir da adição de 1 %mol de ZnO e 0,05 %mol de Nb_2O_5 das soluções poliméricas à solução polimérica de SnO_2 , permanecendo sob agitação e aquecimento a 80°C durante o período de 1 hora. Para acompanhar a queima total da matéria orgânica presente na solução e determinar a temperatura a ser utilizada para calcinação do material, realizou-se análise termogravimétrica da solução modificada. O resultado é apresentado na Figura 19.

Figura 19 - Análise termogravimétrica da solução SnO₂ modificada com Zn²⁺ e Nb⁵⁺.



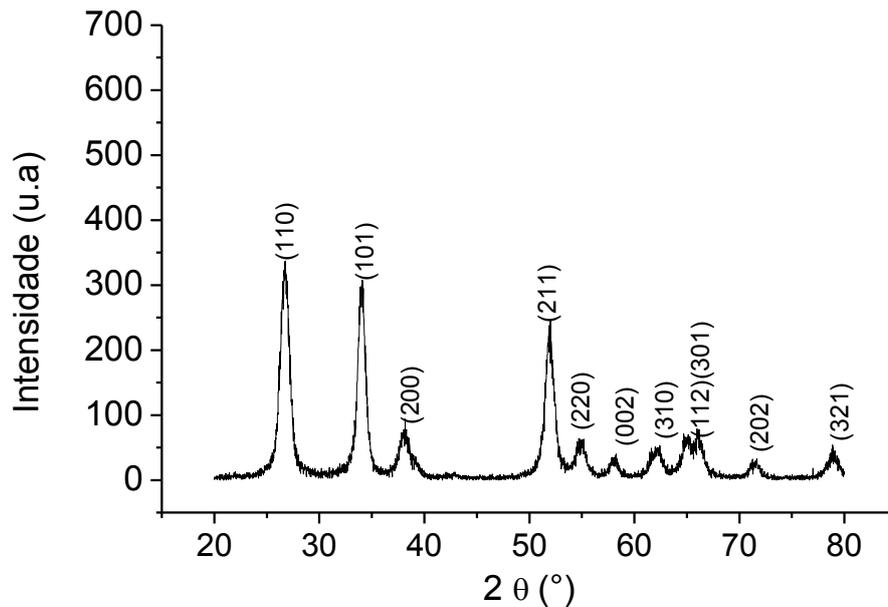
Fonte: o autor.

Através da análise do gráfico de TG da Figura 19 é possível observar 2 regiões de perda de massa, a primeira perda com início em 100 °C pode ser associada à evaporação da água presente na solução e a segunda perda entre 150-450 °C representa a decomposição da matéria orgânica. A partir de 500 °C não é mais observado perda de massa do material.

A partir dos resultados observados na Figura 19, a solução de SnO₂ modificada com ZnO e Nb₂O₅ foi submetida a uma pré-queima em placa aquecedora a 150 °C, e em seguida levada a forno tipo mufla a 350 °C por 3 horas para remoção da matéria orgânica, após a queima parcial o pó foi moído para aumentar a área de superfície e facilitar a eliminação de matéria orgânica residual e a cristalização do sistema a 500 °C, conforme indicado na Figura 19. O pó obtido foi moído novamente em moinho Atritor a 500 rpm/1 h e posteriormente levado à secagem. A etapa de moagem foi usada para desagregar o pó calcinado e permitir o fracionamento das partículas.

O pó do sistema $(98,95)\text{SnO}_2(1,0)\text{ZnO}(0,05)\text{Nb}_2\text{O}_5$, resultante das etapas de queima e moagem, foi caracterizado quanto a sua cristalinidade através da técnica de DRX, mostrado na Figura 20.

Figura 20 - Difratoograma de Raios X do pó de $\text{SnO}_2\cdot\text{ZnO}\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5$ calcinado a $500\text{ }^\circ\text{C}$ por 2h.

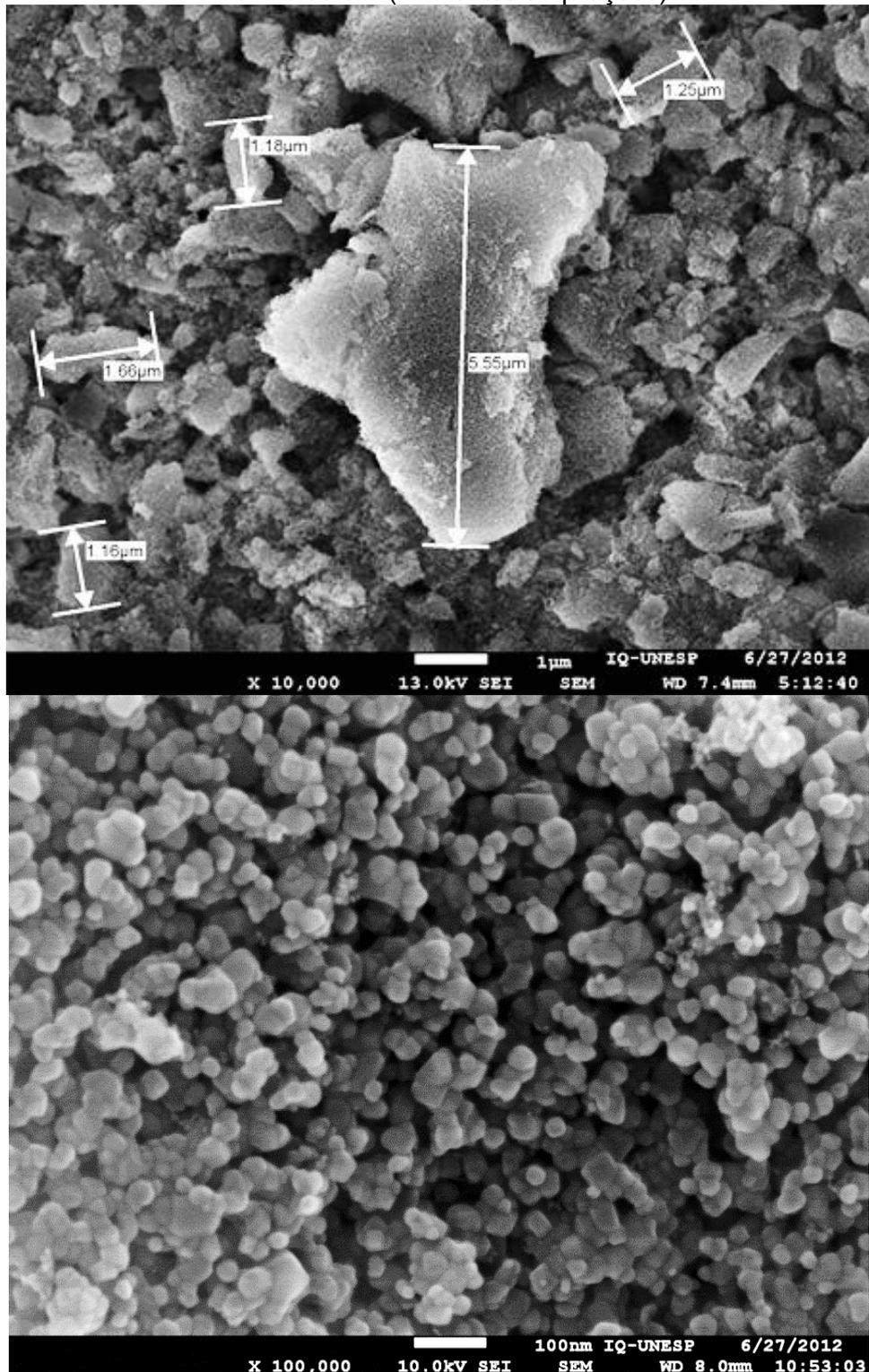


Fonte: o autor.

Utilizando a base de dados JCPDS-ICDD a análise dos picos apresentados na Figura 20 foram atribuídos à fase cristalina rutila do SnO_2 (JCDPS nº 41-1445). Não foram observados picos referentes à formação de fases secundárias cristalinas referentes aos agentes modificadores indicando que durante o tratamento térmico a $500\text{ }^\circ\text{C}$ houve a formação de uma solução sólida homogênea, conforme esperado para o preparo de um varistor.

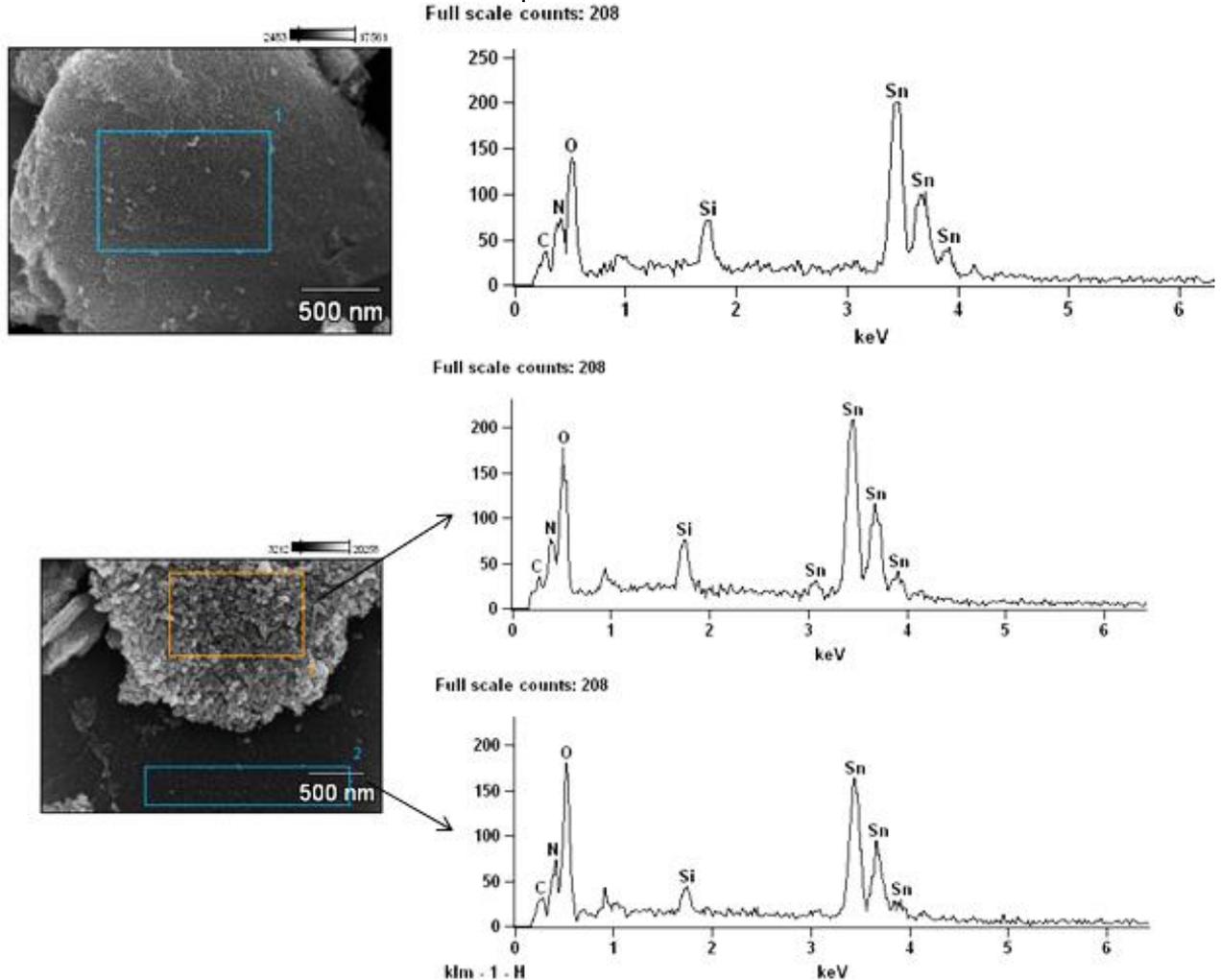
As análises de MEV_FEG e EDS do pó obtido foram realizadas através do equipamento JEOL modelo 7500F - Field emission scanning microscope com o intuito de observar as características morfológicas das partículas, resultados apresentados nas Figuras 21 e 22.

Figura 21 - MEV_FEG das partículas de SnO₂ calcinadas a 500 °C/2h e moídas por 1h em moinho atritor. (Diferentes ampliações)



Fonte: o autor.

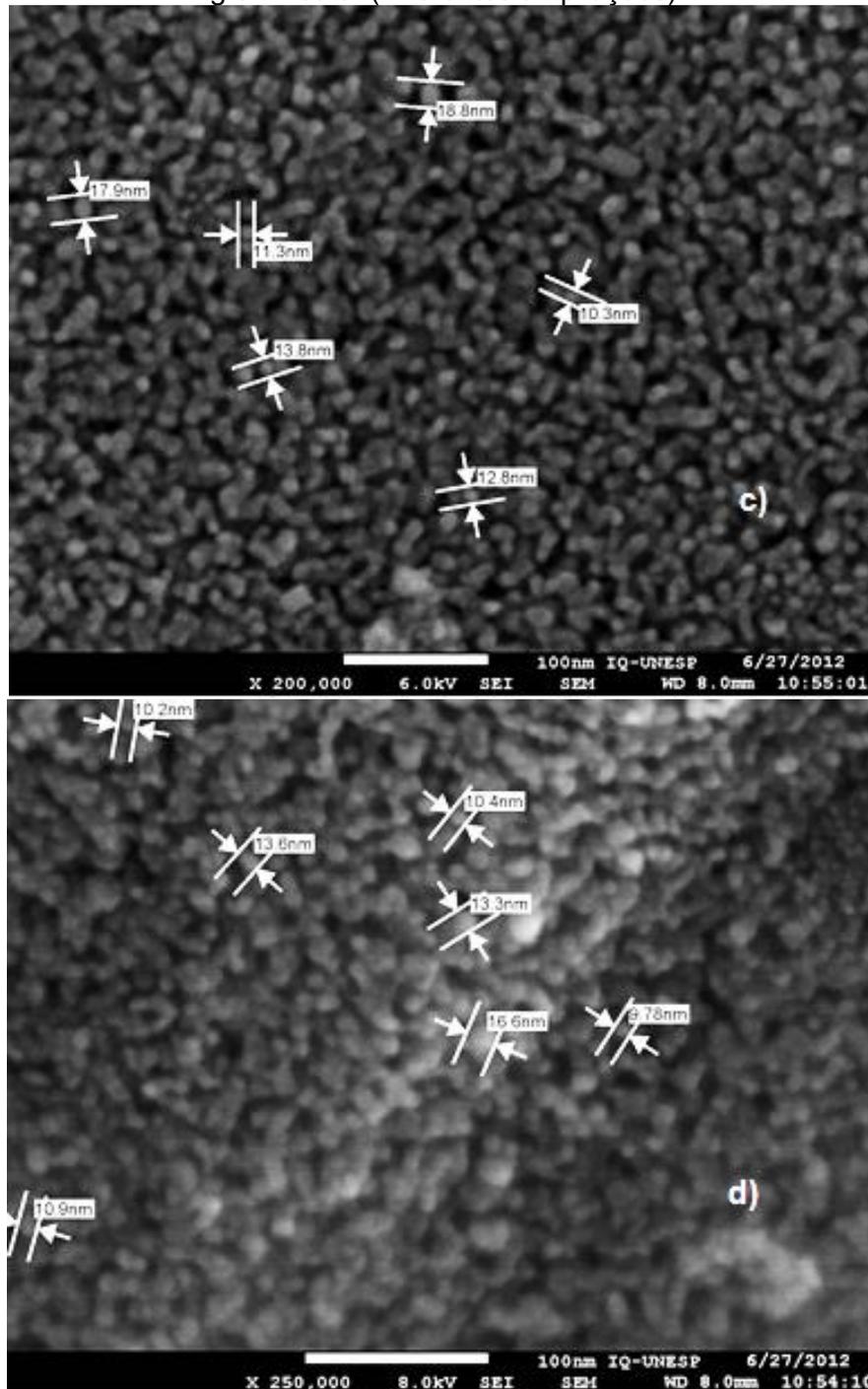
Figura 22 - Análise EDS para o pó de SnO₂ modificado com ZnO e Nb₂O₅ calcinado a 500 °C/2 h e moído por 1h em moinho atritor.



Fonte: o autor.

A partir das imagens de MEV_FEG, Figura 21, observa-se a presença de grandes aglomerados de partículas que não foram desagregados na etapa de moagem e morfologia esférica das partículas nanométricas de tamanhos uniformemente distribuídos, com média de 13 nm de diâmetro. A análise por EDS (Figura 22) foi realizada para identificar os elementos químicos presentes em uma determinada área. A detecção somente de Sn corrobora a ideia de que os íons Zn²⁺ e Nb⁵⁺ presentes na solução sólida foram distribuídos de forma homogênea no preparo inicial da solução. Para separar os aglomerados das partículas menores, indicadas na Figura 23, foi realizada uma etapa de separação por gravimetria.

Figura 23 - MEV_FEG das partículas menores de $\text{SnO}_2\cdot\text{ZnO}\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5$ selecionadas por gravimetria. (Diferentes ampliações)



Fonte: o autor.

Para o fracionamento (aglomerados e nanopartículas) o pó nanoparticulado foi suspenso em álcool etílico formando uma suspensão que foi levada a uma ponta de ultrassom para promover a desaglomeração e em seguida a suspensão foi colocada numa coluna de vidro com 3 cm de diâmetro e 80 cm de comprimento para promover o fracionamento mesmas.

A suspensão colocada na coluna foi deixada em descanso por 20 minutos para decantação dos aglomerados de partículas e ao final deste tempo o volume referente à parte inferior (50% do volume com as partículas maiores) foi escoado. O volume da metade superior contendo as partículas menores e dispersas foi posteriormente utilizada para preparação dos filmes. Pela Figura 23 é possível observar que o fracionamento foi eficiente separando partículas com um tamanho médio na faixa de 10 a 15 nm. Esta etapa é de grande importância para deposição de filmes com bom empacotamento e espessura regular. A etapa de sinterização e densificação depende dessas características obtidas na deposição.

4.2. Preparação dos Filmes

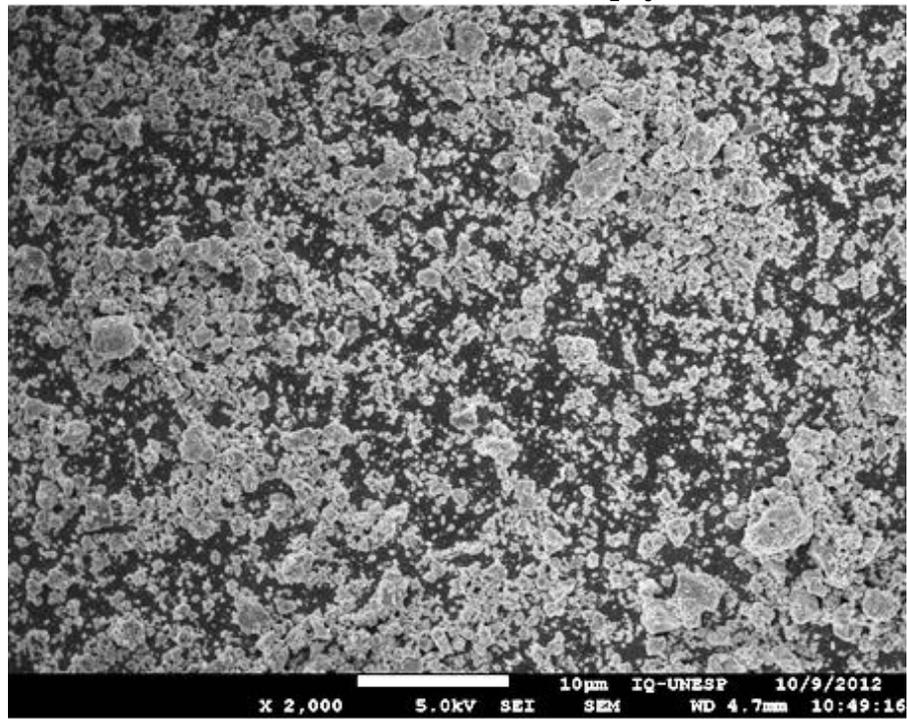
4.2.1. Deposição das Partículas via Eletroforese

Para a deposição dos filmes a partir da suspensão de partículas utilizou-se o processo de eletroforese,⁽⁵⁰⁾ que utiliza um campo elétrico para promover deposição das partículas no substrato, como ilustrado anteriormente na Figura 8.

O sistema utilizado para deposição é formado por um par de eletrodos (pólos positivo e negativo) e uma célula formada por um pequeno recipiente de vidro tampado com teflon onde a suspensão e os eletrodos são colocados. O substrato de Si(100)/TiO₂(10.000 Å)/Ti(200 Å)/Pt(1500 Å) para deposição das partículas foi ajustado no eletrodo negativo e imerso numa alíquota de 20 mL da suspensão etélica contendo 0,014 g das partículas. Para aumentar a carga superficial das partículas e com isso melhorar o deslocamento das partículas até o eletrodo de carga contrária onde ocorre a deposição do filme adicionou-se 0,02 g de iodo sólido à suspensão alcoólica, levada posteriormente ao ultrassom durante 15 minutos para homogeneização. Com a utilização de uma fonte de alta tensão Hipot ET 5000 cc Serta foi aplicada uma tensão de 2 kV durante 10 minutos com indicação de uma corrente de aproximadamente de 2,0 mA. Terminado o tempo de aplicação da tensão o substrato foi retirado da célula e submetido a tratamento térmico a 250 °C por 30 minutos para eliminar o iodo adicionado.

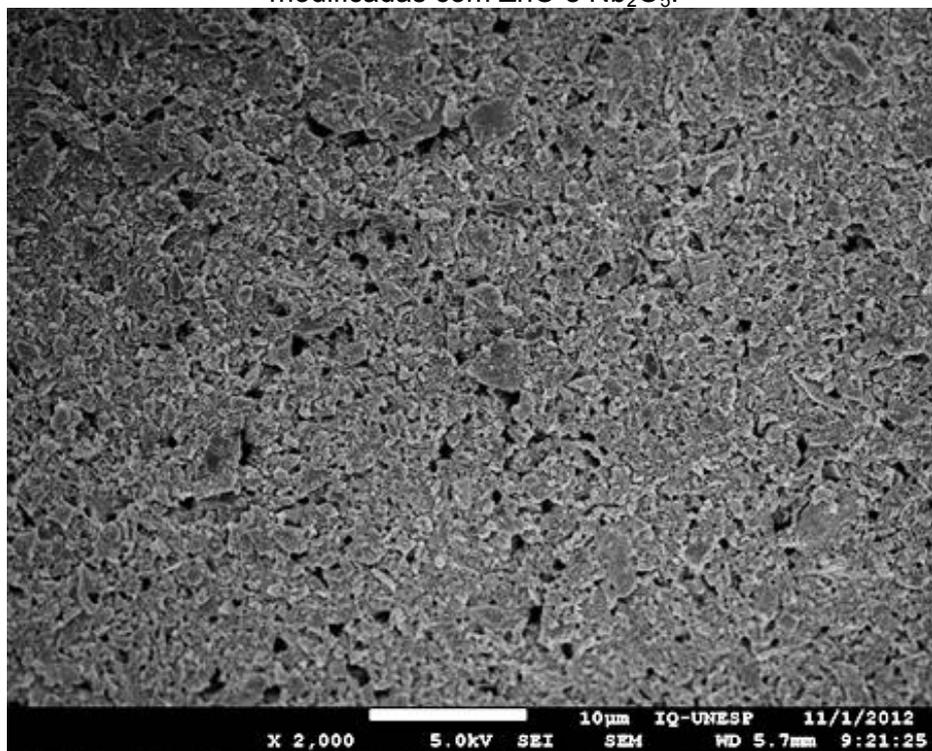
Com objetivo de obter o recobrimento total do substrato formando um filme compacto com espessura homogênea foram feitas deposições de 1 e 2 camadas de partículas. Análises de MEV-FEG realizadas para os filmes obtidos após a deposição de 1 e 2 camadas de partículas são mostradas nas Figuras 24, 25, 26 e 27.

Figura 24 - MEV_FEG do filme com deposição de 1 camada de partículas de SnO₂ modificadas com ZnO e Nb₂O₅.



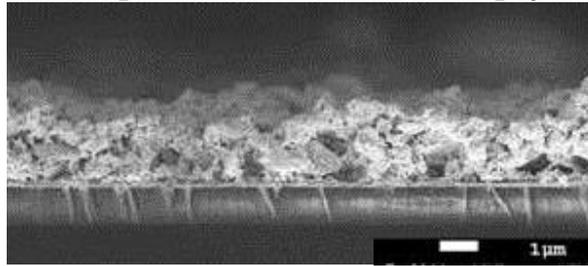
Fonte: o autor.

Figura 25 - MEV_FEG do filme com deposição de 2 camadas de partículas de SnO₂ modificadas com ZnO e Nb₂O₅.



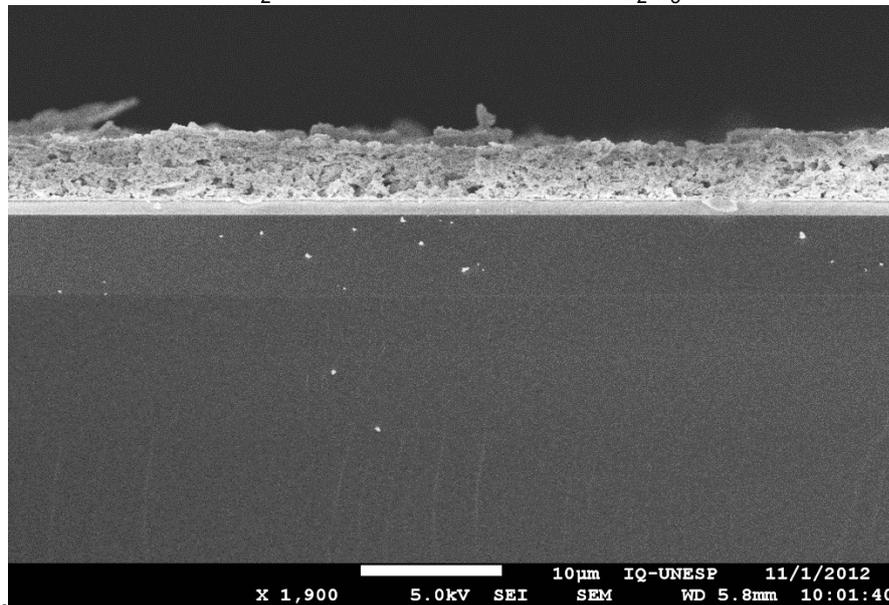
Fonte: o autor.

Figura 26 - MEV_FEG transversal do filme com deposição de 1 camada de partículas de SnO₂ modificadas com ZnO e Nb₂O₅.



Fonte: o autor.

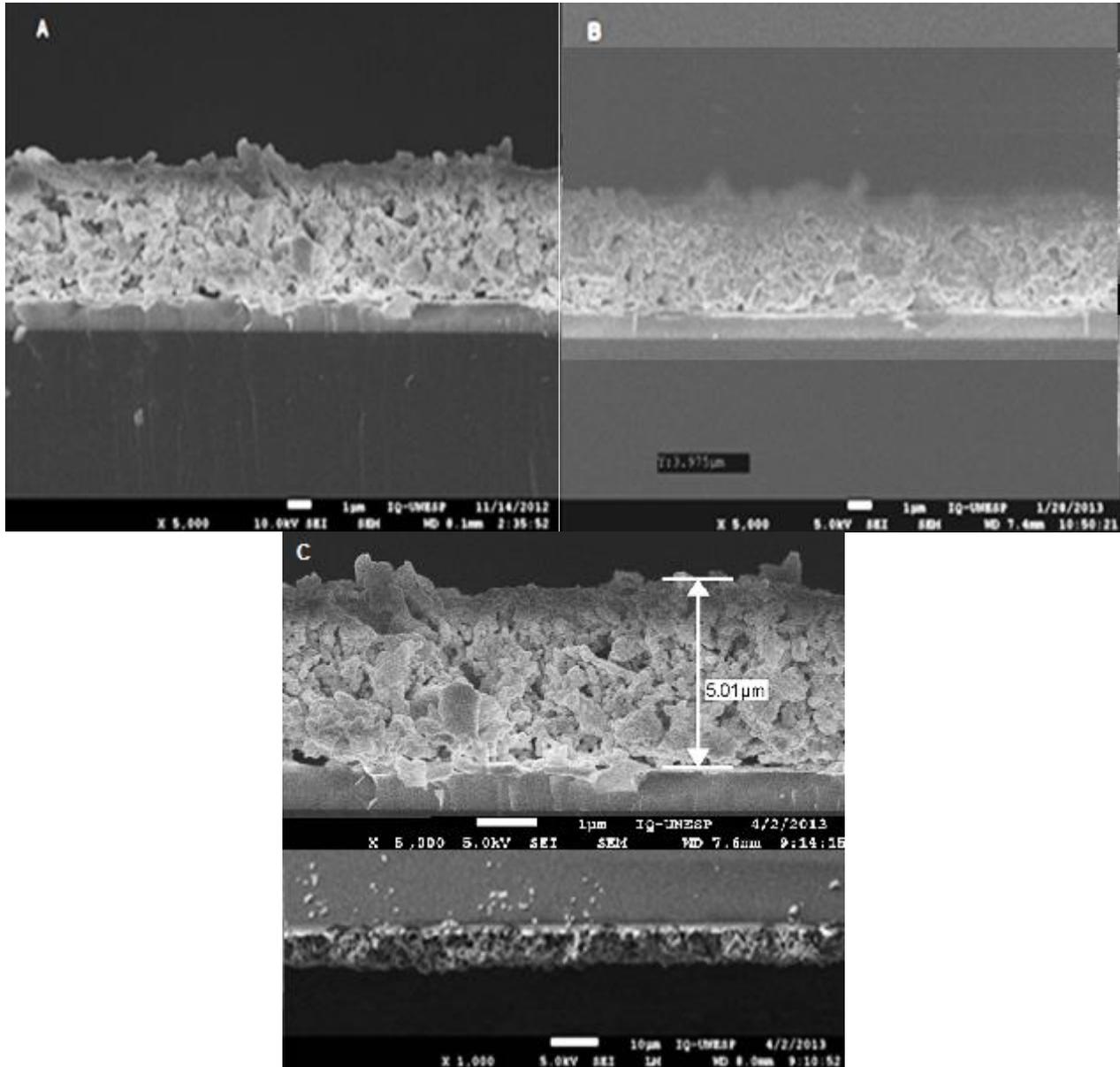
Figura 27 - MEV_FEG transversal dos filmes com deposição de 2 camadas de partículas de SnO₂ modificadas com ZnO e Nb₂O₅.



Fonte: o autor.

Com a aplicação de apenas 1 camada na obtenção do filme por eletroforese (Figura 24 e 26) não foi possível obter o recobrimento total do substrato e também não apresentou regularidade em sua espessura, com variações de 2 a 3 µm. Com a aplicação de uma segunda deposição de partículas (Figuras 25 e 27) percebe-se tanto a melhora no recobrimento do substrato como a regularidade da espessura (aproximadamente 5 µm) do filme em toda a extensão do substrato. Visando a obtenção de filmes de espessura regular a partir do uso de apenas 1 alíquota da suspensão dos pós, ímãs magnetos foram adicionados aos eletrodos para intensificar a taxa de deposição a partir do surgimento de um campo magnético no sistema. A imagem de MEV_FEG da transversal do filme obtido com a utilização desse magneto nos eletrodos é apresentada na Figura 28.

Figura 28 - MEV_FEG transversal dos filmes a) com 2 camadas de partículas depositadas sem utilização do ímã, b) com 1 camada de partículas com utilização de ímãs no eletrodos, c) com 1 camada de partículas com a utilização de 2 ímãs em um dos eletrodos. Todos os filmes sinterizados a 1000 °C/10 min.



Fonte: o autor.

A adaptação do ímã junto aos eletrodos da célula mostrou-se eficiente, no qual foi possível obter um filme mais compacto, apresentando também uma distribuição homogênea em sua espessura e com uma maior deposição de partículas, sendo necessária somente a utilização de 1 camada de partículas para atingir a espessura de 5 µm (espessura também observada no filme obtido com a deposição de 2 camadas de partículas), duplicando a eficiência na obtenção dos filmes deste trabalho.

4.2.2. Sinterização dos Filmes

Para o processo de sinterização dos filmes, foi utilizado forno do tipo microondas de potência 750 W, adaptado pelo próprio grupo de pesquisa. Para a sinterização, o filme foi colocado em um cadinho porta-amostra de alumina com um susceptor térmico de carbeto de silício e isolado termicamente com alumina porosa, como mostrado na Figura 29.

Figura 29 - Forno microondas e dos componentes utilizados para sinterização.



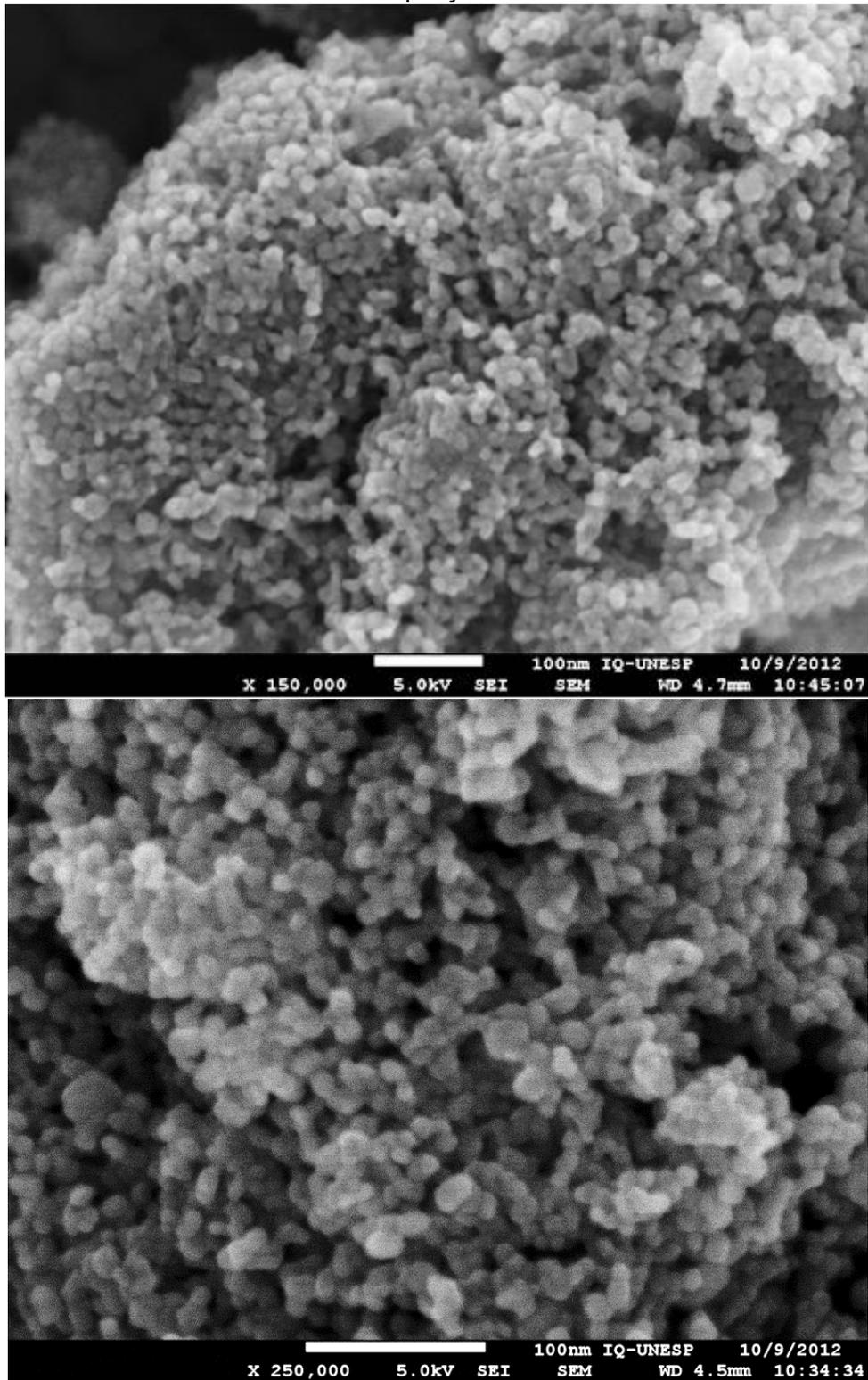
Fonte: grupo de pesquisa.

A utilização do microondas na etapa de sinterização foi escolhida por apresentar vantagens, como o uso de um menor tempo de sinterização e altas taxas de aquecimento, apresentar melhor controle da sinterização minimizando a difusão do metal do eletrodo do substrato para o material durante a sinterização e por potencializar a difusão dos cátions Cr^{3+} através da realização dos movimentos vibracional e rotacional, causados pelas microondas.

Inicialmente foram realizados ensaios para conhecer os melhores parâmetros para promover o recobrimento do substrato, a sinterização e a densificação das partículas do sistema à base de SnO_2 . Os resultados destas análises são apresentados nas Figuras 30, 31 e 32. Para a etapa de sinterização foram investigados os seguintes parâmetros:

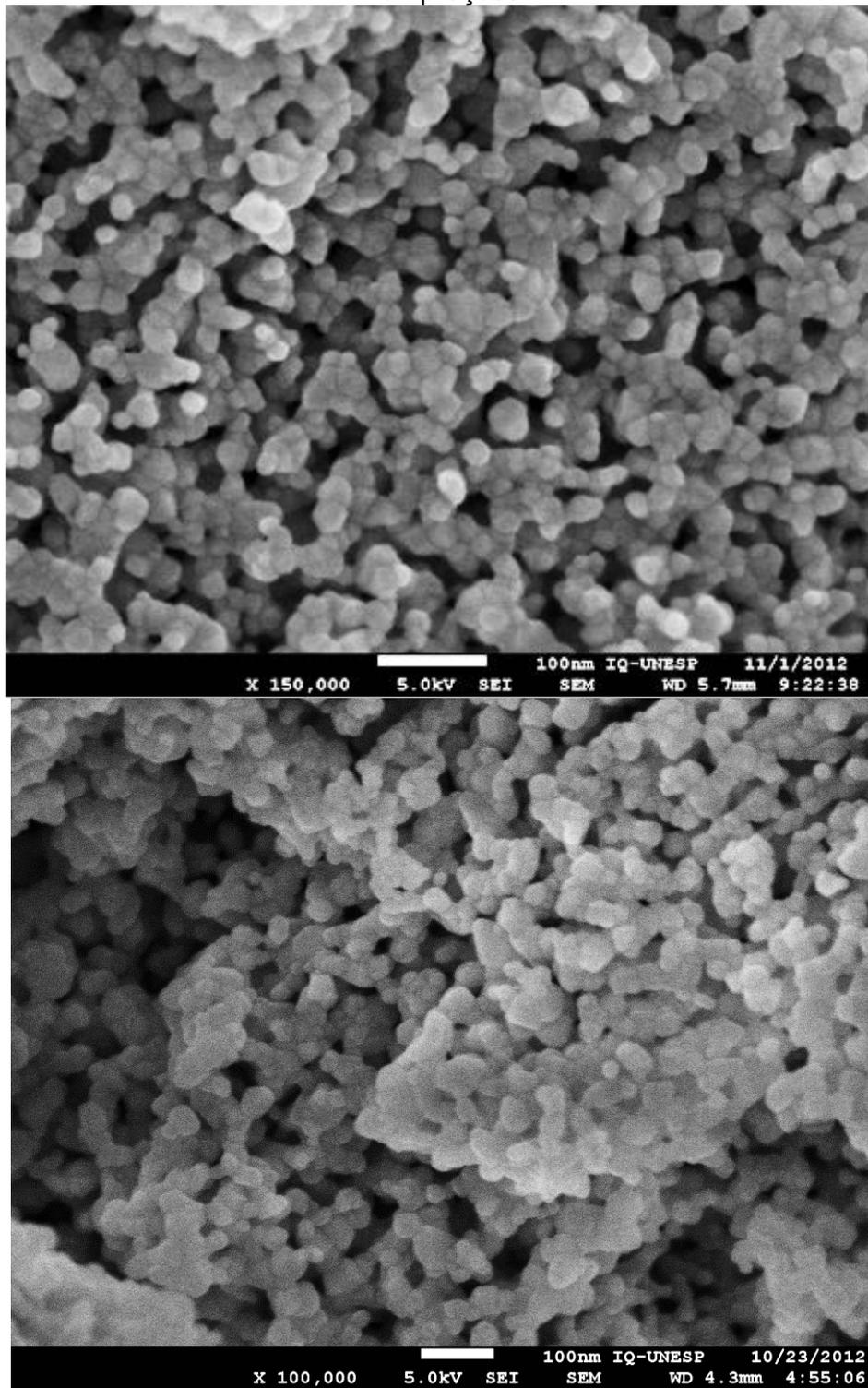
- Temperatura de sinterização: 800 °C, 900 °C e 1000 °C;
- Patamar de sinterização: 10, 30, 40 e 60 minutos.

Figura 30 - MEV_FEG do filme sinterizado a 800 °C/10 min no forno microondas. Diferentes ampliações.



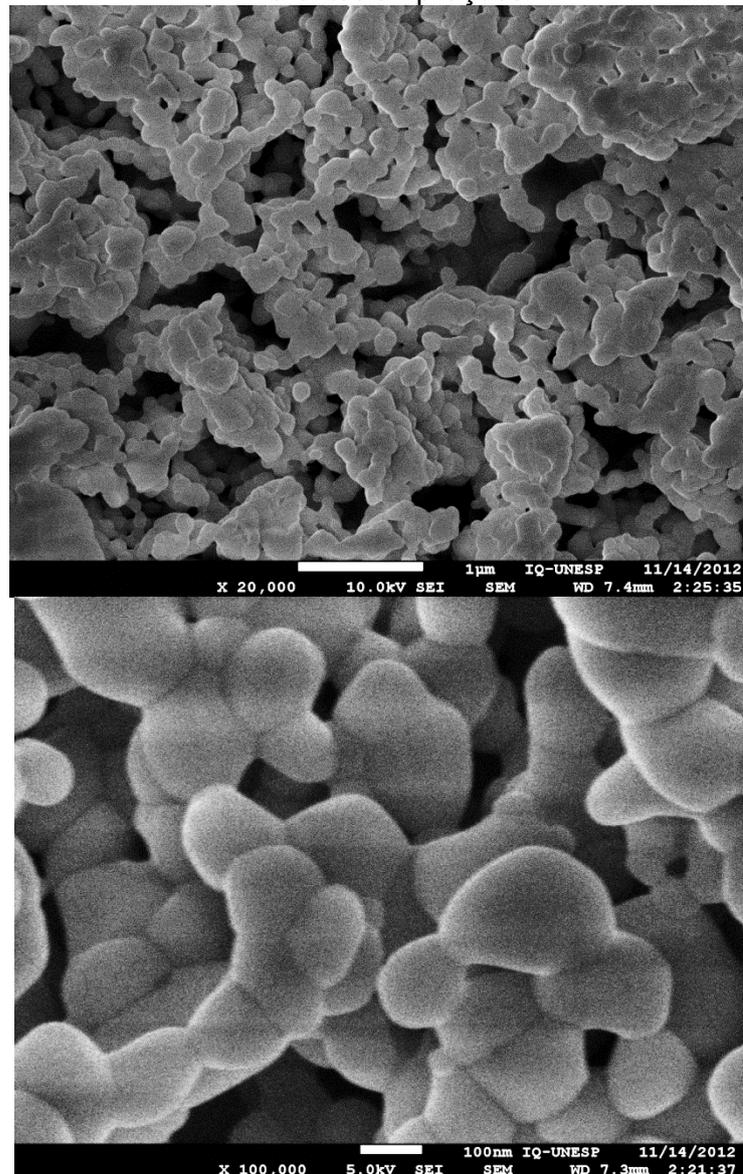
Fonte: o autor.

Figura 31 - MEV_FEG do filme sinterizado a 900 °C/10 min no forno microondas. Diferentes ampliações.



Fonte: o autor.

Figura 32 - MEV_FEG do filme sinterizado a 1000 °C/10 min no forno microondas. Diferentes ampliações.

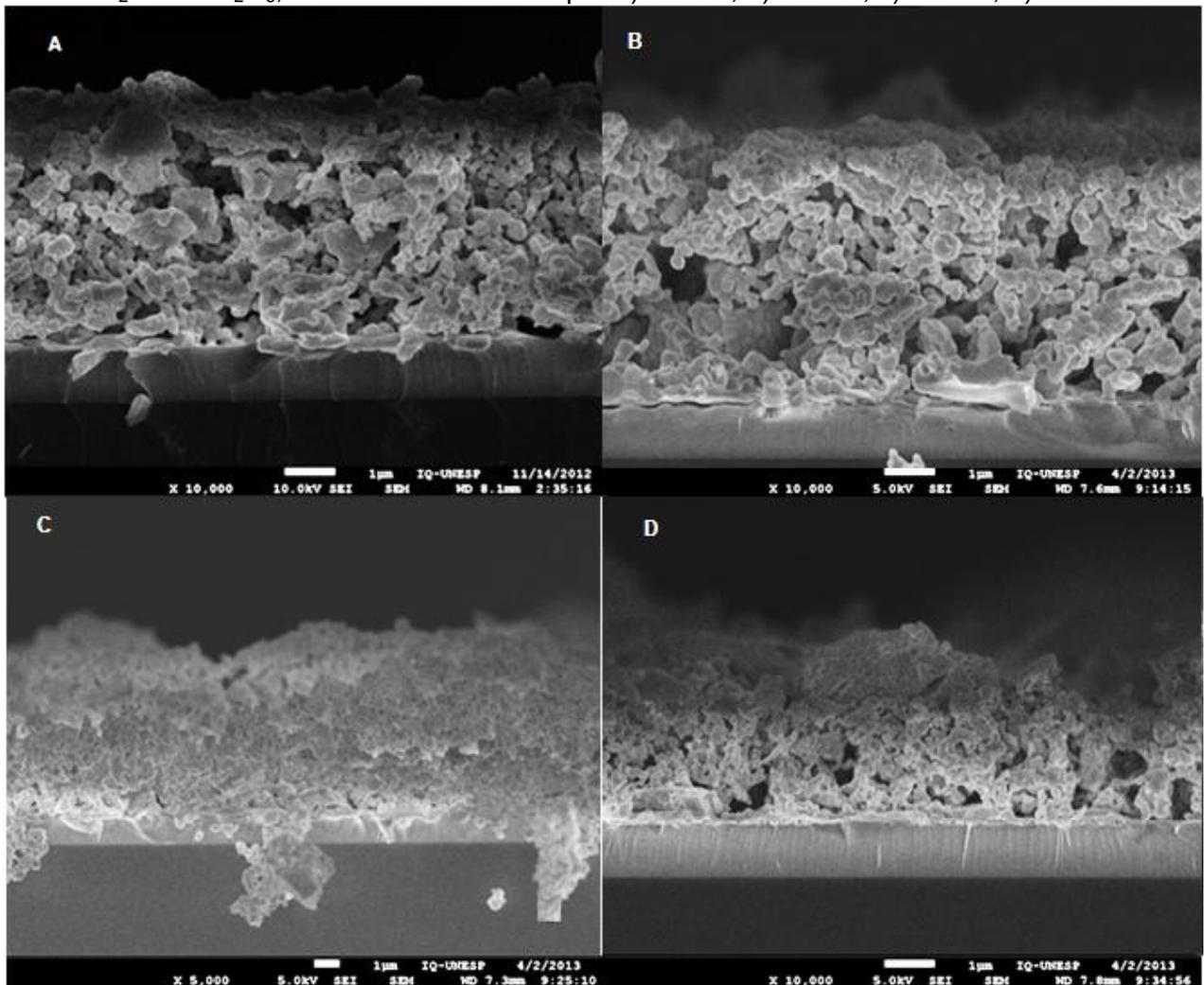


Fonte: o autor.

Pode-se observar através das análises por MEV_FEG dos filmes obtidos que com o aumento da temperatura há uma melhora significativa no processo de sinterização das partículas com a formação dos pescoços e contornos de grão. A deposição da segunda camada de filme mostrou-se eficiente promovendo melhor o recobrimento da superfície do substrato, porém a deposição dessa segunda camada pode ser eliminada a partir da utilização de eletrodos modificados com magnetos. A utilização da temperatura de 800 °C por 10 minutos não se mostrou eficiente para o processo de sinterização, não ocasionando crescimento dos grãos nem a formação dos pescoços entre os grãos. Na Figura 32, na qual se utilizou a maior temperatura,

ocorre a diminuição dos poros devido ao crescimento dos grãos e uma melhor sinterização das partículas, com a formação de contornos de grãos. Com a intenção de melhorar a densificação das partículas, objetivando a diminuição ou mesmo a eliminação dos poros, foram realizados testes em relação ao patamar da temperatura de sinterização utilizado. Para analisar esse parâmetro foram realizadas micrografias da seção transversal dos filmes, representadas na Figura 33.

Figura 33 - MEV_FEG para a secção transversal do filme formado das partículas de $\text{SnO}_2\cdot\text{ZnO}\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5$, sinterizado a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ por a) 10 min, b) 30 min, c) 40 min, d) 60 min.



Fonte: o autor.

A Figura 33 indica que foi possível a obtenção de um filme com espessura homogênea em torno de $5\text{ }\mu\text{m}$ com a utilização de eletrodos modificados com o magneto. Os filmes obtidos nestas condições foram sinterizados visando atribuir resistência mecânica e densificação ao filme para aplicação como varistor. Após sinterização a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ com patamares de 10 e 30 minutos os filmes apresentaram-se ainda porosos, o que não é um bom resultado para aplicação como varistor,

porém, essa característica pode indicar outra aplicação para o filme obtido: sensor de gás. A sinterização por 40 minutos promoveu considerável diminuição dos poros (Figura 33.C), porém após 60 minutos de sinterização a porosidade volta a aparecer. Portanto, a melhor condição para sinterização foi 1000 °C por 40 minutos que resultou na menor presença de poros.

4.2.3. Deposição de Cr³⁺ e Tratamento Térmico

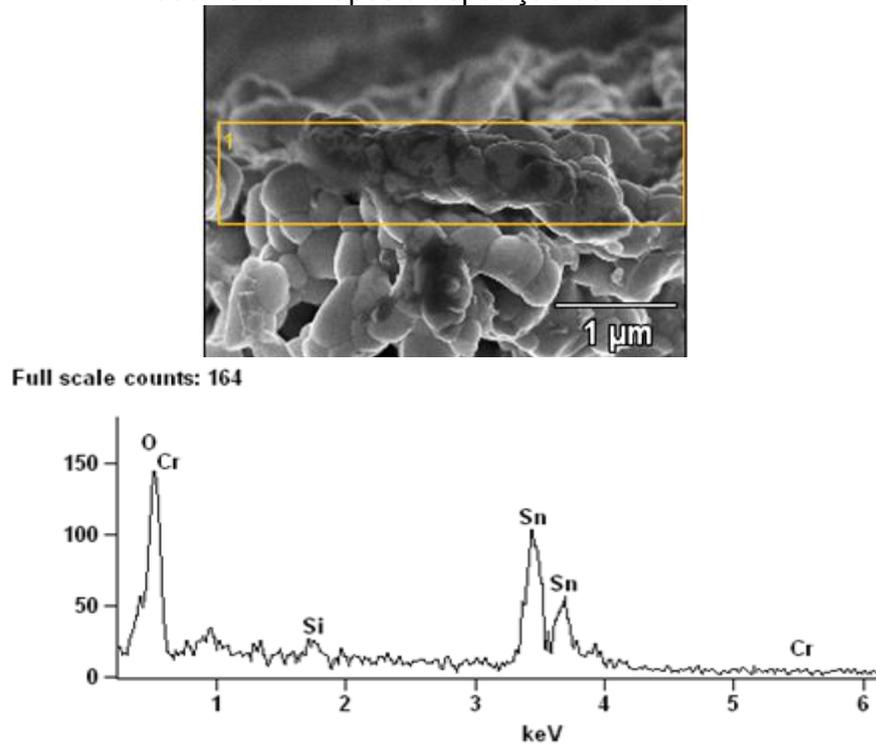
Após a etapa de sinterização o filme foi modificado pela deposição de uma camada de íons Cr³⁺ utilizando também a técnica eletroforese. O filme foi colocado no eletrodo negativo da célula e então submerso em uma solução 0,3 mol/L de solução Cr³⁺. Para a deposição dos cátions fez-se aplicação de uma tensão de 2 kV por 5 minutos, com posterior secagem em estufa. Os filmes sinterizados e com o cromo adicionado superficialmente foram submetidos a tratamento térmico a 900 e 1000 °C, em forno micro-ondas (Figura 29) para promover a difusão dos cátions Cr³⁺ nos contornos de grão. Na Tabela 1 estão especificados as condições de sinterização e tratamento térmico em forno microondas para os filmes obtidos.

Tabela 1 - Especificação das amostras finais para análise elétrica.

Amostra	Condição Final
Filme 0	<ul style="list-style-type: none"> • Filme sinterizado a 1000 °C/40 min; • Sem deposição de Cr³⁺.
Filme 1	<ul style="list-style-type: none"> • Filme sinterizado a 1000 °C/40 min; • Deposição de Cr³⁺ seguido por tratamento termico de 900 °C/5 min.
Filme 2	<ul style="list-style-type: none"> • Filme sinterizado a 1000 °C/40 min; • Deposição de Cr³⁺ seguido por tratamento termico de 900 °C/10 min.
Filme 3	<ul style="list-style-type: none"> • Filme sinterizado a 1000 °C/40 min; • Deposição de Cr³⁺ seguido por tratamento termico de 900 °C/15 min.
Filme 4	<ul style="list-style-type: none"> • Filme sinterizado a 1000 °C/40 min; • Deposição de Cr³⁺ seguido por tratamento termico de 1000 °C/5 min.
Filme 5	<ul style="list-style-type: none"> • Filme sinterizado a 1000 °C/40 min; • Deposição de Cr³⁺ seguido por tratamento termico de 1000 °C/10 min.
Filme 6	<ul style="list-style-type: none"> • Filme sinterizado a 1000 °C/40 min; • Deposição de Cr³⁺ seguido por tratamento termico de 1000 °C/15 min.

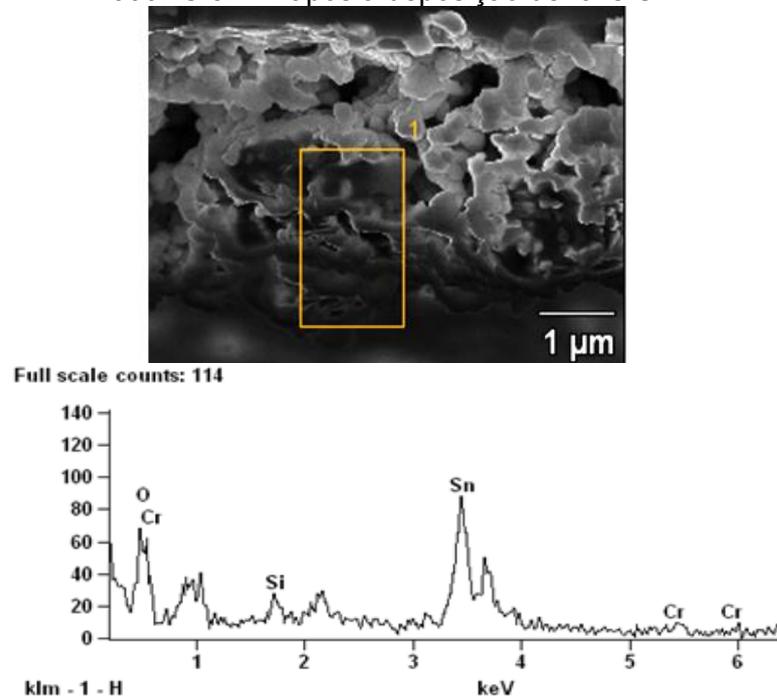
Para acompanhar a difusão ao longo da espessura do filme foram utilizadas as técnicas de microscopia MEV_FEG e EDS, Figuras 34 e 35. A análise por EDS permite inferir que a utilização de uma maior temperatura de tratamento térmico provoca uma maior difusão dos íons Cr³⁺.

Figura 34 - Análise de EDS para o corte transversal do filme tratado termicamente a 900 °C/5 min após a deposição de íons Cr³⁺.



Fonte: o autor.

Figura 35 - Análise de EDS para o corte transversal do filme tratado termicamente a 1000 °C/5 min após a deposição de íons Cr³⁺.



Fonte: o autor.

Os filmes modificados por íons cromo e tratados termicamente a 900 °C ou 1000 °C por 5, 10 e 15 minutos foram analisados quanto as suas propriedades elétricas para estabelecer a influência dos íons cromo sobre as mesmas.

4.3. Caracterização Elétrica dos Filmes

Foram feitas deposições de contatos elétricos na superfície dos filmes para a realização das caracterizações elétricas do material. Para tal, fez-se uso de uma máscara para que formassem pequenos eletrodos circulares separados uns dos outros, como ilustrado na Figura 15. Os eletrodos de platina foram depositados por RF Sputtering acoplado a uma fonte Sorensen DCS 600-1.7.

4.3.1. Medidas de tensão vs corrente

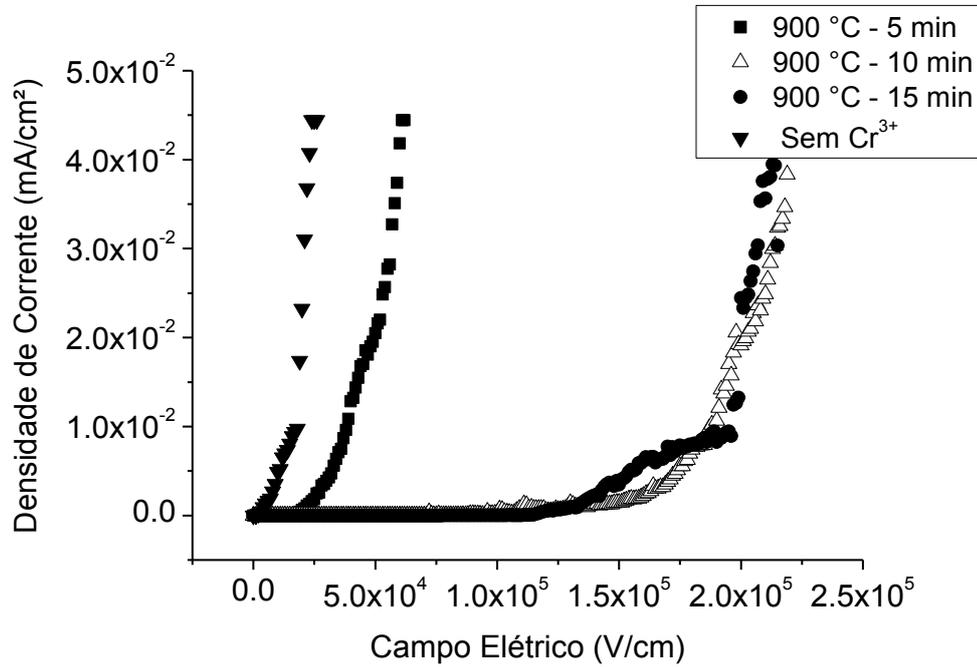
Para a caracterização elétrica tensão x corrente foi utilizada fonte de tensão Keithley 2410-C, acoplada a um computador. Os dados obtidos de corrente vs tensão (I vs V) foram utilizados para plotar o gráficos de densidade de corrente vs campo elétrico (J vs E).

Para calcular o coeficiente de não-linearidade α a partir dos gráficos obtidos foi utilizada a equação 9, que permite o cálculo do valor de α através dos dados de campo elétrico (E) e densidade de corrente (J), obtidos a partir das medidas da corrente elétrica (I), gerada quando a amostra é submetida a uma diferença de potencial (V). Para o cálculo de α utiliza-se o intervalo de 1 mA/cm² a 10 mA/cm² da densidade de corrente, ou seja, $J_1 = 1$ e $J_2 = 10$.

As Figuras 36 e 37 ilustram as curvas das medidas elétricas de densidade de corrente vs campo elétrico obtidas para os filmes sinterizados e com Cr³⁺ depositados na superfícies tratados termicamente. Na Figura 36 foi inserida a curva E vs J para o filme de partículas sem a deposição de Cr³⁺ na superfície; os resultados deste filme foram usados como referência.

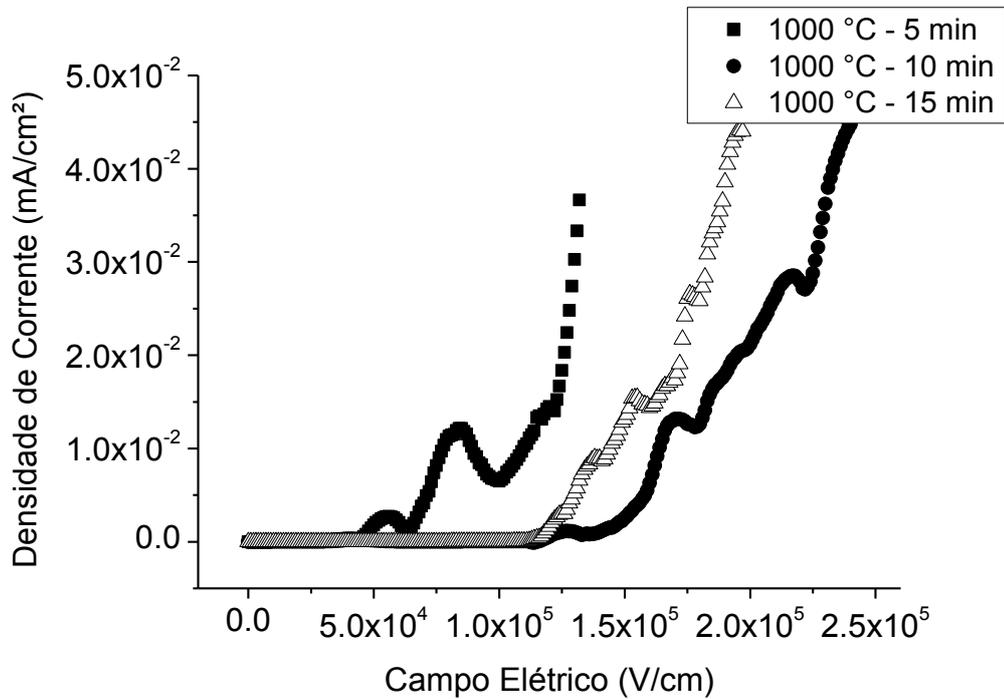
Os gráficos apresentados são referentes à coleta de dados analisados em 1 eletrodo superior de Pt. Os dados coletados a partir das análises I vs V realizadas nos outros eletrodos que foram depositados nos filmes apresentaram comportamentos similares.

Figura 36 - Gráficos de densidade de corrente vs campo elétrico para o filme sem deposição de Cr^{3+} e para os filmes tratados termicamente a $900\text{ }^\circ\text{C}$ por diferentes tempos após a deposição de Cr^{3+} . Filmes sinterizados a $1000\text{ }^\circ\text{C}/40$ minutos.



Fonte: o autor.

Figura 37 - Gráficos de densidade de corrente vs campo elétrico para os filmes tratados termicamente a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ por diferentes tempos após a deposição de Cr^{3+} . Filmes sinterizados a $1000\text{ }^\circ\text{C}/40$ minutos.



Fonte: o autor.

Para estes filmes foram calculados dos valores do coeficiente de não-linearidade (α), do campo elétrico (E_R) e voltagem (V_R) de ruptura e da corrente de fuga (I_F), que estão apresentados nas Tabelas 1 e 2. O campo elétrico de ruptura representa o valor do campo no momento em que o varistor passa a apresentar condutividade elétrica, e o seu valor é determinado como sendo o valor do campo aplicada correspondente à densidade de corrente igual a 1mA/cm^2 . A corrente de fuga foi determinada como o valor da corrente no ponto onde a tensão atinge 70% da tensão de ruptura obtida da amostra. Quanto menor o seu valor, melhor o varistor, pois representa a quantidade de corrente que passa pelo material antes de atingir a tensão de ruptura.

Tabela 2 - Valores calculados para o coeficiente de não-linearidade (α), campo elétrico de ruptura (E_R), voltagem de ruptura (V_R) e corrente de fuga (I_F) para filmes com 1 camada de partículas depositadas obtidos com a utilização de ímãs nos eletrodos, sinterizados a $1000\text{ }^\circ\text{C}/40\text{ min}$, sem a deposição de Cr^{3+} e tratados termicamente a $900\text{ }^\circ\text{C}$ para promover a difusão dos cátions de Cr^{3+} .

Amostra	Tempo de Tratamento Térmico (min.)	α	E_R (kV/cm)	V_R (Volts)	I_F (A)
Filme 0	-----	1,7	5	2,5	$6,8 \cdot 10^{-4}$
Filme 1	5	4,2	22	11,0	$5,4 \cdot 10^{-4}$
Filme 2	10	5,8	134	67,0	$6,7 \cdot 10^{-4}$
Filme 3	15	7,2	129	64,5	$2,8 \cdot 10^{-4}$

Fonte: o autor.

Tabela 3 - Valores calculados para o coeficiente de não-linearidade (α), campo elétrico de ruptura (E_R), voltagem de ruptura (V_R) e corrente de fuga (I_F) para filmes com 1 camada de partículas depositadas obtidos com a utilização de ímãs nos eletrodos, sinterizados a $1000\text{ }^\circ\text{C}/40\text{ min}$ e tratados termicamente a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ para promover a difusão dos cátions de Cr^{3+} .

Amostra	Tempo de Tratamento Térmico (min.)	α	E_R (kV/cm)	V_R (Volts)	I_F (A)
Filme 4	5	9,6	48	24,0	$4,6 \cdot 10^{-4}$
Filme 5	10	10,3	125	62,5	$4,4 \cdot 10^{-5}$
Filme 6	15	11,4	119	59,5	$4,8 \cdot 10^{-6}$

Fonte: o autor.

Podemos observar, pela análise das curvas J vs E das Figuras 36 e 37 e dos dados apresentados nas Tabelas 1 e 2, que a adição e a promoção da difusão de íons Cr^{3+} nos contornos de grão com o aumento do tempo e da temperatura altera

significativamente as propriedades elétricas, provocando um aumento nos valores de α , E_R e V_R e uma diminuição dos valores de I_F .

Percebe-se que com o aumento do tempo de tratamento térmico o valor de α aumenta, sendo este aumento mais significativo quando a temperatura e o tempo de tratamento térmico aumentam.

Já os valores de tensão de ruptura não apresentaram uma correlação bem definida, percebendo um aumento do valor de E_R com o aumento do tempo do patamar utilizado. Os filmes tratados a 10 e 15 minutos (tanto a 900 °C quanto a 1000 °C) apresentaram valores de α considerados bons (com os Filmes 5 e 6 obtendo valores maiores de α , indicando maior difusão dos cátions Cr^{3+}). Também é possível observar que houve diminuição da corrente de fuga quando há aumento da temperatura e do tempo de tratamento térmico, característica desejada na preparação de varistores, já que este representa um maior aprisionamento de corrente no grão.

Os Filmes 5 e 6, com bons valores de α , apresentaram os valores da tensão de ruptura elevados. Com o intuito de verificar a reprodutibilidade das características varistores, foram obtidos novos filmes que foram sinterizados e tratados termicamente nas mesmas condições. Resultados apresentados na Tabela 3:

Tabela 4 - Valores calculados para coeficiente de não-linearidade (α), campo elétrico de ruptura (E_R), voltagem de ruptura (V_R) e corrente de fuga (I_F) para filmes com 1 camada de partículas depositadas obtidos com a utilização de ímãs nos eletrodos, sinterizados a 1000 °C/40 min, tratados a 1000 °C por 10 e 15 minutos para promover difusão dos cátions de Cr^{3+} .

Amostra	Deposição Cr^{3+} e Tratamento Térmico	α	E_R (kV/cm)	V_R (Volts)	I_F (A)
Filme 5.1	1000 °C/10 min	10,5	141	70,4	$6,2 \cdot 10^{-6}$
Filme 5.2	1000 °C/10 min	10,8	157	78,5	$1,6 \cdot 10^{-6}$
Filme 6.1	1000 °C/15 min	13,8	151	75,5	$8,5 \cdot 10^{-6}$
Filme 6.2	1000 °C/15 min	11,5	120	60,4	$2,8 \cdot 10^{-6}$

Fonte: o autor.

Os resultados da Tabela 3 referentes a análise de tensão vs corrente para os Filmes 5.1, 5.2, 6.1 e 6.2, indicam que o processo de obtenção de filmes com características varistores pelo método de deposição de partículas por eletroforese e difusão de cátions de Cr^{3+} na região dos contornos de grão gera amostras com

reprodutibilidade nas características elétricas. Os novos filmes obtidos para cada um dos tratamentos de 1000 °C (10 e 15 minutos) apresentaram concordância com os resultados anteriormente demonstrados na Tabela 1, valores considerados bons para o coeficiente α e para a corrente de fuga e valores elevados para a tensão de ruptura.

4.3.2. Medidas de tensão vs corrente em função da temperatura

Para avaliar a condutividade na região dos contornos de grãos os filmes foram submetidos a medidas de tensão vs corrente em função da temperatura em atmosfera ambiente. Para tal análise as amostras foram colocadas dentro de um forno produzido pela Microtube, com um controlador de temperatura da marca Flyever, modelo FE50RP, representada na Figura 38. As medidas foram realizadas em temperatura ambiente e na faixa de 50 a 300 °C, fazendo a medida da condutividade elétrica em intervalos de 50 °C, com estabilização da temperatura de 20 minutos.

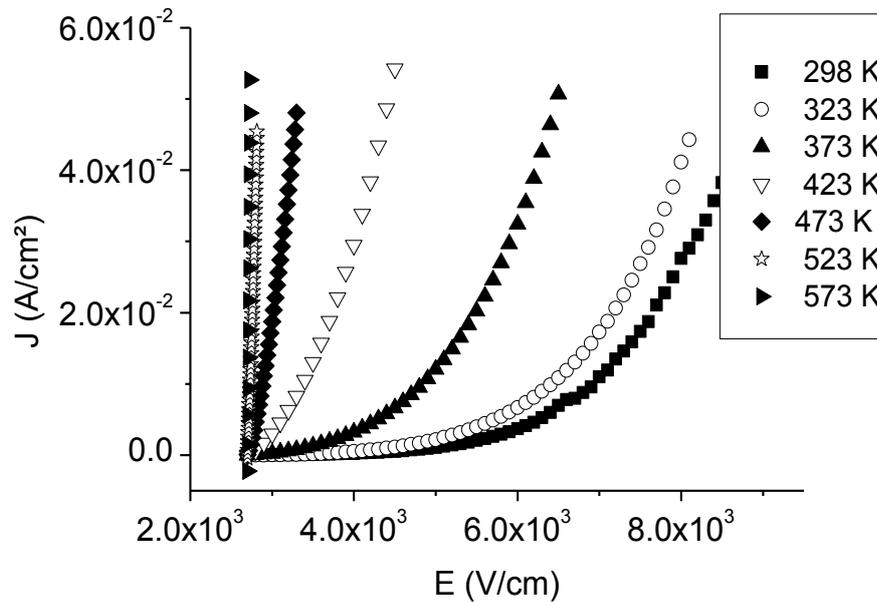
Figura 38 - Forno produzido pela Microtube, com controlador de temperatura da marca Flyever, modelo FE50RP.



Fonte: o autor.

A Figura 39 representa os dados obtidos de J vs E em função da temperatura para o Filme 0 (sem cromo), demonstrando a influência da temperatura na condutividade elétrica. Os demais filmes apresentaram curvas J vs E de comportamento semelhante, demonstrando aumento da condução eletrônica com o aumento da temperatura no ambiente de análise.

Figura 39 - Curvas J vs E em diferentes temperaturas para o Filme 0 (sem íons cromo).



Fonte: o autor.

A condução elétrica influenciada pela temperatura (condução termiônica) para compostos cerâmicos à base de SnO_2 foi determinada como um modelo de condução do tipo Schottky,⁽⁷⁾ no qual a condução ocorre pela barreira de potencial formada na região do contorno de grão. A equação 14 descreve o comportamento da condução termiônica.

$$J_s = A^* \cdot T^2 \cdot \exp[-(\phi_b - \beta E^{1/2})/kT] \quad (14)$$

sendo A^* a constante de Richardson, ϕ_b a altura da barreira de potencial, E representando o campo elétrico, T a temperatura no ambiente em Kelvin e β uma constante relacionada com a largura da barreira de potencial de acordo com a equação:

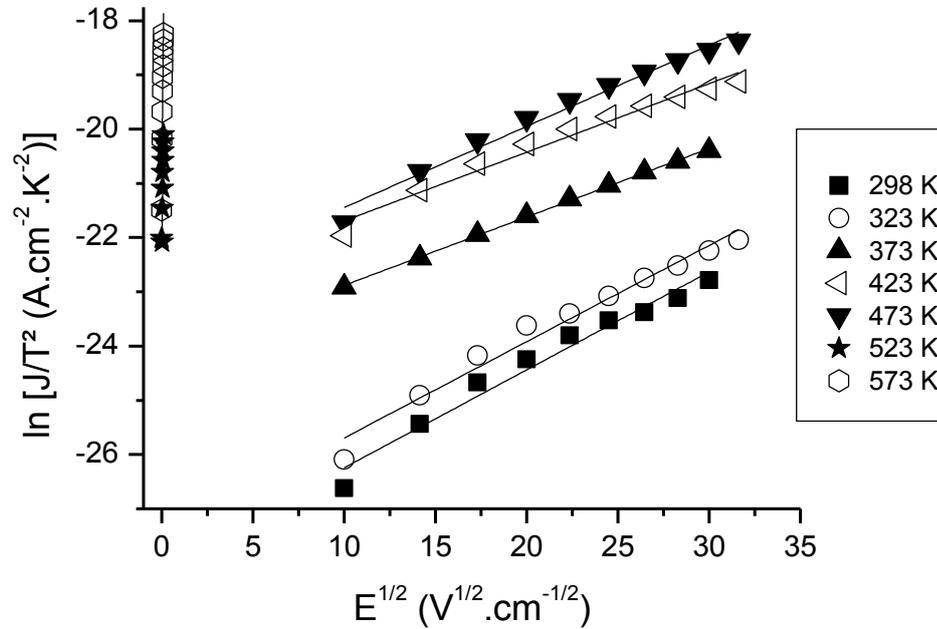
$$\beta = (n\omega)^{1/2} \quad (15)$$

sendo n o número de grãos por unidade de comprimento e ω a largura da barreira.

A partir dos dados coletados de tensão vs corrente em função da temperatura, foram plotadas curvas de $\ln(J/T^2)$ vs $E^{1/2}$ (apresentadas na Figura 40), realizando a extrapolação para valores de $E = 0$, para obtenção dos valores de $\ln(J_0/T^2)$ a partir da interseção das curvas com o eixo. Com os valores de $\ln(J_0/T^2)$ foram construídos gráficos em função de $1/T$, demonstrado na Figura 41, e assim foi possível calcular a altura (ϕ_b) relativa à barreira de potencial formada na região do contorno de grão. A partir dos dados da inclinação das curvas dos gráficos de

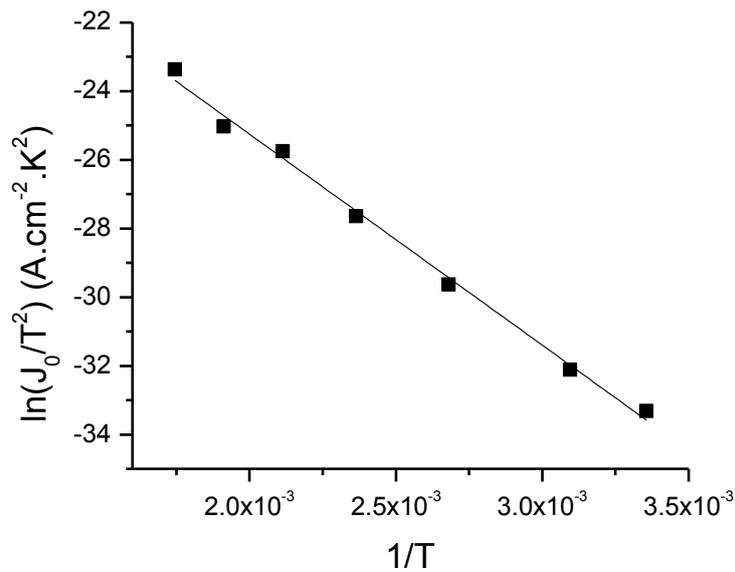
$\ln(J/T^2)$ vs $E^{1/2}$ nas diversas temperaturas utilizadas foi possível a determinação do valor do parâmetro β (que está relacionado com a largura da barreira).

Figura 40 - Curvas características de $\ln(J/T^2)$ vs $E^{1/2}$ para o Filme 0 medidas em diferentes temperaturas.



Fonte: o autor.

Figura 41 - Fit Linear dos pontos $\ln(J_0/T^2)$ obtidos através extrapolação para $E = 0$ das curvas da Figura 40 nas diferentes temperaturas.



Fonte: o autor.

As curvas $\ln(J/T^2)$ vs $E^{1/2}$ para os demais filmes apresentaram comportamento semelhante ao demonstrado na Figura 40. Sendo assim, parâmetros como a altura e a largura da barreira de potencial foram determinados e estão apresentados nas Tabelas 4 e 5. A energia de ativação do processo de condução eletrônica, que é correspondente à altura (ϕ_b) da barreira de potencial foi determinada a partir do coeficiente angular das retas obtidas para as curvas $\ln(J_0/T^2)$ vs T^{-1} . Pelas curvas de $\ln(J/T^2)$ vs $E^{1/2}$ a 298 K foram determinados o valor do parâmetro β , a partir dos coeficientes angulares da regressão linear. A largura (ω) da barreira de potencial foi calculada através da aproximação proposta por Pianaro *et al.*:⁽⁷⁾

$$\beta = (d/\omega)^{1/2} \quad (16)$$

sendo d representando o tamanho médio do grão.

Tabela 5 - Valores de altura (ϕ_b), relação de largura ($\omega/\omega_{(máx)}$) para a barreira de potencial do tipo Schottky para os filmes, sinterizados a 1000 °C/40 min, sem deposição de Cr^{3+} e aqueles tratados termicamente a 900 °C após deposição de Cr^{3+} .

Amostra	Tempo de Tratamento Térmico (min.)	ϕ_b (eV)	$\omega/\omega_{(máx)}$
Filme 0	-----	0,34	0,97
Filme 1	5	0,51	1,00
Filme 2	10	0,56	0,38
Filme 3	15	0,64	0,24

Fonte: o autor.

Tabela 6 - Valores de altura (ϕ_b), relação de largura ($\omega/\omega_{(máx)}$) para a barreira de potencial do tipo Schottky para os filmes sinterizados a 1000 °C/40 min e tratados termicamente a 1000 °C após deposição de Cr^{3+} .

Amostra	Tempo de Tratamento Térmico (min.)	ϕ_b (eV)	$\omega/\omega_{(máx)}$
Filme 4	5	0,47	0,67
Filme 5	10	0,56	0,57
Filme 6	15	0,61	0,21

Fonte: o autor.

Observou-se que a adição de íons Cr^{3+} aos filmes aumentou os valores da altura da barreira de potencial e este se mostrou influenciado pelo aumento do tempo e da temperatura e estão de acordo com os valores obtidos para a diminuição da corrente de fuga apresentados nas Tabelas 1 e 2, visto que um maior valor da altura da barreira de potencial presente no contorno de grão acarreta maior dificuldade na passagem de elétrons.

Acompanhado do aumento de ϕ_b a diminuição da relação $\omega/\omega_{(m\acute{a}x)}$ indica que a largura da barreira de potencial sofre diminuição nos seus valores, sugerindo que a adição de Cr^{3+} provoca um afunilamento da barreira de potencial com o aumento da densidade de estados aprisionados na região do contorno de grão.

Os Filmes 5.1, 5.2, 6.1 e 6.2, utilizados para verificar a reprodutibilidade das demais características elétricas dos filmes que apresentaram os melhores valores de α , também foram caracterizados eletricamente em função da temperatura e apresentaram resultados semelhantes aos Filmes 5 e 6. Os valores obtidos para a altura e largura da barreira de potencial são mostrados na Tabela 6.

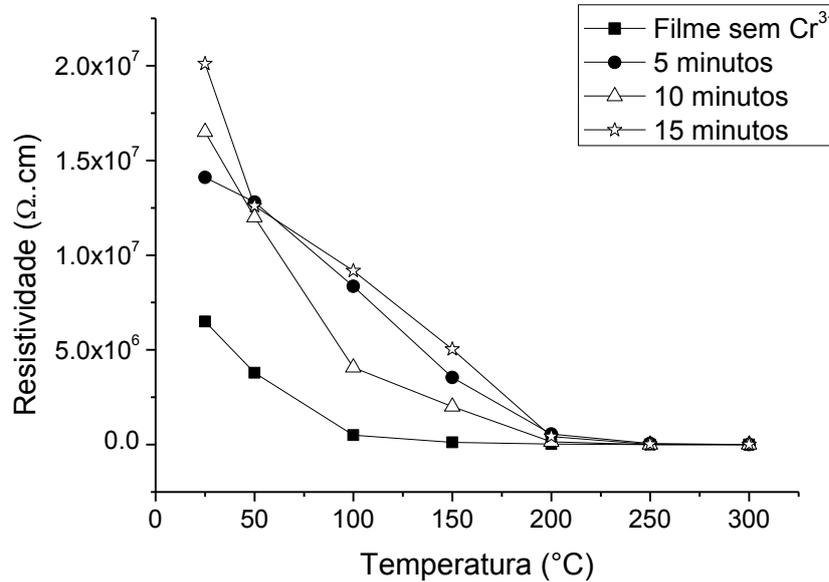
Tabela 7 - Verificação da reprodutibilidade nos valores de altura (ϕ_b), relação de largura ($\omega/\omega_{(m\acute{a}x)}$) para a barreira de potencial do tipo Schottky.

Amostra	Deposição Cr^{3+} e Tratamento Térmico	ϕ_b (eV)	$\omega/\omega_{(m\acute{a}x)}$
Filme 5.1	1000 °C/10 min	0,58	0,54
Filme 5.2	1000 °C/15 min	0,60	0,59
Filme 6.1	1000 °C/10 min	0,68	0,29
Filme 6.2	1000 °C/15 min	0,60	0,24

Fonte: o autor.

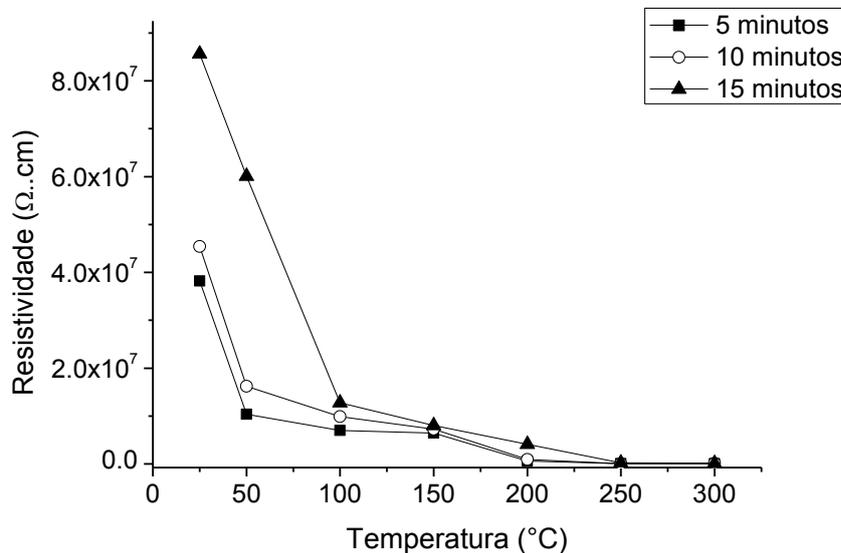
Para avaliar a resistividade eletrônica (ρ) apresentada no contorno de grão das amostras, é necessária uma análise da região linear de baixa corrente (0 mA/cm² a 1 mA/cm²) dos gráficos I vs V das amostras submetidas à caracterização em função da temperatura, como demonstrado na Figura 16. A resistividade do material foi determinada através do coeficiente angular da reta obtida por regressão linear na região ôhmica e apresentados nas Figuras 42 e 43.

Figura 42 - Medidas de resistividade (ρ) dos filmes de SnO₂ modificados com ZnO e Nb₂O₅ em função das temperaturas de análise. Filmes sinterizados a 1000 °C/40 min, sem Cr³⁺ e tratados termicamente a 900 °C por diferentes tempos após a deposição de Cr³⁺.



Fonte: o autor.

Figura 43 - Medidas de resistividade (ρ) dos filmes de SnO₂ modificados com ZnO e Nb₂O₅ em função das temperaturas de análise. Filmes sinterizados a 1000 °C/40 min, e tratados termicamente a 1000 °C por diferentes tempos após a deposição de Cr³⁺.

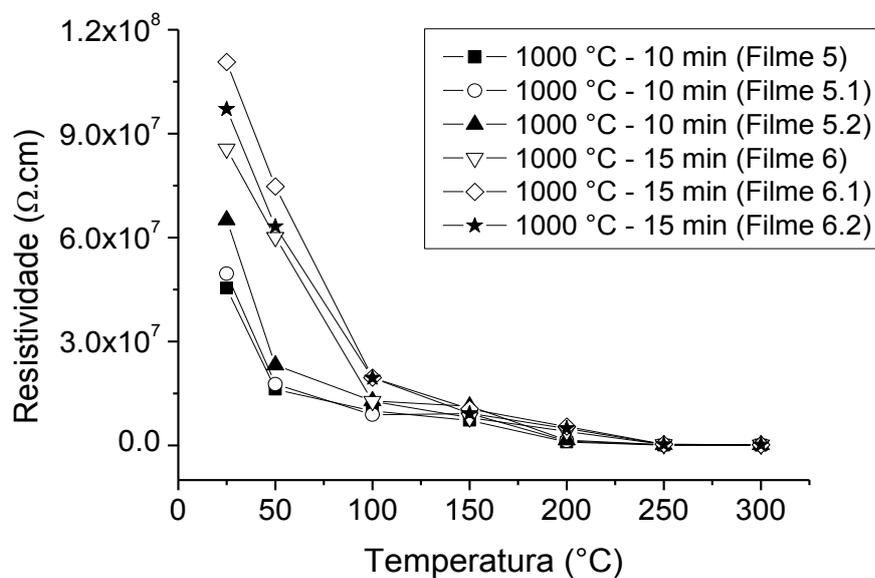


Fonte: o autor.

As curvas das Figuras 42 e 43 evidenciam uma diminuição da resistividade com variação significativa entre 25 °C e 100 °C. Os filmes tratados em maior temperatura e tempos mais longos apresentaram maior resistividade. A partir de 150 °C os valores são similares para todas as amostras (menores que $1.10^7 \Omega \cdot \text{cm}$).

Com os dados até aqui apresentados, observa-se uma relação da resistividade com os valores apresentados na Tabela 1, na qual os filmes com valores maiores de α também apresentaram maiores valores de ρ , em temperatura ambiente. Os filmes obtidos para verificação da reprodutibilidade das características elétricas dos Filmes 5 e 6 apresentaram similaridade nos valores de ρ , indicados na Figura 44.

Figura 44 - Verificação da reprodutibilidade nas medidas de resistividade (ρ) em função da temperatura para os filmes tratados a 1000 °C por 10 e 15 minutos. Filmes sinterizados a 1000 °C/40 min, e tratados em diferentes condições após a deposição de Cr^{3+} .

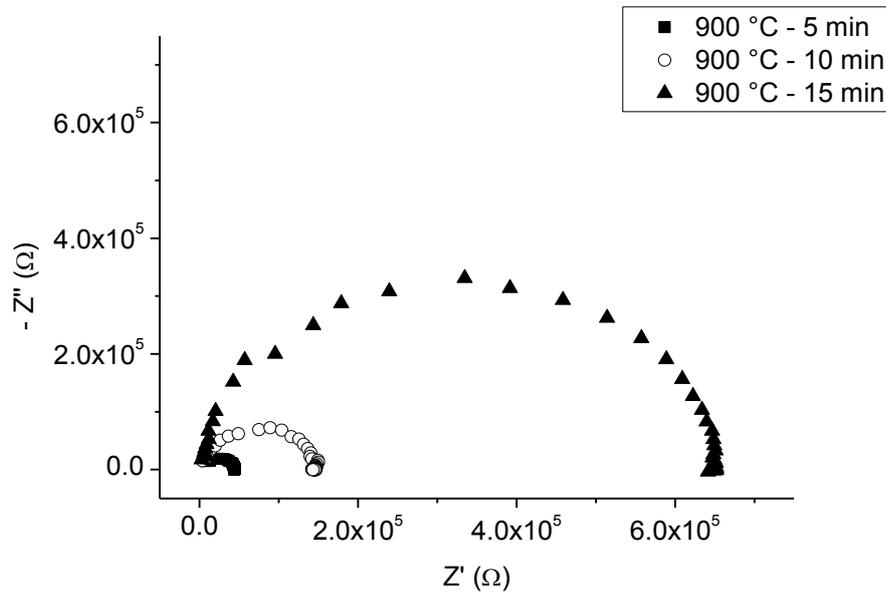


Fonte: o autor.

4.3.3. Medidas de espectroscopia de impedância

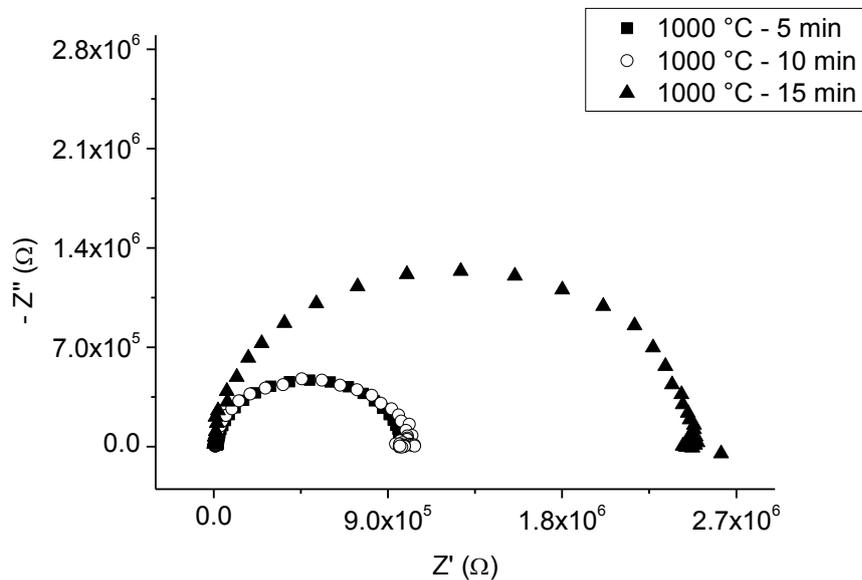
Para a realização das medidas de impedância dos filmes de SnO_2 modificados com ZnO e Nb_2O_5 , com deposição de Cr^{3+} na superfície do filme, obtidos neste trabalho, foi utilizado o Autolab numa faixa de frequência de 10Hz a 1MHz. As medidas foram feitas em temperatura ambiente, nos filmes sinterizados a 1000 °C/40 min e tratados a 900 °C e 1000 °C durante 5, 10 e 15 minutos, e os resultados estão apresentados nos gráficos de impedância (também conhecidos como diagrama de Nyquist) das Figuras 45 e 46. A espectroscopia de impedância consiste em submeter a amostra a uma tensão senoidal de frequência variável, sendo a corrente detectada fornecida como resposta. A análise dos gráficos obtidos pela espectroscopia de impedância oferece informações sobre a resistência do grão e do contorno de grão da amostra.

Figura 45 - Diagrama de Nyquist para os filmes sinterizados a 1000 °C/40 min e tratados a 900 °C, por diferentes tempos, após a deposição de Cr³⁺.



Fonte: o autor.

Figura 46 - Diagrama de Nyquist para os filmes sinterizados a 1000 °C/40 min tratados a 1000 °C, por diferentes tempos, após a deposição de Cr³⁺.



Fonte: o autor.

Com as análises das espectroscopias de impedância para os filmes é possível notar a presença de um semicírculo de alta frequência para cada amostra, apresentando alturas diferentes entre as amostras, sendo apenas uma constante de tempo, não sendo possível diferenciar as contribuições específicas do grão, do contorno de grão e do eletrodo na resistência total apresentada pelas amostras. Os números localizados nos gráficos representam a resistência do material, em ohms. A

partir do diâmetro do semicírculo do diagrama de Nyquist a resistividade intragranular ρ_{IG} ($\Omega \cdot \text{cm}$) dos filmes é calculada pela equação 18,⁽⁶⁸⁾ e na Tabela 6 estão os valores determinados.

$$\rho_{IG} = R(S/l) \quad (17)$$

sendo R a resistência (Ω) medida e igual ao diâmetro do semicírculo de alta frequência, S (cm^2) a área do eletrodo e l (cm) a espessura da amostra.

Tabela 8 - Valores calculados para a resistividade intragranular (ρ_{IG}) dos filmes com 1 camada de partículas depositadas obtidos com a utilização de ímãs nos eletrodos, sinterizados a 1000 °C/40 min e tratados termicamente a 900 °C para a difusão de Cr^{3+} .

Amostra	Tempo de Tratamento Térmico (min.)	Resistência ($\text{k}\Omega$)	Resistividade Intragranular ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}$)
Filme 1	5	44,0	19,8
Filme 2	10	149,5	67,3
Filme 3	15	651,4	293,1

Fonte: o autor.

Tabela 9 - Valores calculados para a resistividade intragranular (ρ_G) dos filmes com 1 camada de partículas depositadas obtidos com a utilização de ímãs nos eletrodos, sinterizados a 1000 °C/40 min e tratados termicamente a 1000 °C para a difusão de Cr^{3+} .

Amostra	Tempo de Tratamento Térmico (min.)	Resistência ($\text{k}\Omega$)	Resistividade Intragranular ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}$)
Filme 4	5	988,6	444,9
Filme 5	10	994,4	447,5
Filme 6	15	2622,2	1180,1

Fonte: o autor.

Com os resultados apresentados nas Tabelas 7 e 8 é possível perceber que a resistência total do material varia quando as amostras são tratadas nas diferentes condições propostas e que, com o aumento do tempo e temperatura de tratamento térmico há um aumento da resistência elétrica dos filmes varistores. O filme com menor tempo e temperatura de tratamento térmico apresentou uma resistência bem menor em relação aos demais filmes, enquanto que o Filme 6 apresentou resistência elevada, estando em concordância com os demais resultados obtidos. Na Tabela 9 estão apresentadas as principais características elétricas obtidas para o Filme 6, na qual é realizada uma comparação com características elétricas de outros varistores à base de SnO_2 disponíveis na literatura.

Tabela 10 - Comparação dos valores do coeficiente de não-linearidade (α), altura da barreira de potencial (ϕ_b), resistividade (ρ) e corrente de fuga (I_F) do Filme 6 com valores disponíveis na literatura para outros materiais varistores à base de SnO_2 .

Aditivos (% mol)	Método de Preparação	α	ϕ_b (eV)	ρ ($\Omega\cdot\text{cm}$)	I_F (A)
(1%)ZnO (0,05%)Nb ₂ O ₅ (obtido neste trabalho)	<ul style="list-style-type: none"> • Pó obtido pelo método Pechini, • Deposição de filme por eletroforese, • Sinterização em forno microondas a 100 °C/40 min, • Deposição de íons Cr³⁺ por eletroforese, • Tratamento térmico a 1000 °C/15 min 	11,4	0,61	8,5.10 ⁷	4,8.10 ⁻⁶
(1%)CoO (0,05%)Ta ₂ O ₅ (0,15%)Pr ₂ O ₃ ⁽⁷¹⁾	<ul style="list-style-type: none"> • Pó obtido por mistura de óxidos, • Conformação em pastilha, • Sinterização em forno tipo mufla a 1300 °C/2 h 	17	2,7	---	5,5.10 ⁻⁵
(1%)Ce ³⁺ ⁽⁷²⁾	<ul style="list-style-type: none"> • Suspensão coloidal/processo sol-gel, • Filmes de 10 camadas - método <i>dip-coating</i>, • Tratamento térmico em forno tipo mufla a 550 °C/1h 	---	0,60	1.10 ⁷	---
(0,75%)Co ₂ O ₃ (0,1%)Nb ₂ O (0,1%)Er ₂ O ₃ ⁽⁷³⁾	<ul style="list-style-type: none"> • Pó obtido por mistura de óxidos, • Conformação em pastilha, • Sinterização em forno tipo mufla a 1250 °C/1 h 	14	1,25	---	---
(0,74%)Co ₂ O ₃ (0,1%)Nb ₂ O ₅ (0,98%)Yb ₂ O ₃ ⁽⁷⁴⁾	<ul style="list-style-type: none"> • Pó obtido por de mistura de óxidos, • Conformação em pastilha, • Sinterização em forno tipo mufla a 1350 °C/1 h 	37	0,83	2,4.10 ⁸	---
(1%)ZnO (0,025%)Nb ₂ O ₅ (0,05%)Fe ₂ O ₃ ⁽⁷⁵⁾	<ul style="list-style-type: none"> • Pó obtido por de mistura de óxidos, • Conformação em pastilha, • Sinterização em forno tipo mufla a 1350 °C/2 h 	9	0,24	3,5.10 ⁶	---
(2%)CoO ⁽²⁾	<ul style="list-style-type: none"> • Pó obtido por mistura de óxidos, • Conformação em pastilha, • Sinterização em forno tipo mufla a 1896 °C/2 h 	14	0,5	10 ¹⁰	3.10 ⁻⁷
(1%)Co ₂ O- (0,5%)Ta ₂ O ₅ ⁽⁷⁶⁾	<ul style="list-style-type: none"> • Pó obtido por mistura de óxidos, • Conformação em pastilha, • Sinterização em forno tipo mufla a 1200 °C/24 h 	33	0,63	1,5.10 ⁷	---

Fonte: o autor.

Podemos observar a partir de artigos disponíveis na literatura (Tabela 9), que o SnO₂ é um material muito pesquisado recentemente, e há uma variedade de estudos para verificar a influência de diversos agentes modificadores nas propriedades elétricas da matriz cerâmica de SnO₂. O método de obtenção e o processo de sinterização do material também são estudados como parâmetros que podem influenciar as propriedades.

Os trabalhos^(2, 71-76) relacionados na Tabela 9, assim como vários outros, realizam estudos de cerâmicas varistoras preparadas pela mistura de óxidos, conformadas em pastilhas e submetidas à sinterização em forno convencional, processo este que pode formar fases segregadas no contorno de grão, além de requerer um maior tempo e temperatura de processamento. O Filme 6, para o qual se obteve melhores resultados ao fim do desenvolvimento deste trabalho, apresentou propriedades elétricas similares aos demais sistemas varistores a base de SnO₂ encontrados na literatura, demonstrando que a conformação em filmes pelo processo de deposição por eletroforese das partículas modificadas de SnO₂ obtidas pelo método Pechini e a sinterização através do uso do microondas, foi possível obter filmes com características varistoras, baixa voltagem de ruptura ($V_R < 80$ V), baixa corrente de fuga, controlar a resistividade dos filmes através da modificação da barreira de potencial causada pela difusão dos cátions Cr³⁺ depositados diretamente no contorno de grão a partir dos tratamentos térmicos utilizados.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Através do Método Pechini foi possível a obtenção de pó cerâmico do sistema composto por 98,95 %mol SnO₂, 1,0 %mol ZnO e 0,05 %mol Nb₂O₅. A partir das imagens de MEV_FEG observou-se a obtenção de partículas esféricas de tamanho uniforme após moagem e separação gravimétrica (tamanho médio de 13 nm), e a partir das análises de EDS é possível inferir que as partículas possuem composição homogênea, sem a formação de íons segregados. A modificação dos eletrodos da célula de deposição eletroforética com magnetos aumentou a taxa de deposição e permitiu a preparação de filmes com uma única camada e com espessura uniforme de 5 µm, através do uso das partículas mantidas em suspensão etélica.

O método de sinterização em forno microondas provou-se eficiente, uma vez que com o uso de 1000 °C/40 minutos foi possível atingir uma densificação razoável dos filmes sem grande crescimento do tamanho de grãos e baixa volatilização do estanho.

Vários artigos na literatura relatam a sinterização de SnO₂ a temperaturas maiores que 1200 °C com patamares elevados (maiores que 1 hora), com o uso do microondas foi possível diminuir os parâmetros tempo e temperatura (1000 °C durante 40 minutos) em relação à sinterização do material em forno convencional, o que reflete na diminuição dos gastos durante o processamento de varistores. Após deposição de Cr³⁺ na superfície do filme, observada a partir das análises de EDS, a utilização de tratamento térmico em forno microondas promoveu a difusão dos cátions para o contorno de grão.

A caracterização elétrica tensão vs corrente apresentou curvas ôhmicas para o filme sem modificação com íons Cr³⁺ ($\alpha = 1,7$), enquanto que curvas não-ôhmicas foram observadas para os filmes modificados com íons Cr³⁺ e tratados termicamente a 900 °C ($4 < \alpha < 7,5$) e para os filmes modificados com íons Cr³⁺ e tratados termicamente a 1000 °C ($9,5 < \alpha < 11,5$); os filmes apresentaram $V_R < 80$ V e uma baixa corrente de fuga ($10^{-4} < I_F < 10^{-7}$). O crescente valor do coeficiente de não linearidade está relacionado com o aumento da temperatura de tratamento térmico para difusão de cromo, que modifica a barreira de potencial e aumenta resistência à passagem de corrente pelo material.

A modificação da barreira de potencial foi confirmada através da caracterização por tensão vs corrente em função da temperatura. Após tratamento

dos dados obtidos ficou evidenciado que com o aumento da difusão de Cr^{3+} pelo tratamento térmico há aumento dos parâmetros da barreira de potencial (Filme 0 com $\phi_b = 0,34$ eV e $\omega/\omega_{(\text{máx})} = 0,97$; Filme 6 com $\phi_b = 0,61$ eV e $\omega/\omega_{(\text{máx})} = 0,27$) devido à presença de maior concentração de estados doadores de elétrons na região do contorno do grão, ocasionando aumento da resistividade de $6,5 \cdot 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ (Filme 0) para até $8,6 \cdot 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ (Filme 6).

Os filmes obtidos e caracterizados neste trabalho tiveram as suas propriedades varistoras melhoradas através da modificação da barreira de potencial pela da difusão de cátions Cr^{3+} promovida pela utilização de tratamento térmico via forno microondas, e com os resultados apresentados possuem potencial uso como varistor de baixa tensão para serem aplicados em aparelhos eletrônicos e eletrodomésticos.

6. SUGESTOES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar condições para melhorar a densificação do material:
 - Modificar a força do campo elétrico e/ou magnético usado na deposição das partículas por eletroforese;
 - Mudança do agente densificante para CoO ;
 - Novos parâmetros de sinterização no forno microondas;
 - Inserção de prensagem isostática dos filmes;
- Determinar a energia de ativação do processo, tensão por barreira, e a variação das propriedades elétricas em função da temperatura;
- Verificar a ação de outros cátions na modificação das propriedades varistoras (coeficiente de não-linearidade, voltagem de ruptura, corrente de fuga) e nas propriedades de contorno de grão (resistividade, formação da barreira de potencial);
- Estudar a multifuncionalidade do material.

REFERÊNCIAS

- 1 DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. **Estanho**. 2012. Disponível em: <https://sistemas.dnrm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=8983>. Acesso em: 25 out. 2013.
- 2 LEITE, D. R.; CILENSE, M.; ORLANDI, M. O.; BUENO, P. R.; LONGO, E.; VARELA, J. A. The effect of TiO₂ on the microstructural and electrical properties of low voltage varistor based on (Sn,Ti)O₂ ceramics. **Physica of Status Solidi A: Applications and Materials Science**, v. 207, n. 2, p. 457-461, Feb. 2010.
- 3 SU, Y.; SUN, L.; YANG, Z.; FAN, K. Progress in research of low voltage varistor. **Dianzi Yuanjian Yu Cailiao**, v. 29, n. 6, p. 74-78, 2010.
- 4 JI, Z.; ZHOU, L.; MAO, Q. Study on deposition of TiO₂ thin films and its varistor characteristics. **Bandaoti Jishu**, v. 35, n. 10, p. 973-975, 2010.
- 5 LU, H.; WANG, Y.; LIN, X. Structures varistor properties, and electrical stability of ZnO thin films. **Materials Letters**, v. 63, n. 27 p. 2321-2323, Nov. 2009.
- 6 PIANARO, S. A.; BUENO, P. R.; LONGO, E.; VARELA, J. A. A new SnO₂-based varistor system. **Journal of Materials Science Letters**, v. 14, p. 692-694, May 1995.
- 7 PERAZOLLI, L.; FOSCHINI, C. R.; GIRALDI, T. R.; BISCARO, R. S.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Improved densification of SnO₂ by doping with ZnO. **Sintering Science and Technology**, v. 13, p. 117-122, 2000.
- 8 LEITE, D. R.; LAS, W. C.; ZAGHETE, M. A.; CILENSE, M.; VARELA, J. A. The effect of Cr concentration and preparation method on the microstructure and electrical characterization of SnO₂-based ceramics. **Materials Research**, v. 6, n. 4, p. 457-461, Dec. 2003.
- 9 GASPAROTTO, G.; PERAZOLLI, L.; JACOMACI, N.; RUIZ, M.; ZAGHETE, M. A.; FOSCHINI, C. R.; AGUIAR, E. C.; VARELA, J. A. SnO₂ Dense ceramic microwave sintered with low resistivity. **Materials Sciences and Applications**, v. 3, n. 5, p. 272-280, May 2012.
- 10 CLARKE, D. R. Varistor ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 82, n. 3, p. 485-502, Mar. 1999.
- 11 METZ, R.; KOUMEIR, D.; MOREL, J.; PANSIOT, J. Electrical barriers formation at the grains boundaries of Co-doped SnO₂ varistor ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, n. 4, p. 829-835, 2008.
- 12 AGUILAR-MARTÍNEZ, J. A.; HERNÁNDEZ, M. B.; PECH-CANUL, M. I.; GLOT, A. B.; CASTILLO-TORRES, J. A comparative study between the mixed-oxide and high energy milling planetary method on electrical and microstructural properties for a SnO₂-based ceramic system. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 209, n. 1, p. 318-323, Jan. 2009.

- 13 MALAGÙ, C.; CAROTTA, M. C.; GIBERTI, A.; GUIDI, V.; MARTINELLI, G.; PONCE, M. A.; CASTRO, M. S.; ALDAO, C. M. Two mechanisms of conduction in polycrystalline SnO₂. **Sensors and Actuators B**, v. 136, n. 1, p. 230-234, Feb. 2009.
- 14 MOURA FILHO, F.; SIMÕES, A. Z.; RIES, A.; SILVA, I. P.; PERAZOLLI, L.; LONGO, E.; VARELA J. A. Influence of Ta₂O₅ on the electrical properties of ZnO- and CoO-doped SnO₂ varistors. **Ceramics International**, v. 30, n. 8, p. 2277-2281, 2004.
- 15 PIANARO, S. A.; BUENO, P. R.; OLIVI, P.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Electrical properties of the SnO₂-based varistor. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 9, n. 2, p. 159-165, Mar. 1998.
- 16 FURTADO, J. G. M. **Correlações entre fenômenos de grão e de contornos de grão e o desempenho de cerâmicas varistoras**. 2005. 225 f. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Coppe Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.
- 17 GOOGLE IMAGES. **Varistor**. Disponível em: <https://www.google.com.br/search?q=varistor&client=firefox-a&hs=mxP&rls=org.mozilla:pt-BR:official&source=Inms&tbm=isch&sa=X&ei=v993UujGF4K2rQGujlHwBA&ved=0CAkQ_AUoAQ&biw=665&bih=579#imgdii=_>. Acesso em: 25 out. 2013
- 18 MATSUOKA, M. Nonohmic properties of zinc-oxide ceramics. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 10, n. 6, p. 736-746, June 1971.
- 19 BARTKOWIAK, M.; COMBER, M. G.; MAHAN, G. D. Energy handling capability of ZnO varistors. **Journal of Applied Physics**, v. 79, n. 11, p. 8629-8633, Mar. 1996.
- 20 JARZEBSKI, Z. M.; MARTON, J. P. Physical properties of SnO₂ materials I: preparation and defect structure. **Journal of Electrochemical Society**, v. 123, n. 7, p. 199C-205C, July 1976.
- 21 JARZEBSKI, Z. M.; MARTON, J. P. Physical properties of SnO₂ materials II: electrical properties. **Journal of Electrochemical Society**, v. 123, n. 9, p. 299C-309C, Sept. 1976.
- 22 WEBELEMENTS. **WebElements**: the periodic table on the web. Disponível em: <<http://www.webelements.com/>>. Acesso em: 25 out. 2013.
- 23 GOOGLE IMAGENS. **Semicondutores tipo n e tipo p**. Disponível em: <https://www.google.com.br/search?q=semicondutores+tipo+p+e+tipo+n&client=firefox-a&hs=pF7&rls=org.mozilla:pt-BR:official&source=Inms&tbm=isch&sa=X&ei=yGI6UuPdK8TakQeSy4DoCw&ved=0CAkQ_AUoAQ&biw=1366&bih=596#imgdii=_>. Acesso em: 25 out. 2013.

- 24 BUCHANAN, R. C. **Ceramic materials for electronic**: processing, properties and applications. 2nd ed. New York: Marcel Dekker, 1991. 532 p.
- 25 BACELAR, W. K.; BUENO, P. R.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; VARELA, J. A. How Cr_2O_3 influences the microstructure and nonohmic features of the $\text{SnO}_2(\text{Co}_x, \text{Mn}_{1-x})\text{O}$ -based varistor system. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 26, n. 7, p. 1221-1229, 2006.
- 26 BUENO, P. R.; OLIVEIRA, M. M.; SANTOS, M. R. C.; LONGO, E.; TEBCHERANI, S. M.; VARELA, J. A. Varistores à base de SnO_2 : estado da arte e perspectivas. **Cerâmica**, v. 46, n. 299, p. 124-130, set. 2000.
- 27 BRANKOVIC, G.; BRANKOVIC, Z.; BAVOLOS, M. R.; CILENSE, M.; VARELA, J. A. Influence of the common varistor dopants (CoO , Cr_2O_3 and Nb_2O_5) on the structural properties of SnO_2 ceramics. **Materials Characterization**, v. 52, n. 4/5, p. 243-241, July 2004.
- 28 WANG, C. M.; WANG, J. F.; ZHAO, Y.; SU, W. B. Effects of copper oxide on the microstructural morphology and electrical properties of tin oxide-based varistor ceramics. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 39, n. 8, p. 1684-1689, Apr. 2006.
- 29 GAPONOV, A. V.; GLOT, A. B. Electrical properties of SnO_2 based varistor ceramics with CuO addition. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 21, n. 4, p. 331-337, Apr. 2010.
- 30 MAZALI, I. O.; LAS, W. C.; CILENSE, M. The effect of preparation method and Sb content on SnO_2 - CuO sintering. **Journal of Materials Science**, v. 38, n. 15, p. 3325-3330, Aug. 2003.
- 31 GAPONOV, A. V.; GLOT, A. B.; IVON, A. I.; CHACK, A. M.; JIMENES-SANTANA, G. Varistor and humidity-sensitive properties of SnO_2 - Co_3O_4 - Nb_2O_5 - Cr_2O_3 ceramics with V_2O_5 addition. **Materials Science and Engineering B**, v. 149, n. 1/3, p. 76-84, Dec. 2007.
- 32 MENENGOTTO, G. F.; PIANARO, S. A.; ZARA, A. J.; ANTUNES, S. R.; ANTUNES, A. C. Varistor behavior of the system SnO_2 . CoO . Ta_2O_5 . Cr_2O_3 . **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 13, n. 5, p. 253-256, May 2002.
- 33 WANG, W. X.; WANG, J. F.; CHEN, H. C.; SU, W. B.; ZANG, G. Z. Effects of Cr_2O_3 on the properties of (Co, Nb)-doped SnO_2 varistors. **Materials Science and Engineering B**, v. 9, n. 1/3, p. 470-474, May 2003.
- 34 QI, P.; WANG, J. F.; SU, W. B.; CHEGN, H. C.; ZANG, G. Z.; WANG, C. M.; MING, B. Q. (Yb,Co,Nb)-doped SnO_2 varistors ceramics. **Materials Science and Engineering B**, v. 119, n. 1, p. 94-98, May 2005.
- 35 WANG, W. X.; WANG, J. F.; CHEN, H. C.; SU, W. B.; JIANG, B.; ZANG, G. Z.; WANG, C. M.; QI, P. Varistor properties of Sc_2O_3 -doped Sn.Co.Nb ceramics. **Ceramics International**, v. 31, n. 2, p. 287-291, 2005.

- 36 SUNG, Y. C.; IL, D. K.; SUK, J. L. K. Strong nonlinear current-voltage behavior in perovskite-derivative calcium copper titanate. **Nature Materials**, v. 3, n. 11, p. 774-778, Nov. 2004.
- 37 GUPTA, T. K. Application of zinc oxide varistors. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 73, n. 7, p.1817-1840, July 1990.
- 38 MOULSON, A.; HERBERT, J. M. **Electroceramics: materials, properties and applications**. London: Chapman & Hall, 1995. 464 p.
- 39 HE, J.; PENG, Z.; FU, Z.; WANG, Z.; FU, X. Effect of ZnO doping on microstructural and electrical properties of SnO₂-Ta₂O₅ based varistor. **Journal of Alloys Compounds**, v. 528, p. 79-83, July 2012.
- 40 FENG, H.; PENG, Z.; FU, X.; FU, Z.; WANG, C.; QUI, L.; MIAO, H. Effect of SnO₂ doping on microstructural and electrical properties of ZnO-Pr₆O₁₁ based varistor ceramics. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 25, p. 7175-7180, June 2011.
- 41 JIANG, S. P.; LOVE, J. G.; BADWAL, S. P. S. Electrochemical techniques in studies of solid ionic conductors. **Key Engineering Materials**, v. 125/126, p. 81-132, 1997.
- 42 KIRKPATRICK, K. S.; MASON, T. O.; BALACHANDRAN, U.; POEPEL, R. B. Impedance spectroscopy study of sintering in Bi-doped ZnO. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 77, n. 6, p. 1493-1498, June 1994.
- 43 BUENO, P. R.; PIANARO, S. A.; PEREIRA, E. C.; BULHÕES, L. O. S.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Investigation of the electrical properties of SnO₂ varistor system using impedance spectroscopy. **Journal of Applied Physics**, v. 84, n. 7, p. 3700-3705, Oct. 1998.
- 44 LI, C. P.; WANG, J. F.; CU, W. B.; CHEN, H. C.; WANG, W. X.; ZHUANG, D. X.; XU, L. Nonlinear electrical properties of cobalt doped SnO₂.Ni₂O₃.Nb₂O₅ varistors. **European Physical Journal: Applied Physics**, v. 16, n. 1, p. 3-9, Oct. 1997.
- 45 ORLANDI, M. O.; BUENO, P. R.; LEITE, E. R.; LONGO, E. Non-Ohmic behavior of SnO₂.MnO₂-based ceramics. **Materials Research**, v. 6, n. 2, p. 279-283, June 2003.
- 46 SPRAGUE ELECTRIC Co. (USA). M. P. Pechini. **Method of preparing lead and alkaline titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor**. U.S. Patent n. 3330697, 26 Aug. 1963, 11 July 1967.
- 47 TANG, F. Q.; UCHIKOSHI, T.; SAKKA, Y. Electrophoretic deposition behavior of aqueous nanosized zinc oxide suspensions. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 85, n. 9, p. 2161-2165, Sept. 2002.

48 STOJANOVIC, B. D.; MITIC, V.; PEJOVIC, V.; VIJATOVIC, M. M.; ZAGHETE, M. A. Screen printed PLZT thick films prepared from nanopowders. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, n. 13/15, p. 4359-4362, Apr. 2007.

49 LISBOA FILHO, P. N.; ZENATTI, A.; CASALI, G. M.; PASKOCIMAS, C. A.; ORTIZ, W. A.; LEITE, E. R.; LONGO, E. Magnetic behavior at low temperatures of Ti oxide polycrystalline samples. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 24, n. 3, p. 241-245, July 2002.

50 CORNI, I.; RYAN, M. P.; BOCCACCINI, A. R. Electrophoretic deposition: from traditional ceramics to nanotechnology. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, n. 7, p. 1353-1367, Jan. 2008.

51 BERSA, L.; LIU, M. A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD). **Progress in Materials Science**, v. 52, n. 1, p. 1-61, Jan. 2007.

52 SARKAR, P.; NICHOLSON, P. S. Electrophoretic deposition (EPD): mechanism, kinetics and application to ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 79, n. 8, p. 1987-2002, Aug. 1996.

53 BOCCACCINI, A. R.; ROETHER, J. A.; THOMAS, B. J. C.; CHAVES, M. S. P. E.; SHAFFER, E. S.; MINAY, E. J. The electrophoretic deposition of inorganic nanoscaled materials. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 114, n. 1325, p. 1-14, Jan. 2006.

54 BOCCACCINI, A. R.; CHO, J.; ROETHER, J. A.; THOMAS, B. J. C.; MINAY, E. J.; SHAFFER, M. S. P. Electrophoretic deposition of carbon nanotubes. **Carbon**, v. 44, n. 15, p. 3149-3160, Dec. 2006.

55 CAPRONI, E.; MUCCILLO, R. Application of the electrophoretic deposition technique for obtaining yttria-stabilized zirconia tubes. **Cerâmica**, v. 58, n. 345, p. 131-136, mar. 2012.

56 ZHITOMIRSKY, I.; PETRIC, A. The electrodeposition of ceramic and organoceramic films for fuel cells. **Journal of the Minerals, Metals and Materials Society**, v. 53, n. 9, p. 48-50, Sept. 2001.

57 MATHEUS, T.; RABU, N.; SELLAR J. R.; MUDDLE, B. C. Fabrication of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-(x+y)/2}$ thin films by electrophoretic deposition and its conductivity measurements. **Solid State Ionics**, v. 128, n. 1/4, p. 111-115, Feb. 2000.

58 WILL, J.; HRUSHKA, M. K. M.; GUBBLER, L.; GAUCKLER, L. J. Electrophoretic deposition of zirconia and porous anodic substrates. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 84, n. 2, p. 328-332, Feb. 2001.

59 VAN DER BIEST, O. O.; VANDEPERRE, L. J. Electrophoretic deposition of Materials. **Annual Review of Materials Science**, v. 29, p. 327-352, Aug. 1999.

60 HARBACH, F.; NIENBURG, H. Homogeneous functional ceramic components through electrophoretic deposition from stable colloidal suspensions ~I. Basic concepts and application to zirconia. **Journal of the European Ceramic Society**, v.18, n. 6, p. 675-683, 1998.

61 HARBACH, F.; NIENBURG, H. Homogeneous functional ceramic components through electrophoretic deposition from stable colloidal suspensions ~II. Beta-alumina and concepts for industrial production. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 18, n. 6, p. 685-692, 1998.

62 REED, J. S. **Principles of ceramic processing**. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 1995. 658 p.

63 PEREIRA, G. J.; GOUVÊA, D. Densificação rápida de cerâmicas de SnO₂. **Cerâmica**, v. 49, n. 310, p. 116-119, jun. 2003.

64 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 SnO₂ varistor. **Materials Letters**, v. 60, n. 12, p. 1554-1557, June 2006.

65 VARELA, J. A.; LONGO, E. Princípios de sinterização em estado sólido - Parte 1: modelos teóricos. **Cerâmica**, v. 30, n. 172, p. 95-102, abr. 1984.

66 MENEZES, R. R.; SOUTO, P. M.; KIMINAMI, G. A. Sinterização de cerâmicas em microondas. Parte I: aspectos fundamentais. **Cerâmica**, v. 53, n. 325, p.1-10, mar. 2007.

67 SANTOS, M. R. C.; SOUSA, V. C.; OLIVEIRAS, M. M.; BUENO, P. R.; BACELAR, W. K.; ORLANDI, M. O.; BARRADO, C. M.; GOMES, J. W.; LONGO, E.; LEIRE, E. R.; VARELA, J. A. Cerâmicas eletrônicas à base de SnO₂ e TiO₂. **Cerâmica**, v. 47, n. 303, p. 136-143, set. 2001.

68 TADOKORO, S. K.; MUCCILLO, E. N. S. Zircônia tetragonal policristalina. Parte II: microestrutura e resistividade elétrica. **Cerâmica**, v. 47, n. 302, p. 100-108, jun. 2001.

69 WENDLANDT, W. W. N. **Thermal analysis**. 3rd ed. Houston: John Wiley & Sons, 1996. 814 p.

70 SMITH, W. F. **Princípios de ciência e engenharia dos materiais**. 3. ed. Lisboa: Mc-Graw-Hill, 1998. 892 p.

71 SIMOES, L. G. P.; ORLANDI, M. O.; ARAUJO, A. L.; BOMIO, M. R. D.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Efeito do Pr₂O₃ nas propriedades elétricas de varistores à base de SnO₂. **Cerâmica**, v. 49, n. 312, p. 232-236, jun. 2003.

72 SCALVI, L. V. A.; PINEIZ, T. F.; PINHEIRO, M. A. L.; SAEKI, M. J.; BRIOIS, V. Resistividade do filme depositado via sol-gel e estado de oxidação do dopante Ce na matriz SnO₂. **Cerâmica**, v. 57, n. 343, p. 225-230, set. 2011.

73 QI, P.; WANG, J.; SU, W.; CHEN, H.; ZANG, G.; WANG, C.; MING, B. (Er, Co, Nb)-doped SnO₂ varistors ceramics. **Materials Chemistry and Physics**, v. 92, n. 2/3, p. 578-584, Aug. 2005.

74 QI, P.; WANG, J.; SU, W.; CHEN, H.; ZANG, G.; WANG, C.; MING, B. (Yb, Co, Nb)-doped SnO₂ varistors ceramics. **Materials Science and Engineering B**, v. 119, n. 1, p. 94-98, May 2005.

75 PARRA, R.; VARELA, J. A.; ALDAO, C. M.; CASTRO, M. S. Electrical and microstructural properties of (Zn, Nb, Fe)-doped SnO₂ varistor systems. **Ceramics International**, v. 31, n. 5, p. 737-742, 2005.

76 DHAGE, S. R.; RAVI, V.; YANG, O. B. Varistor property of SnO₂.CoO.Ta₂O₅ ceramic modified by barium and strontium. **Journal of Alloys Compounds**, v. 466, n. 1/2, p. 483-487, Oct. 2008.